

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Matej ŠPEHAR

**VPLIV UV-SEVANJA NA DEGRADACIJO
MIKROPLASTIKE IZ POLIETILENSKIH IN
BIORAZGRADLJIVIH KOMERCIALNIH VREČK**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**VPLIV UV-SEVANJA NA DEGRADACIJO
MIKROPLASTIKE IZ POLIETILENSKIH IN
BIORAZGRADLJIVIH KOMERCIALNIH VREČK**

Diplomsko delo

Študent:	Matej ŠPEHAR
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentorica:	izr. prof. dr. Andrijana SEVER ŠKAPIN

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisani Matej Špehar izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Najprej se zahvaljujem mentorici izr. prof. dr. Andrijani Sever Škapin za podporo, pomoč in strokovnost, ki so bili ključnega pomena za uspešen zaključek diplomskega dela. Zahvaljujem se tudi doc. dr. Branki Mušič za pomoč pri snemanju in interpretaciji FTIR-spektrov. Hvaležen sem Ani Nagode, doc. dr. Tini Skalar in izr. prof. dr. Gabrieli Kalčikovi za pomoč pri določevanju porazdelitve velikosti delcev. Posebna zahvala gre moji družini, predvsem moji mami, ki je vedno verjela vame in me spodbujala, da sem vztrajal in dosegel svoje cilje. Prav tako se zahvaljujem vsem drugim, ki so mi stali ob strani skozi celoten študij.

POVZETEK

Vpliv UV-sevanja na degradacijo mikroplastike iz polietilenskih in biorazgradljivih komercialnih vrečk

V diplomskem delu smo raziskovali vpliv UV-sevanja na degradacijo mikroplastike iz polietilenskih in biorazgradljivih komercialnih vrečk. Najprej smo izvedli postopek priprave mikroplastičnih delcev, in sicer z dvema različnima načinoma mletja. Določili smo vpliv načina mletja na porazdelitev velikosti mikrodelsev plastike. Delce smo nato izpostavili UV-sevanju. Pred izpostavitvijo sevanju in po njem smo z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR) ugotovili, da se kemijska sestava vseh tipov vrečk v enomesečnem obdobju izpostavitve UV-sevanju ni bistveno spremenila. Izvedli smo tudi analizo porazdelitve velikosti delcev po UV-staranju. Ugotovili smo, da z različnima načinoma mletja pridobimo različne velikosti delcev ter da izpostavitve UV-sevanju vpliva na zmanjšanje delcev, pridobljenih z obema načinoma mletja v primerjavi z nestaranimi vzorci.

Ključne besede:

Mikroplastika, izpostavitve UV-sevanju, mletje, FTIR, porazdelitev velikosti delcev.

SUMMARY

Effect of UV radiation on the degradation of microplastics from polyethylene and biodegradable commercial bags

In this diploma thesis we investigated the effect of UV radiation on the degradation of microplastics from polyethylene and biodegradable commercial bags. Firstly, a microplastic particle preparation process was carried out using two different grinding methods. The influence of the grinding method on the size distribution of the microplastic particles was determined. The particles were then exposed to UV-irradiation. Before and after the exposure, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) showed that the chemical composition of all types of bags did not change significantly over the one-month UV exposure period. An analysis of the particle size distribution after UV irradiation was also performed. We found that different particle sizes are obtained with the different grinding methods and that exposure to UV-radiation has an effect on the reduction of particles obtained with both grinding methods compared to unaged samples.

Keywords:

Microplastics, exposure to UV-radiation, grinding, FTIR, particle size distribution.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja in namen diplomskega dela	1
1.2	Cilji	2
1.3	Omejitve	2
1.4	Hipoteze	2
1.5	Metode dela	2
2	TEORETIČNI DEL	4
2.1	Mikroplastika	4
2.1.1	Viri in uporaba mikroplastike	4
2.1.2	Vpliv mikroplastike na ljudi in živali	5
2.2	Polietilen	6
2.3	Polibutilen adipat tereftalat	8
2.4	Škrob	9
2.5	Vrečke za enkratno uporabo	10
2.6	Degradacija polimerov	10
2.6.1	Fotodegradacija	11
3	EKSPERIMENTALNI DEL	12
3.1	Uporabljeni materiali	12
3.2	Priprava vzorcev z mletjem	12
3.3	Pospešeno UV-staranje	16
3.4	Karakterizacija vzorcev	17
3.4.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	17
3.4.2	Porazdelitev velikosti delcev	18
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	20
4.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	20
4.2	Porazdelitev velikosti delcev	23
5	SKLEP	30
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	31
	SEZNAM SLIK	34
	SEZNAM TABEL	35
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	36
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	37
	PRILOGE	38
	Priloga 1: FTIR-vzorci	38

1 UVOD

1.1 Opis področja in namen diplomskega dela

Široka uporaba plastičnih izdelkov je povzročila nastajanje ogromnih količin plastičnih odpadkov. Večina le-teh konča na odlagališčih in v naravnem okolju ali pa se jih sežiga. Le majhne količine teh odpadkov se trenutno reciklira, kar je zelo skrb vzbujajoče. V Evropi je bilo leta 2022 v recikliranje poslanih 37,8 % odpadne plastike [1]. Med letoma 1950 in 2015 je bilo na svetu proizvedenih 6300 milijonov ton plastičnih odpadkov, predvideva pa se, da se bo količina tovrstnih odpadkov v prihodnosti še povečevala [2]. Zaradi trajnosti plastičnih materialov in nepravilnega odlaganja odpadkov se v sodobni družbi plastika še naprej nenadzorovano kopiči v okolju. Plastika se v okolju postopoma razgrajuje na majhne delce, fragmente in vlakna, imenovana mikroplastika (<5 mm) in nanoplastika (<1 µm). Ocenjuje se, da na površini oceana plava od 93 do 236 tisoč ton mikroplastike [1 – 4].

Zaradi vrhunskih lastnosti, kot so nizka cena, majhna teža in vzdržljivost uporaba plastike hitro narašča v kmetijstvu, industriji, embalaži, elektronskih napravah, gradbeništvu itd. Eno izmed največjih okoljskih vprašanj pa je postalo onesnaževanje okolja s plastiko za enkratno uporabo. Očitno je, da je taka plastika poceni in da je dostopna skorajda povsod po svetu. Proizvaja in uporablja se jo masovno, predvsem kot embalažo in potrošni material, kot so npr. nakupovalne vrečke. V velikem številu držav so plastične vrečke za enkratno uporabo glavni vir odpadkov, ki povzročajo onesnaževanje okolja [2, 3, 5].

Zamenjava običajnih polimerov z biorazgradljivo plastiko na splošno velja za trajnostno alternativo za zmanjšanje kopičenja plastičnih odpadkov v okolju. Biorazgradljiva plastika ima trenutno le majhen tržni delež v celotni proizvodnji plastike (manj kot 1 %), vendar se pričakuje, da se bo njena proizvodnja še povečala. Po podatkih Evropske fundacije za bioplastiko so biorazgradljivi materiali tisti, „ki so podvrženi procesu biorazgradnje, ki je mikrobna pretvorba vseh njihovih organskih sestavin v ogljikov dioksid, novo mikrobno biomaso in mineralne soli“. Vendar izraz biorazgradljiv običajno velja le za idealne razmere, ki se običajno dosežejo v optimalnih pogojih kompostiranja. V realnih okoljskih razmerah ti materiali potrebujejo veliko več časa, da se popolnoma razgradijo, v procesu razgradnje pa nastajajo tudi velike količine mikroplastike [6, 7].

Zaradi navedenih dejstev, da plastične vrečke za enkratno uporabo in na splošno mikroplastika močno obremenjujejo okolje, smo se odločili, da v okviru diplomske naloge raziščemo vpliv UV-sevanja na degradacijo različnih vrst zmletih plastičnih vrečk (biorazgradljive in klasične polietilenske). Z namenom, da se približamo razmeram v naravi, smo vrečke zmleli do mikrodolcev.

1.2 Cilji

Cilji diplomskega dela so:

- priprava mikroplastike z različnima načinoma mletja, da pridobimo delce različnih oblik in velikosti,
- izpostavitve pripravljenih delcev UV-svetlobi,
- analiza FTIR-spektrov mikroplastičnih delcev pred izpostavitvijo UV-sevanju in po njem z namenom določitve kemijskih sprememb,
- analiza porazdelitve velikosti delcev pred izpostavitvijo UV-sevanju za primerjavo dveh različnih načinov mletja ter kasnejšo ponovno analizo po izpostavitvi UV-sevanju za ugotovitev vpliva UV-sevanja na velikost mikroplastičnih delcev.

1.3 Omejitve

Omejitev, ki nas najbolj skrbi, je, da vzorcev ne bomo dovolj dolgo izpostavili UV-sevanju, da bi prišlo do opazne degradacije.

1.4 Hipoteze

Hipoteza 1: Z uporabo različnih načinov mletja pridobimo različne porazdelitve velikosti delcev.

Hipoteza 2: Velikost delcev se spremeni po izpostavitvi UV-sevanju, delci bodo postali manjši zaradi razpada.

Hipoteza 3: Izpostavitve UV-sevanju bo povzročila kemijske spremembe mikroplastičnih delcev, kar bo razvidno na FTIR-spektrih.

1.5 Metode dela

Med pripravo diplomskega dela smo:

- prebirali literaturo na temo mikroplastike, fotodegradacije le-te, biorazgradljivih polimerov ter karakterizacijskih metod,
- pripravili mikroplastične delce iz različnih vrst plastičnih vrečk za enkratno uporabo (polietilenskih in dveh biorazgradljivih),
- ovrednotili dobljene rezultate.

Mikroplastiko smo iz treh različnih vrečk mleli na dva različna načina, in sicer prvi način mletja smo izvedli na Zavodu za gradbeništvo Slovenije (ZAG) ter drugi način mletja na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani (UL-FKKT).

Po zaključenem mletju smo na izbranih vzorcih mikroplastike izvedli FTIR-analizo s spektrometrom Perkin Elmer, Spectrum Two. Nato smo na UL-FKKT z aparaturo Microtrac izvedli analizo porazdelitve velikosti delcev pred UV-staranjem na vzorcih, pripravljenih z mletjem z obema načinoma mletja.

Po analizi porazdelitve velikosti delcev smo vzorce, ki smo jih zmleli na ZAG-u, nasuli v petrijevke in jih 30 dni izpostavili UV-sevanju v Q-SUN komori.

Po zaključenem UV-staranju smo na UL-FKKT ponovno izvedli analizo porazdelitve velikosti delcev vseh vzorcev. Na ZAG-u pa smo UV-obsevane vzorce ponovno analizirali s FTIR-spektroskopijo.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Mikroplastika

Najpogostejše uporabljene vrste plastičnih mas, ki predstavljajo približno 90 % celotne svetovne proizvodnje, so polietilen visoke gostote (HDPE), polietilen nizke gostote (LDPE), polipropilen, polivinilklorid, poliuretan, polietilen tereftalat in polistiren. Zaradi nenadzorovanega izpusta in neustreznega recikliranja se plastični odpadki hitro kopičijo v okolju, pri čemer vplivajo na številne vodne in kopenske ekosisteme [8].

Izraz mikroplastika je bil uveden leta 2004 in se uporablja za opis manjših plastičnih delcev [9].

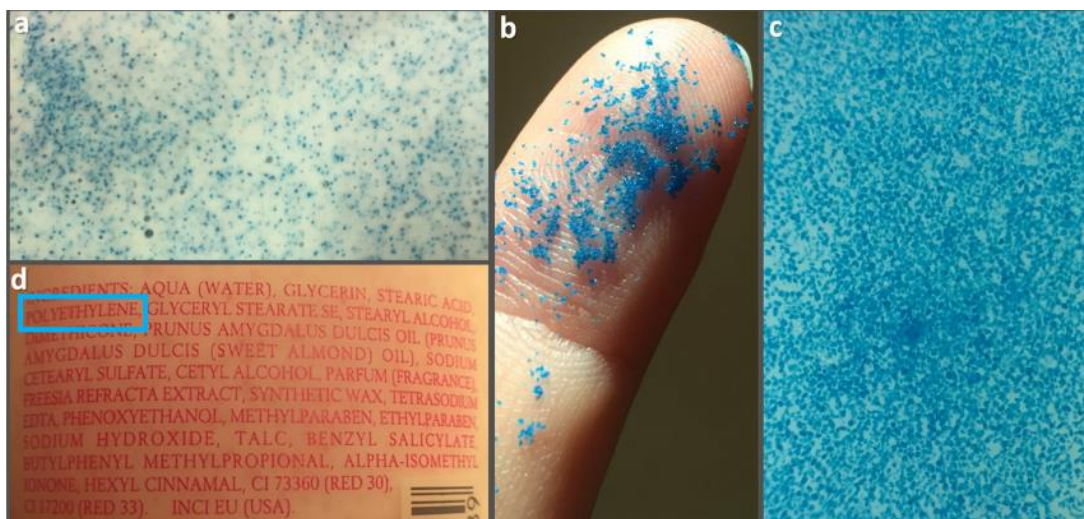
Mikroplastika, ki jo najdemo v okolju, je heterogena skupina plastičnih delcev, ki se razlikuje po viru, velikosti, gostoti, obliki in kemijski sestavi [8].

"Mikroplastika so vsi trdni delci polimerov ali polimerna matrica, ki so pravilne ali nepravilne oblike in velikosti od 1 μm do 5 mm, bodisi primarnega ali sekundarnega proizvodnega izvora, ki so netopne v vodi" [9].

2.1.1 Viri in uporaba mikroplastike

Na svetovni ravni je sedem ključnih virov mikroplastike, kot so mestna zapašenost (ob čiščenju infrastrukture – premazi na hišah), premazi za plovila (antikorozijski premazi in premazi proti obraščanju), izdelki za osebno nego (mikrokroglice za izpolnjevanje želenih potreb v kozmetičnih izdelkih), plastične granule (premera od 2 mm do 5 mm, ki se uporabljajo za proizvodnjo različnih plastičnih izdelkov, kot so igrače, platenke, nosilne vreče), cestne oznake (uporaba termoplastičnih barv za ločilne črte, prehode za pešce in ostale označbe na cestah), sintetična oblačila (pranje sintetičnih oblačil v pralnih strojih) in avtomobilske pnevmatike (med vožnjo prihaja do erozije pnevmatik) [10].

Plastični delci mikroskopske velikosti, ki so neposredno proizvedeni, se imenujejo primarna mikroplastika, predstavljajo jo delčki v velikosti od 1 mm do 5 mm. Uporabljajo se predvsem v kozmetični industriji, in sicer za proizvodnjo mil, šamponov, zobnih past. V preteklosti se je na primer v kozmetiki za piling uporabljalo druge naravne vire, kot so mleti orehi in mandlji, po odobritvi patenta za uporabo mikroplastike v kozmetiki v osemdesetih letih prejšnjega stoletja pa je le-ta zamenjala te naravne surovine. Na začetku po odobritvi patenta se je uporaba kozmetike na osnovi mikroplastike začela komercializirati in tržiti. Omenjene plastične mikrokroglice so prikazane na sliki 1 [10].



Slika 1: a) Mikrokroglice, ki jih vsebuje šampon za lase (polietilen na seznamu sestavin); b–c) mikrokroglice, ekstrahirane iz kozmetičnih izdelkov; d) primer navedenih mikrokroglic, ki so sestavine kozmetičnega izdelka [11]

Mikrokroglice se danes uporabljajo tudi kot abraziv pri obdelavi površin materialov z metodo peskanja z zrakom, med drugim se uporabljajo kot premazi proti obraščanju na plovilih, kar povečuje količino mikroplastike, ki konča v morju [10].

Včasih pa se primarna mikroplastika sprosti tudi zaradi proizvodnje in vzdrževanja velikih plastičnih izdelkov, kot so npr. majhni delci pnevmatik, ki se med vožnjo sproščajo zaradi erozije, in pri pranju oblačil [10].

Sekundarno mikroplastiko predstavljajo majhni delci plastike, katerih razlog nastanka je razgradnja plastike, predvsem zaradi odvrženih plastičnih odpadkov v naravo, ki so podvrženi delovanju različnih okoljskih dejavnikov (fotodegradacija in drugi vremenski procesi) ali pa bioloških aktivnosti v določenem časovnem obdobju [10].

2.1.2 Vpliv mikroplastike na ljudi in živali

Ljudje lahko mikroplastiko v telo sprejmemo na različne načine, kot so pitje vode, uživanje vodnih in kopenskih prehrabnenih izdelkov ter z vdihavanjem prahu. Z inhalacijsko toksikologijo so ugotovili, da mikroplastični delci, ki so manjši od 10 μm prodrejo in poškodujejo dihalne poti. V številnih študijah, med drugimi tudi v študiji avtorice Lisbeth van Cauwenberghe, so ugotovili, da ljudje s prehranjevanjem z lupinarji lahko vnesemo do 11000 mikroplastičnih delcev na leto, s tem pa so dokazali, da se mikroplastika kopiči v hrani in s tem vstopa v človeško telo, kar pa predstavlja potencialno nevarnost za zdravje ljudi [2]. Nekatere študije so pokazale tudi, da delci, ki so manjši od 10 μm , lahko zaidejo oziroma prestopijo iz črevesne votline v cirkulacijski in limfni sistem, to pa lahko vodi do sistemske izpostavljenosti in kopičenja mikroplastike v tkivih. Prav tako je dokazano, da vdihavanje in zaužitje mikroplastičnih delcev lahko povzroči poškodbe celic, oksidativni stres, poškodbo DNK ter vnetne in imunske reakcije [2].

Mikroplastika je zelo škodljiva za življenje v vodi, saj potuje vse od rek do morij in oceanov. Če jo ribe zaužijejo in ljudje uživamo takšno hrano, ki vsebuje toksine in ti vstopijo v človeški krvni obtok, le-to pa negativno vpliva na zdravje ljudi [12].

Kopenske in vodne živali lahko mikroplastiko zamenjajo za hrano in jo tako zaužijejo, kar vodi do lažne sitosti. To pa lahko povzroči podhranjenost in pozneje smrt živali. Zaužitje mikroplastičnih delcev pri živalih lahko povzroči črevesno blokado. Primer, ko so želvi odstranili delce plastike iz prebavnega trakta, je prikazan na sliki 2. Trden mikroplastični delec, ki ima ostre robove in je nepravilne oblike, lahko povzroči mehansko poškodbo na požiralniku [2].



Slika 2: Plastični delci, ekstrahirani iz prebavnega trakta zelene želve [13]

2.2 Polietilen

Polietilen sta leta 1933 odkrila znanstvenika Reginald Gibson in Eric Fawcett. Kljub dejstvu, da je od prve proizvodnje minilo več kot 70 let, še vedno velja za zelo zanimiv material. Polietilen je termoplastičen polimer, ki ga je možno staliti in ga potem ponovno preoblikovati, ko se vrne nazaj v trdno agregatno stanje. Na svetovni ravni se polietilena porabi največ v primerjavi s preostalimi vrstami polimerov in alternativnimi materiali, kot so steklo, kovina in papir. Na splošno so izjemne lastnosti polietilena žilavost, enostavnost obdelave, kemijska odpornost, odpornost proti obrabi, dobre električne lastnosti, odpornost na udarce in nizka absorpcija vlage [14, 15].

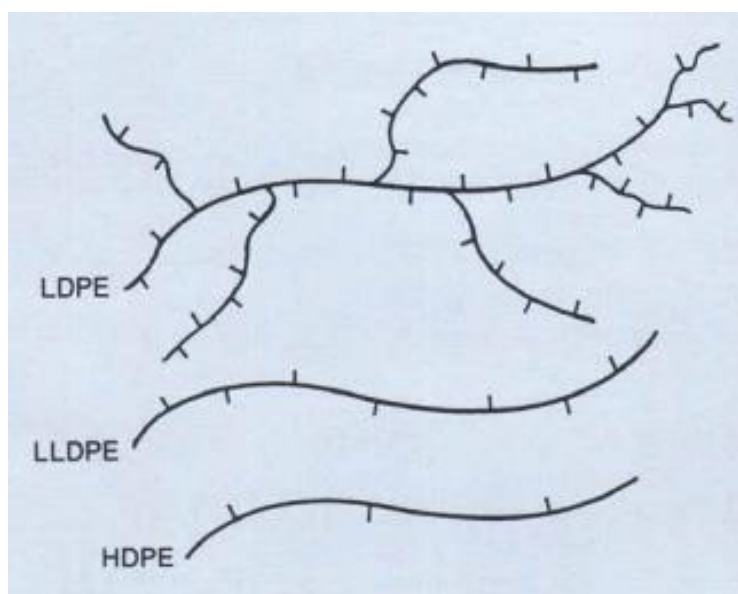
Polietilen se razvršča v več različnih kategorij glede na gostoto in razvejanost, ki je prikazana na sliki 3. Njegove mehanske lastnosti so močno odvisne od spremenljivk, kot so obseg in vrsta razvejanosti, stopnja kristaliničnosti in molekulska masa.

Najpomembnejše vrste polietilena so polietilen visoke gostote (HDPE), polietilen nizke gostote (LDPE) in linearni polietilen nizke gostote (LLDPE) [15].

LDPE ima gostoto v razponu od $0,910 \text{ g/cm}^3$ do $0,925 \text{ g/cm}^3$ in ima visoko stopnjo razvejanosti kratkih in dolgih verig, kar pomeni, da se verige ne zapakirajo tako dobro v kristalno strukturo, zato ima tudi manj močne medmolekulske sile. Posledica tega je manjša natezna trdnost in višja stopnja duktilnosti. LDPE nastane s pomočjo polimerizacije s prostimi radikali. Njegove lastnosti so žilavost, prožnost, odpornost na kemikalije in vremenske vplive ter majhna vpojnost vode. Z lahkoto se obdeluje z večino metod in ima nizko ceno. Pri sobni temperaturi je odporen tudi na organska topila. Njegova uporaba pa ni priporočljiva pri ekstremnih temperaturah. Uporablja se predvsem za plastične vrečke, dozirne plastenke, za izolacijo kablov in folijo za ovijanje [14, 15].

HDPE je definiran z gostoto, višjo ali enako $0,941 \text{ g/cm}^3$. Ima nizko stopnjo razvejanosti in s tem močnejše medmolekulske sile in natezno trdnost kot LDPE. HDPE se uporablja predvsem za izdelke in embalažo, kot so zaščitne kape, vrči za mleko, posode za detergente, zabojniki za smeti in vodovodne cevi. Tudi približno ena tretjina vseh igrač je proizvedenih iz HDPE [15].

LLDPE ima praviloma enak razpon v gostoti kot LDPE: od $0,915 \text{ g/cm}^3$ do $0,925 \text{ g/cm}^3$. Je linearen polimer s precejšnjim številom le kratkih verig, uporablja se za embalažo, predvsem za izdelavo folij za vrečke. Uporablja se tudi za ovoje za kable, igrače, vedra, posode in cevi, a predvsem za filmske aplikacije zaradi svoje žilavosti in prožnosti [15].



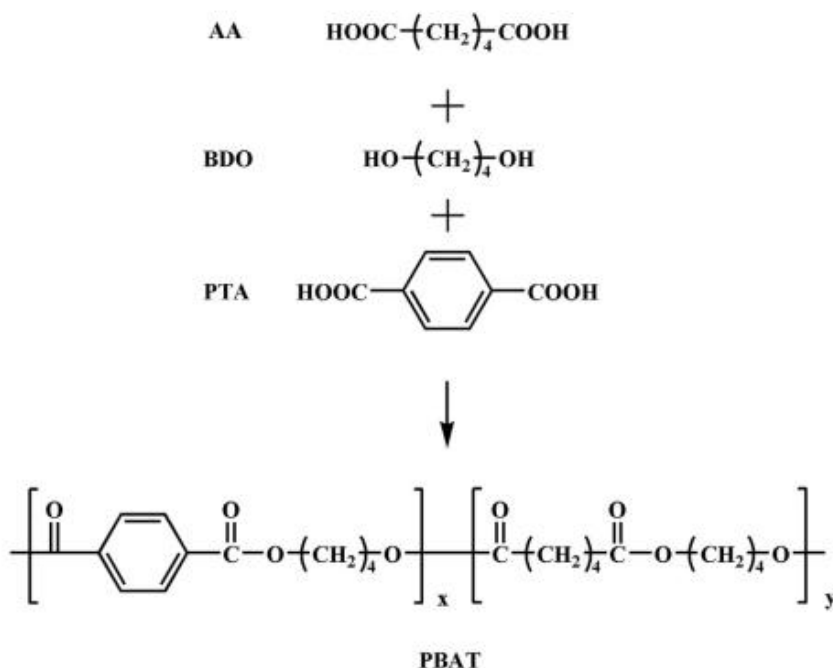
Slika 3: Shematski prikaz razvejanosti različnih vrst polietilena [16]

2.3 Polibutilen adipat tereftalat

Polibutilen adipat tereftalat (PBAT) je dobro poznan alifatsko-aromatski 100-odstotni biorazgradljiv naključni kopoliester, ki temelji na fosilnih gorivih. Strukturno je sestavljen iz kemijske enote butilen adipata in butilen tereftalata. Sintetizira se lahko z reakcijo polikondenzacije v fazi taline. Vendar je postopek sinteze zelo zapleten, saj zahteva visoko temperaturo esterifikacije in vakuum, da se doseže ustrezna molekulska masa za različne stopnje industrijske uporabe. PBAT se učinkovito razgradi v skoraj vseh okoljih zaradi esterskih vezi, ki se razgradijo s hidrolizo [17, 18].

Poliestri se na splošno sintetizirajo s polikondenzacijo iz kombinacije diolov in dikarboksilnih kislin. PBAT lahko proizvedemo s polikondenzacijsko reakcijo 1,4-butandiola, tereftalne kisline in adipinske kisline, shema sinteze je predstavljena na sliki 4 [19].

PBAT ne izkazuje le dobre biorazgradljivosti zaradi alifatskih enot v verigi molekule, ampak tudi odlične mehanske lastnosti zaradi aromatske enote v verigi molekule. V primerjavi z večino biorazgradljivih poliestrov, kot sta polimlečna kislina (PLA) in polibutilen sukcinat (PBS), so mehanske lastnosti, kot so natezna trdnost, raztezek pri pretrgu in upogibna trdnost pri PBAT bolj primerljive mehanskim lastnostim LDPE. Zaradi takih mehanskih lastnosti pa je PBAT izjemen material za uporabo v številnih aplikacijah za izdelke, ki se uporabljajo na številnih področjih, kot so nakupovalne vrečke, vrečke za smeti, jedilni pribor in folija za mulčenje itd. [19].

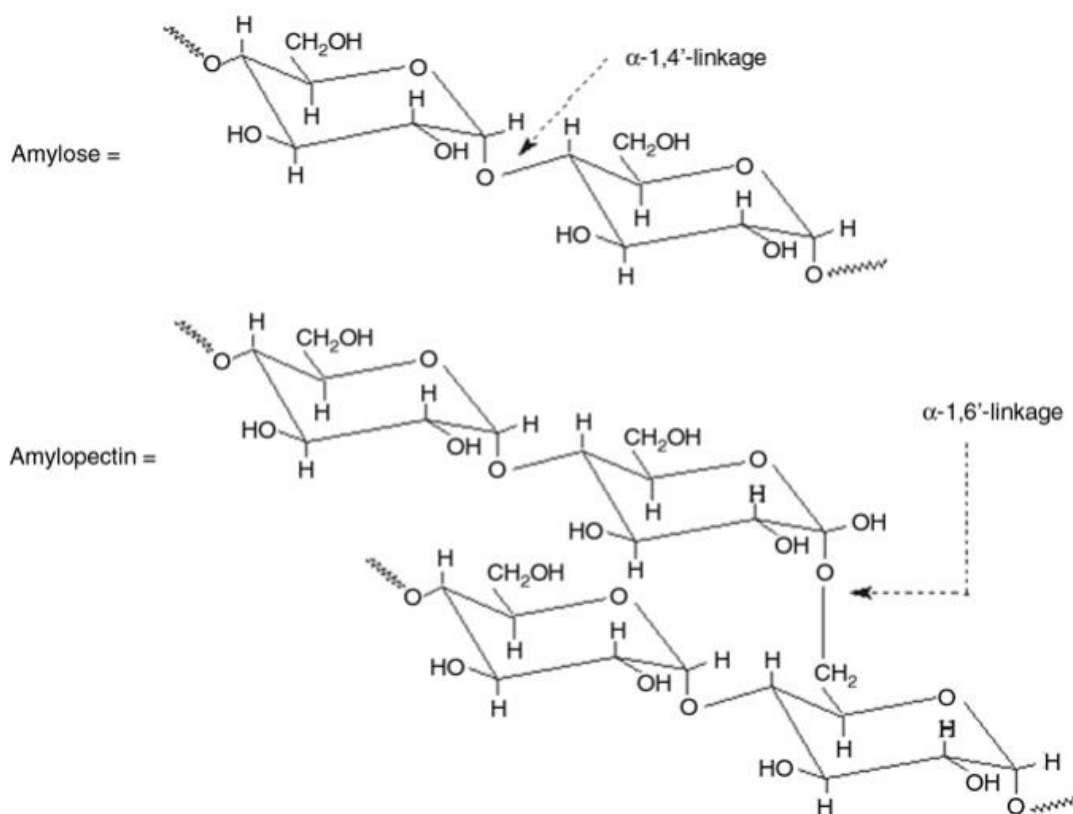


Slika 4: Shema sinteze PBAT [19]

2.4 Škrob

Škrob je naravni polimer, ki je v naravi izjemno pogost. Najdemo ga kot rezervo energije pri različnih rastlinskih vrstah, vključno z žitnimi zrnji, koreninami, gomolji, plodovi in semeni. Predstavlja pomembno vlogo med naravnimi polimeri za zamenjavo sintetičnih polimerov. Strukturno je sestavljen iz dveh polisaharidov, in sicer amiloze in amilopektina. Molekulska struktura škroba je predstavljena na sliki 5. Amilopektin sestoji iz enot glukoze, ki so povezane z α -1,4 in α -1,6 glikozidnimi vezmi, ki tvorijo razvejano verigo. Nasprotno pa je amiloza sestavljena pretežno iz enot glukoze, povezanih z α -1,4 glikozidnimi vezmi, kar ustvarja bolj linearno verigo. V škrobnih zrnjih se razmerje med amilozo in amilopektinom običajno giblje od 20 % do 30 % za amilozo in od 70 % do 80 % za amilopektin [20].

Škrob je popolnoma biorazgradljiv v različnih okoljih. Lahko se hidrolizira v glukozo ob pomoči mikroorganizmov in encimov, nato pa se spremeni v ogljikov dioksid in vodo. Kot samostojni material nima preveč dobrih mehanskih lastnosti, težko se ga predeluje in ima slabo dimenzijsko stabilnost za končni izdelek, zato se naravni škrob ne uporablja neposredno [21].



Slika 5: Molekulska struktura škroba [21]

2.5 Vrečke za enkratno uporabo

Onesnaževanje okolja s plastičnimi vrečkami je globalna problematika. Vrečke se prenašajo z vetrom, oceanskimi tokovi in se razdrobijo na majhne delce oz. mikroplastiko v obliki filma. Vendar so vrečke iz neobnovljivih virov, kot so nafta in zemeljski plin, poceni, hkrati pa so močne in lahke. Globalno se na svetu na letni ravni porabi 5 bilijonov plastičnih vrečk, od tega pa se jih le 5 % ali mogoče še manj reciklira. Vrečke iz LDPE, ki je običajno uporabljen material za izdelavo le-teh, lahko pogosto zavržene opazimo v okolju, na obalnih in kopenskih območjih. Kljub temu da se vrečke razgradijo v določenih okoljskih razmerah zaradi UV-sevanja, oksidacije ali mikrobne aktivnosti, jih je potrebno pobirati z obalnih področij, preden so izpostavljene vremenskim razmeram in se v morsko okolje vrnejo kot mikroplastika [22].

Plastične vrečke za enkratno uporabo so zelo priljubljene, saj so bile dolga leta kupcem na voljo brezplačno v neomejenih količinah. Drugi materiali, kot so papir in biorazgradljivi polimeri, ki so običajno mešanica škroba in polimera in so zmožni biološke razgradnje pod določenimi pogoji, pa se danes uporabljajo kot alternativni nadomestki [23].

Glede na vrsto uporabljene plastike lahko ločimo običajne konvencionalne vrečke za enkratno uporabo (te so najcenejše), okso-biorazgradljive in biorazgradljive vrečke [24].

Okso-biorazgradljive vrečke lahko razpadejo na majhne delce, vendar ne razpadejo popolnoma [24].

Biorazgradljive vrečke se v celoti razgradijo do ogljikovega dioksida in vode z delovanjem naravnih mikroorganizmov [24].

2.6 Degradacija polimerov

V polimerni znanosti se degradacija nanaša na kompleksen proces, s katerim je polimerni material izpostavljen okolju in drugim obremenitvam ter s tem izgubi svoje prvotne lastnosti. Proces cepitve makromolekul na fragmente različnih struktur in velikosti imenujemo degradacija polimerov [25].

Razgradnja polimerov se običajno začne na zunanji strani površine in postopoma prodira v globino materiala. Lahko jo povzroči več faktorjev, kot so toplota, svetloba, ionizirajoče sevanje, mehansko delovanje ali razgradnja z bakterijami, glivami, kvasovkami, algami in njihovimi encimi. Obstaja več različnih vrst polimerne razgradnje, med katerimi so [26] :

- kemijska degradacija, ki se nanaša zgolj na procese, ki nastanejo pod vplivom kemijskih reagentov;
- termična degradacija, ki se nanaša na primere, ko se pri povišanih temperaturah začnejo dogajati kemijske spremembe;

- biodegradacija, ki je močno povezana s kemično razgradnjo. Mikroorganizmi proizvajajo različne encime, ki lahko reagirajo z naravnimi in sintetičnimi polimernimi materiali;
- radiološka degradacija, do katere pride, ko je material izpostavljen visoko ionizirajočemu sevanju, kar privede do spremembe molekulske strukture;
- mehanska degradacija pa se nanaša na makroskopske učinke, ki so posledica strižnih sil;
- fotodegradacija.

2.6.1 Fotodegradacija

Fotodegradacija je razgradnja fotorazgradljivih molekul, ki jo povzroča absorpcija fotonov valovnih dolžin sončne svetlobe, kot so infrardeče sevanje, vidna svetloba in UV-svetloba. Poleg tega jo lahko povzročijo tudi preostale oblike elektromagnetnega sevanja. Fotodegradacija vključuje razpad molekul na manjše molekule. Svetlobno povzročena razgradnja polimera vključuje povzročene fizikalne in kemične spremembe z obsevanjem polimerov z UV-svetlobo oz. vidno svetlobo [26].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo mikroplastičnih delcev vrečk za enkratno uporabo smo uporabili tri različne vrste vrečk, in sicer klasično polietilensko vrečko ter dve biorazgradljivi vrečki različnih proizvajalcev, ki so prikazane na sliki 6.



Slika 6: Vrečke za enkratno uporabo: a) biorazgradljiva vrečka Piskar, b) italijanska biorazgradljiva vrečka in c) polietilenska vrečka

3.2 Priprava vzorcev z mletjem

Vrečke smo s škarjami narezali na manjše kose, dimenzije približno 0,5 cm x 0,5 cm.

Mikroplastične delce smo pripravili z dvema načinoma mletja.

Prvi način mletja smo izvedli na Zavodu za gradbeništvo Slovenije (ZAG), kjer smo uporabili dva mlina, in sicer vibracijski kroglični mlin z okroglimi mlevnimi telesmi Millmix 20, proizvajalca Domel, ki je prikazan na sliki 7, in laboratorijski mlin A10 basic, proizvajalca IKA, ki je prikazan na sliki 8. Mletje je potekalo v dveh stopnjah, in sicer smo predpripravljeni vzorec najprej prenesli v dva mlevna bobna skupaj z mlevnima telesoma, ki sta prikazana na sliki 9. Bobna smo nato dobro zaprli in ju potopili v tekoči

dušik za 5 minut, pri čemer sta se oba dobro ohladila, s tem pa smo preprečili taljenje materiala med mletjem. Bobna smo nato vpeli v mlin Millmix 20, s katerim smo vzorec na frekvenci 28 Hz mleli 150 sekund. Po zaključeni prvi stopnji mletja smo dobili zbite delce, ki smo jih nato prestavili v laboratorijski mlin A10 basic, kjer smo vzorce mleli še nadaljnjih 9 sekund in tako pridobili mikroplastične delce.

Drugi način mletja pa smo izvedli na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani (UL-FKKT), kjer smo uporabili ultracentrifugalni mlin ZM 300, proizvajalca Retsch, ki je prikazan na sliki 10. Predpripravljene vzorce smo zmešali s suhim ledom (enakomerna mešanica) in vzorce mleli pri 8000 rpm (vrtljajih na minuto) s sitom z odprtiniami premera 1 milimeter.

Dobili smo mikrodcelce šestih nestaranih zmletih vzorcev z dvema načinoma mletja, ki so prikazani na sliki 11. Mikrodcelce smo prestavili v petrijevke.

V tabeli 1 je predstavljen seznam uporabljenih oznak zmletih nestaranih vzorcev, uporabljene vrečke in način mletja.

Tabela 1: Seznam zmletih nestaranih vzorcev z uporabljenimi oznakami, vrsto uporabljene vrečke in načinom mletja

Vzorec	Vrsta uporabljene vrečke	Način mletja
1A	Polietilenska vrečka	Prvi način mletja
2A	Biorazgradljiva vrečka – italijanska	
3A	Biorazgradljiva vrečka – Piskar	
1B	Polietilenska vrečka	Drugi način mletja
2B	Biorazgradljiva vrečka – italijanska	
3B	Biorazgradljiva vrečka – Piskar	



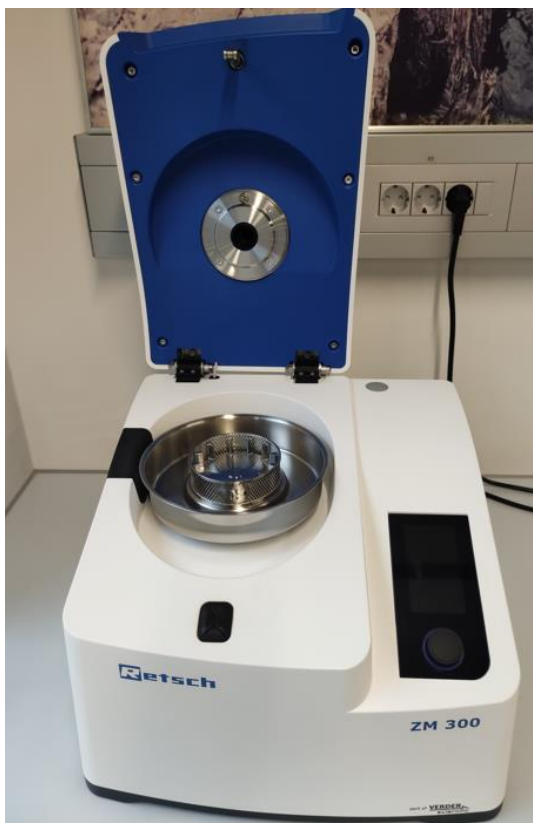
Slika 7: Vibracijski mlin Millmix 20



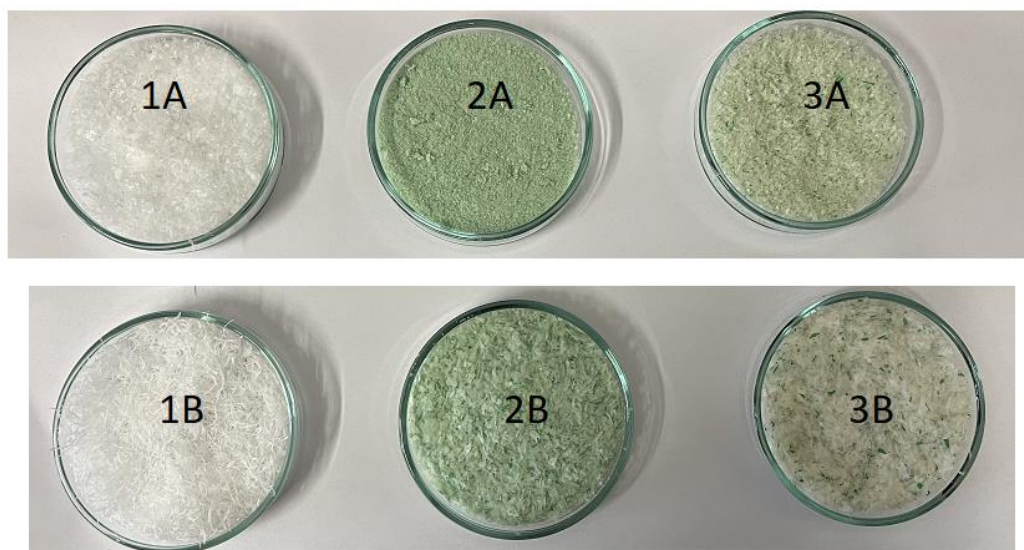
Slika 8: Laboratorijski mlin IKA



Slika 9: Mlevna bobna z okroglima mlevnima telesoma



Slika 10: Ultracentrifugalni mlin ZM 300



Slika 11: Nestarani mleti vzorci vrečk z oznakami

3.3 Pospešeno UV-staranje

Po zadostni količini zmletih vzorcev smo vsak vzorec prestavili v svojo stekleno petrijevko ter le-te prekrili s kvarčnim steklom, da ne bi prišlo do kontaminacije vzorcev. Mlete vrečke za enkratno uporabo smo 30 dni (720 ur) umetno starali v UV-komori Q-SUN Xe-3, proizvajalca Q-lab, ki je prikazana na sliki 12 s tremi 1800 W ksenonskimi žarnicami v območju valovnih dolžin sončne svetlobe. Vzorce smo obsevali z gostoto sevanja 40 W/m^2 pri temperaturi 38°C v komori in 50°C za črni standard. Premešali smo jih dvakrat tedensko in jih s tem dobro homogenizirali. Po zaključenem UV-staranju smo jih odstranili iz komore ter jih shranili v temen prostor. Po koncu UV-staranja smo dobili šest UV-staranih vzorcev, ki so prikazani na sliki 13.

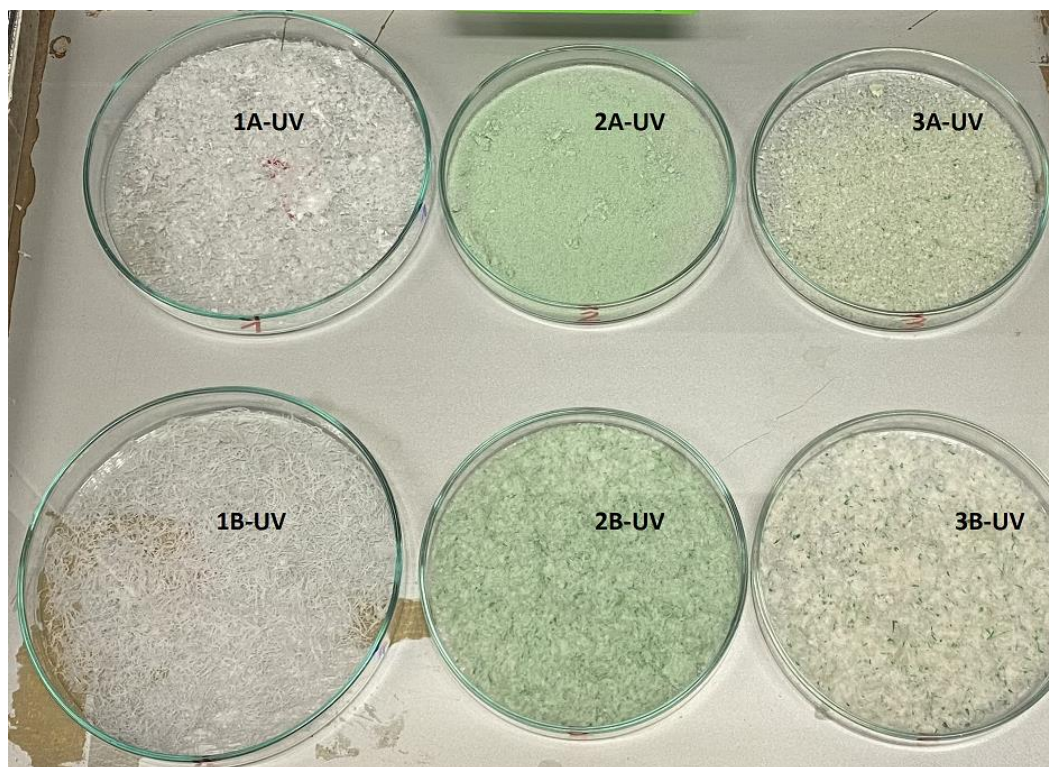
V tabeli 2 so prikazane oznake UV-staranih vzorcev.

Tabela 2: Seznam UV-staranih zmletih vzorcev z oznakami

Vzorec	Opis
1A-UV	UV-staran vzorec 1A
2A-UV	UV-staran vzorec 2A
3A-UV	UV-staran vzorec 3A
1B-UV	UV-staran vzorec 1B
2B-UV	UV-staran vzorec 2B
3B-UV	UV-staran vzorec 3B



Slika 12: Komora Q-SUN za UV-staranje



Slika 13: UV-starani mleti vzorci vrečk z oznakami

3.4 Karakterizacija vzorcev

3.4.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) je analitska tehnika za identifikacijo snovi s snemanjem značilnih spektrov absorbirane infrardeče svetlobe. Deluje tako, da infrardeče sevanje vzbudi nihanje atomov v molekuli, pri tem pa se določen del spektra absorbira, različne molekule imajo različne resonančne vrednosti. Tako dobljeni spekter s posameznimi absorpcijskimi trakovi glede na položaj in intenzivnost tvori edinstven molekularni prstni odtis. Spektroskopija FTIR ima široko uporabo pri analizi molekul, pomembnih v farmacevtski, kemični in polimerni industriji [27].

Oslabljen popolni odboj (ATR) je metodologija vzorčenja, ki omogoča neposredno preiskavo trdnih ali tekočih vzorcev brez nadaljnje priprave. ATR se pogosto uporablja skupaj z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (spektroskopija ATR-FTIR), saj omogoča analizo trdnih in tekočih vzorcev, kar poenostavi merjenje skoraj vseh snovi. ATR je metoda, ki temelji na notranjem odboju, dolžina poti vzorca pa je odvisna od globine prodora infrardeče energije v vzorec. Spektroskopija ATR-FTIR se uporablja za identifikacijo kemičnih spojin, preučevanje molekulskih struktur, preučevanje lastnosti površin, analizo polimerov, raziskovanje biomolekul, spremljanje kemijskih reakcij in ocenjevanje sestave materialov v panogah, kot so farmacija, znanost o materialih in sodna medicina [28].

Analizo vzorcev smo izvedli z infrardečo spektroskopijo z ATR s FTIR-spektrometrom Perkin Elmer, Spectrum Two, ki je prikazan na sliki 14. Vzorce smo posneli z absorpcijo v spektralnem območju od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} z resolucijo 4 cm^{-1} . Za analizo smo imeli šest vzorcev, in sicer tri nestarane zmlete vzorce, ki so bili namleti s prvim načinom mletja, in tri UV-starane vzorce, ki so bili prav tako zmleti s prvim načinom mletja.



Slika 14: Spektrometer Perkin Elmer, Spectrum Two

3.4.2 Porazdelitev velikosti delcev

Za določitev porazdelitve velikosti delcev mikroplastike se uporablja več metod. V našem primeru smo se odločili za uporabo laserske difrakcije z aparaturo Microtrac Bluewave.

Microtrac Bluewave je laserski difrakcijski analizator velikosti delcev, ki je prikazan na sliki 15. Za svoje delovanje uporablja tri laserje (dva modra in enega rdečega). Zmogljivost merjenja velikosti delcev je od 10 nm do $2,8\text{ mm}$. Izvajamo lahko mokro in suho meritev [29].



Slika 15: Microtrac Bluewave

Pred izvedbo meritve smo najprej pridobili reprezentativni vzorec, kar pomeni, da smo vzorec dobro premešali in ga iz posode vzeli iz treh nivojev (zgoraj, na sredini in spodaj). Tako smo dobili čim bolj homogeniziran vzorec. Nato smo ga nasuli v napravo v za to namenjen prostor, ki je označen s črticami za pravilno doziranje. Pokrov smo zaprli in začeli z meritvami. Parametre materiala smo nastavili za polietilen kot najboljši možni približek za vse tri analizirane materiale. Meritve so potekale v suhi celici. Za vseh 12 vzorcev smo opravili po tri meritve, pred vsako posamezno meritvijo smo napravo očistili s posebej prirejeno metlico, ki je bila pritrjena na vrvici, in alkoholom.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Za FTIR-analizo smo izbrali delce, zmlete s prvim načinom mletja. Posamični grafi za vse vzorce z označenimi trakovi so prikazani v prilogi 1.

Vzorec 1A

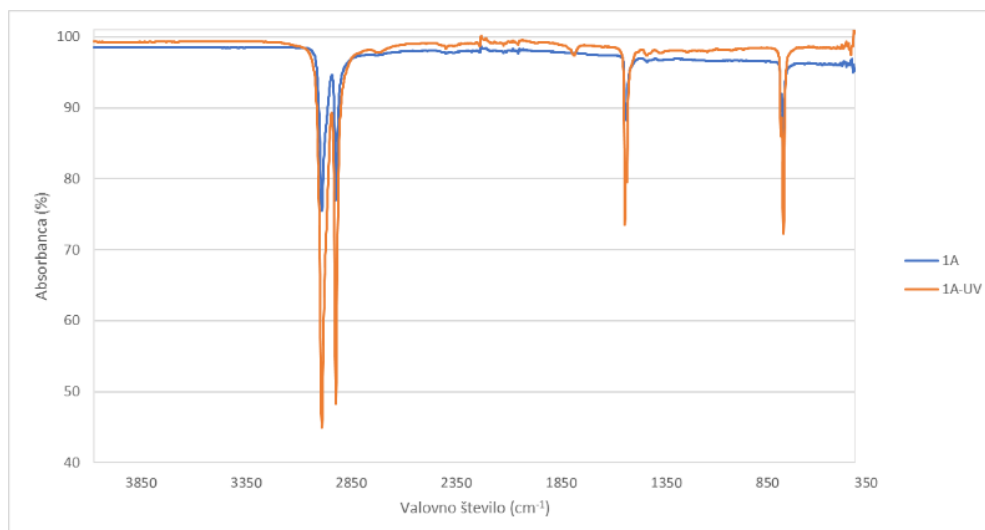
Pri vzorcu 1A smo trakove FTIR-spektra primerjali s spektri HDPE, LDPE in LLDPE v literaturi [30]. Ugotovili smo, da so značilni trakovi za vse PE pri 2914 cm^{-1} , kar nakazuje na asimetrično valenčno nihanje CH vezi, in pri 2847 cm^{-1} je trak povezan s simetričnim valenčnim nihanjem CH vezi. Pri valovnih številih 729 cm^{-1} in 718 cm^{-1} smo dobili po dva trakova, ki sta povezana z razcepitvijo CH_2 vezi in sta značilna za HDPE [30].

Tukaj lahko omenimo, da je pri HDPE značilno, da namesto enega traku v območju valovnega števila $720\pm 10\text{ cm}^{-1}$ dobimo par trakov. Vzrok za to sta CH_2 skupini na dveh vzporednih verigah, ki hkrati absorbirata fotone ustrezne energije. Zibanje teh vzporednih CH_2 skupin je lahko na dva različna načina: obe skupini zanihata v isto smer, kar ne povzroča dotika, ali CH_2 skupini zanihata v nasprotno smer, kar povzroči trke, s tem pa se spremeni položaj traku [30]. Dodatno v spektru vzorca 1A vidimo tudi par trakov pri 1472 cm^{-1} in 1463 cm^{-1} , kar je tudi značilno za HDPE zaradi formiranja kristaliničnih področij [30].

Glede na ujemanja in tudi deklaracijo na etiketi izdelka lahko zaključimo, da je preiskovana vrečka iz HDPE.

Na spektru vzorca 1A-UV (vzorec 1A po UV staranju) se vidi več sprememb v primerjavi s spektrom vzorca 1A, kar lahko vidimo na sliki 16, in sicer vidne so zmanjšane absorbance večine trakov, poleg tega pa se je pojavil trak pri 1715 cm^{-1} . Ta trak pripada vzdolžnemu nihanju $\text{C}=\text{O}$ v CH_2O_3 skupini, kar dokazuje oksidacijo HDPE molekul [31].

Glede na to lahko zaključimo, da je UV-staranje vplivalo na vzorec in povzročilo degradacijo (oksidacijo) HDPE do neke mere, ampak obseg degradacije ni bil zelo obsežen in je material obdržal večino svoje prvotne strukture [31].



Slika 16: Primerjava FTIR-spektrov nestaranih (oznaka 1A) in UV-staranih (oznaka 1A-UV) vzorcev polietilenske vrečke, mlete s prvim načinom mletja

Vzorec 2A

Pri vzorcu 2A smo trakove spektra najprej primerjali s spektrom iz literature, v kateri so navedeni trakovi spektra za čisti škrob [32]. Potem pa smo spekter vzorca 2A primerjali še s spektrom iz literature za čisti PBAT [33].

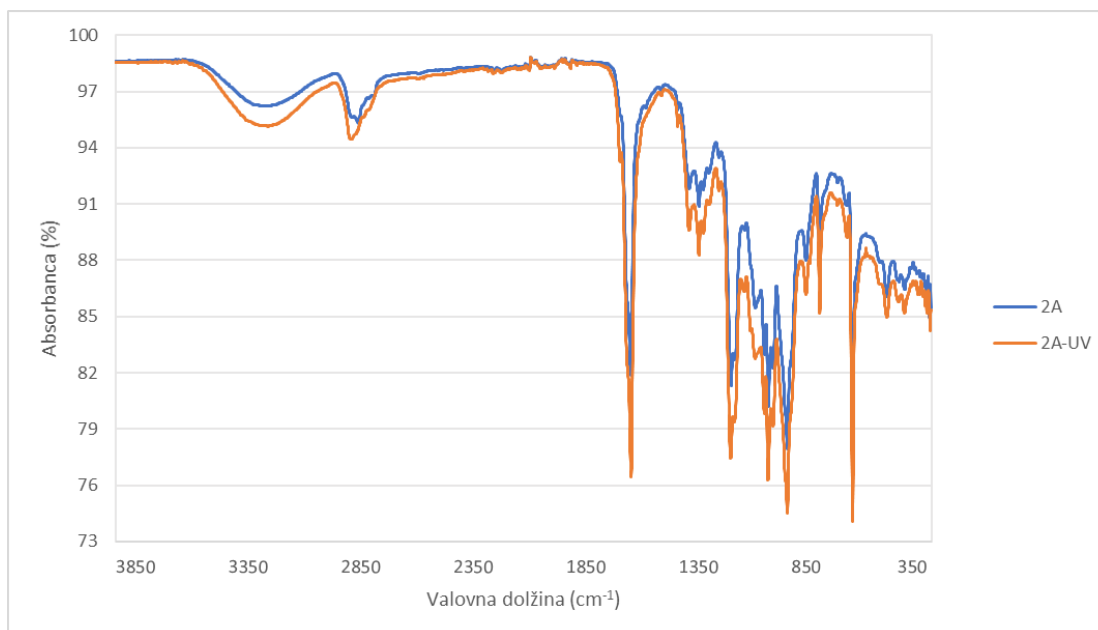
Ugotovili smo, da trak pri 1409 cm^{-1} ustreza upogibnemu nihanju CH vezi in da trakova pri 1080 cm^{-1} in pri 1159 cm^{-1} ustrezata valenčnemu nihanju C-O vezi in so skladni z referenčnimi vrednostmi iz literature za čisti škrob z rahlimi odstopanji [32].

Pri PBAT so trakovi skladni s spektrom iz literature z rahlimi odstopanji, in sicer smo ugotovili, da trak pri 1712 cm^{-1} ustreza valenčnemu nihanju C=O vezi, trakova pri 1268 cm^{-1} in 1101 cm^{-1} ustrezata valenčnemu nihanju C-O-C vezi ter da trak pri 728 cm^{-1} nakazuje na absorpcijo štirih ali več sosednjih CH_2 skupin [33].

Glede na ujemanja lahko zaključimo, da je preiskovana vrečka sestavljena iz mešanice PBAT in škroba.

Po UV-staranju se na spektru vzorca 2A-UV vidi nekaj sprememb v primerjavi s spektrom vzorca 2A (slika 17). Absorbance vseh trakov so nekoliko manjše, vendar se je razmerje med njimi večinoma ohranilo, prav tako nismo opazili nobenega novega traku.

Zaključimo lahko, da osnovna struktura po UV-staranju ostaja večinoma ohranjena in nespremenjena.



Slika 17: Primerjava FTIR-spektrov nestaranih (oznaka 2A) in UV-staranih (oznaka 2A-UV) vzorcev biorazgradljive italijanske vrečke, mlete s prvim načinom mletja

Vzorec 3A

Pri vzorcu 3A smo trakove spektra najprej primerjali s spektrom iz literature, v kateri so navedeni trakovi spektra za čisti škrob [32]. Potem smo spekter vzorca 3A primerjali še s spektrom iz literature za čisti PBAT [33].

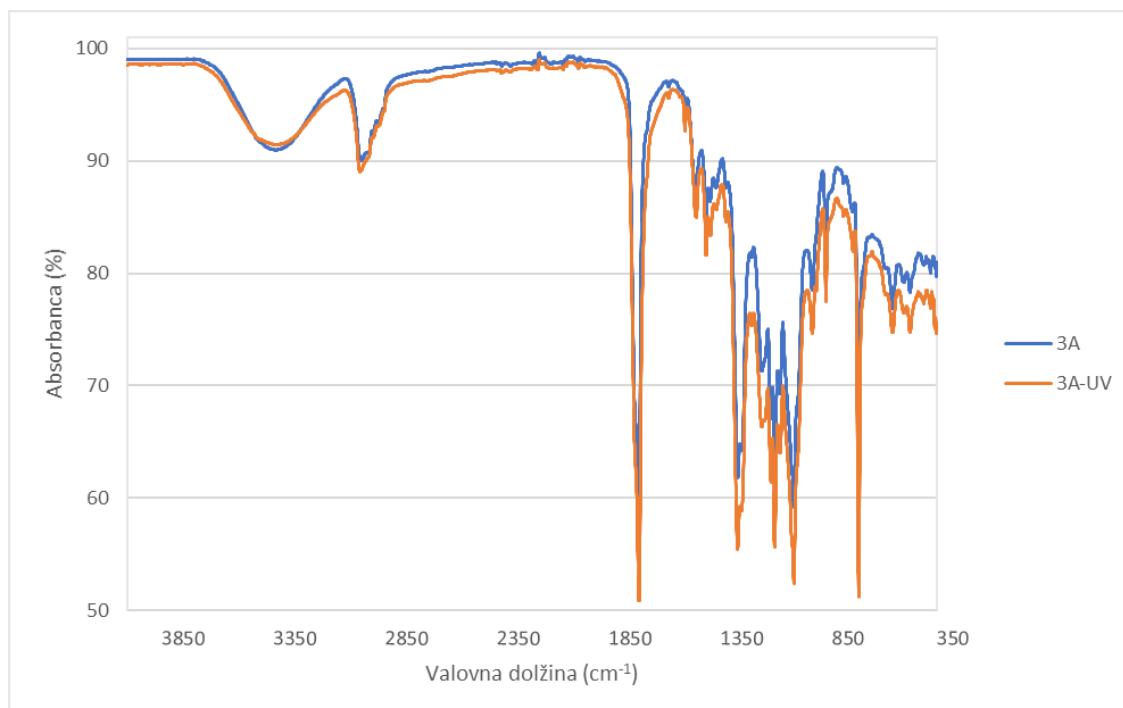
Ugotovili smo, da trak pri 1409 cm^{-1} ustreza upogibnemu nihanju CH vezi in da trakova pri 1080 cm^{-1} in pri 1159 cm^{-1} ustrezata valenčnemu nihanju C-O vezi in so tako skladni z referenčnimi vrednostmi iz literature za čisti škrob z rahlimi odstopanji [32].

Pri PBAT so trakovi skladni s spektrom iz literature z rahlimi odstopanji, in sicer smo ugotovili, da trak pri 2952 cm^{-1} ustreza valenčnemu nihanju CH_2 skupin, pri 1712 cm^{-1} , ustreza valenčnemu nihanju C=O vezi ter pri 1268 cm^{-1} in 1102 cm^{-1} ustreza valenčnemu nihanju C-O-C vezi. Trak pri 728 cm^{-1} pa nakazuje absorpcijo štirih ali več sosednjih CH_2 skupin [33].

Glede na ujemanja lahko zaključimo, da je preiskovana vrečka res sestavljena iz mešanice PBAT in škroba.

Po UV-staranju se na spektru vzorca 3A-UV vidi nekaj sprememb v primerjavi s spektrom vzorca 3A (slika 18). Absorbance vseh trakov so nekoliko manjše, vendar se je razmerje med njimi večinoma ohranilo, prav tako nismo opazili nobenega novega traku.

Zaključimo lahko, da osnovna struktura po UV-staranju ostaja večinoma nespremenjena.

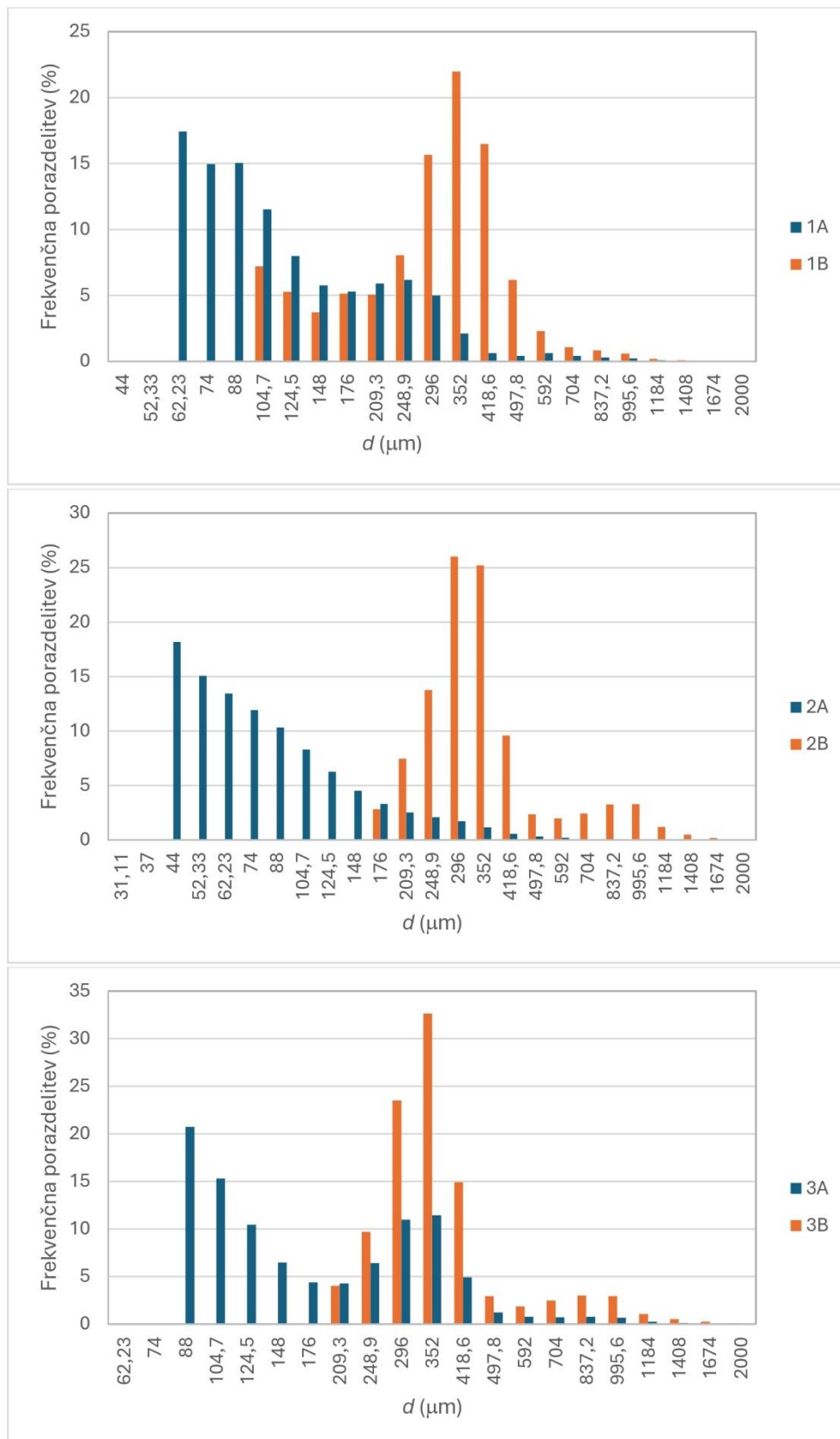


Slika 18: Primerjava FTIR-spektrov nestaranih (oznaka 3A) in UV-staranih (oznaka 3A-UV) vzorcev biorazgradljive vrečke Piskar, mlete s prvim načinom mletja

4.2 Porazdelitev velikosti delcev

Rezultate porazdelitve velikosti delcev smo predstavili s številsko porazdelitvijo.

Prvi rezultat je primerjava številske porazdelitve velikosti delcev mikroplastike različnih tipov vrečk, mletih z dvema različnima načinoma mletja, kar je prikazano na sliki 19. Iz histogramov so izračunane vrednosti d_m , d_{50} in d_N , ki so predstavljene v tabeli 3.



Slika 19: Primerjava številske porazdelitve velikosti delcev mikroplastike, mlete z dvema različnima načinoma mletja (modri histogram predstavlja prvi način mletja, oranžni histogram predstavlja drugi način mletja)

Iz tabele 3 lahko ugotovimo, da je pri vseh vzorcih modus (d_m), ki predstavlja vrednost z največjo pojavnostjo, manjši pri delcih mikroplastike, pridobljene s prvim načinom mletja za vse tri tipe vrečk (za 25 % je modus manjši pri vzorcu 1A v primerjavi z 1B, za 77 % je manjši pri vzorcu 2A v primerjavi z vzorcem 2B in za 70 % je manjši pri vzorcu 3A v primerjavi s 3B).

Mediana (d_{50}) je manjša pri vseh tipih vrečk, zmletih s prvim načinom mletja (za 69 % je manjša pri vzorcu 1A v primerjavi z vzorcem 1B, za 78 % je manjša pri vzorcu 2A v primerjavi z vzorcem 2B in za 57 % je manjša pri vzorcu 3A v primerjavi z vzorcem 3B).

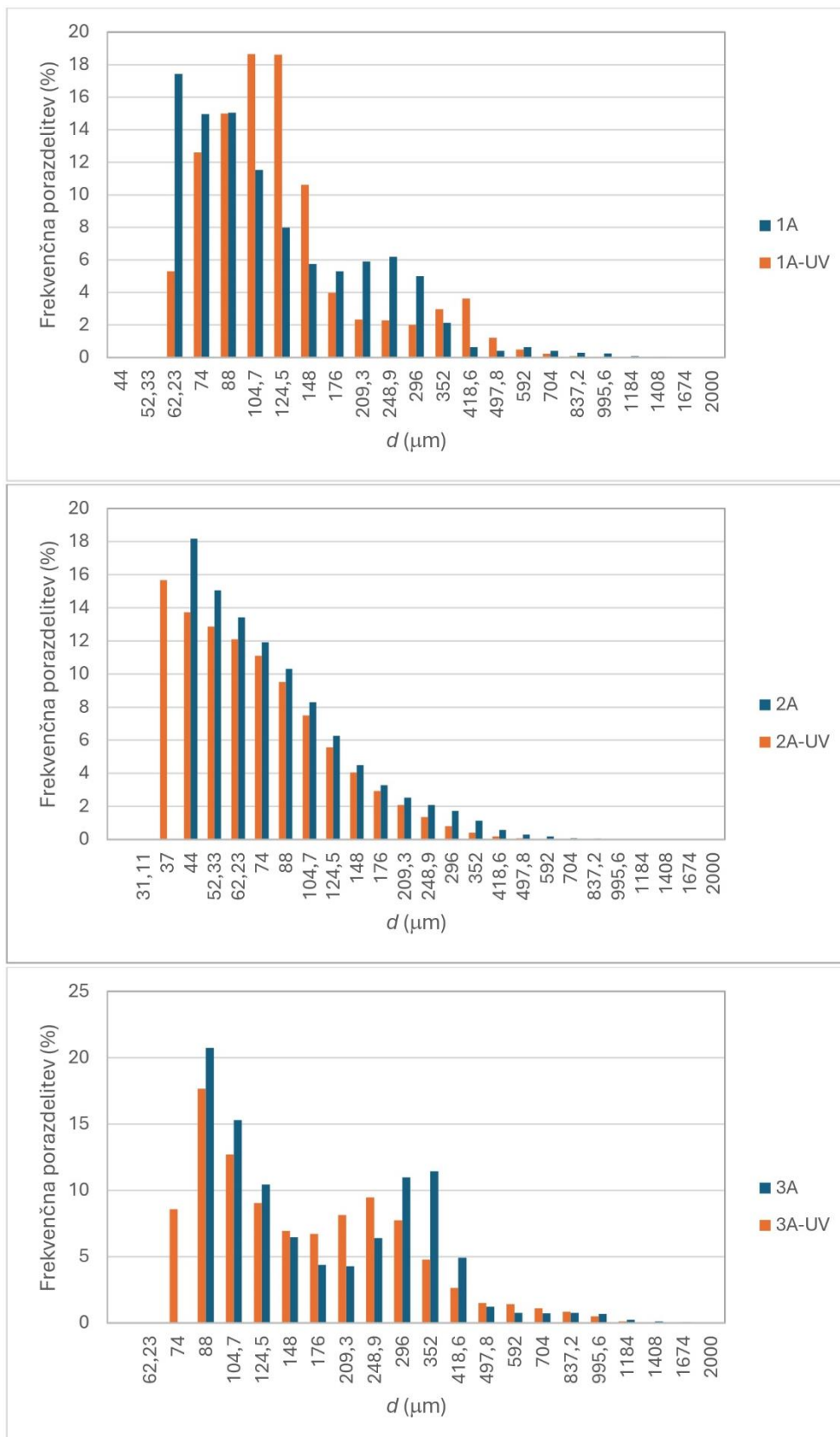
Povprečna velikost (d_N) je prav tako manjša pri delcih, zmletih s prvim načinom mletja za vse tipe vrečk (za 56 % je manjša pri vzorcu 1A v primerjavi z vzorcem 1B, za 75 % je manjša pri vzorcu 2A v primerjavi z vzorcem 2B in za 46 % je manjša pri vzorcu 3A v primerjavi s 3B).

Tako lahko zaključimo, da s prvim načinom mletja pridobimo delce manjših velikosti kot z drugim načinom mletja.

Tabela 3: Številčna porazdelitev velikosti delcev, mletih z dvema različnima načinoma mletja

Vzorci	$d_m (\mu m)$	$d_N \pm SD (\mu m)$	$d_{50} (\mu m)$
1A	77,38	$131,50 \pm 74,15$	91,07
1B	311	$296,20 \pm 124,10$	295,50
2A	65,19	$89,38 \pm 41,82$	65,19
2B	284,60	$355,40 \pm 89,70$	295,90
3A	93,14	$200,30 \pm 116,30$	135,50
3B	306,50	$371,80 \pm 78,95$	316,10

V nadaljevanju smo pripravili primerjavo številske porazdelitve velikosti delcev mikroplastike pred UV-staranjem in po njem. Mikroplastiko smo zmleli s prvim načinom mletja, kar je prikazano na sliki 20, izračunane vrednosti d_m , d_{50} in d_N pa so predstavljene v tabeli 4.



Slika 20: Vpliv UV-staranja na številsko porazdelitev velikosti delcev mikroplastike, mlete s prvim načinom mletja (modri histogram – pred UV-staranjem, oranžni histogram – po UV-staranju)

Iz tabele 4 lahko ugotovimo, da je pri vzorcih 2A-UV in 3A-UV, ki sta bila izpostavljena UV-sevanju, modus (d_m), ki predstavlja vrednost z največjo pojavnostjo, manjši kot pri nestaranima vzorcema 2A in 3A (za 10 % je manjši pri vzorcu 2A-UV v primerjavi z vzorcem 2A in za 8 % je manjši pri vzorcu 3A-UV v primerjavi z vzorcem 3A).

Mediana (d_{50}) je manjša pri UV-staranih vzorcih 2A-UV in 3A-UV v primerjavi z nestaranima vzorcema 2A in 3A (za 10 % je manjša pri vzorcu 2A-UV v primerjavi z vzorcem 2A in za 4 % je manjša pri vzorcu 3A-UV v primerjavi z vzorcem 3A).

Povprečna velikost (d_N) je prav tako nižja pri UV-staranih vzorcih 2A-UV in 3A-UV, v primerjavi z nestaranima vzorcema 2A in 3A (za 16 % je manjša pri vzorcu 2A-UV v primerjavi z vzorcem 2A in za 9 % je manjša pri vzorcu 3A-UV v primerjavi z vzorcem 3A).

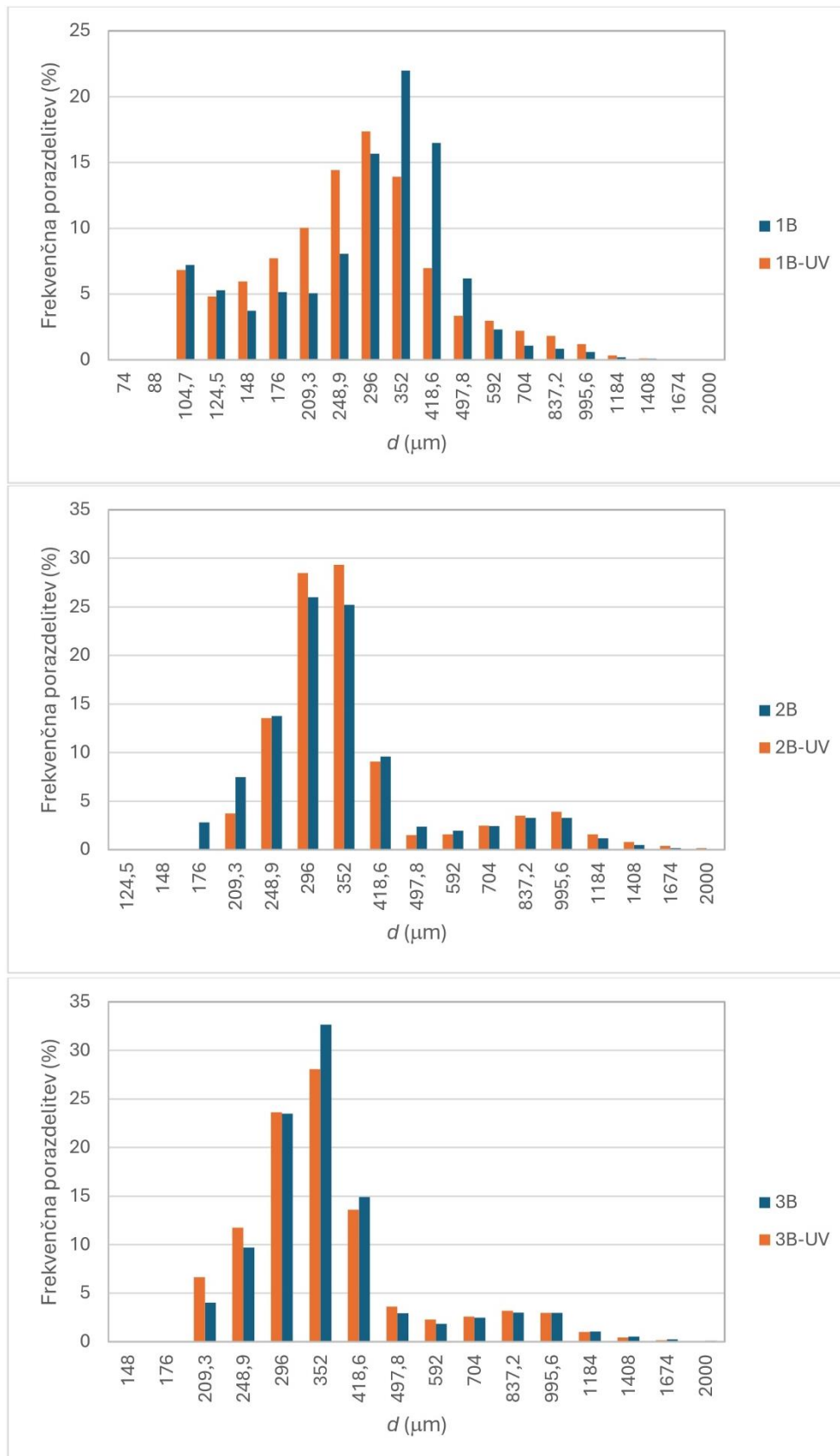
Vidimo lahko tudi, da so vse tri vrednosti meritev (modus, povprečna velikost in mediana) pri UV-staranemu vzorcu 1A-UV nekoliko višje od nestaranega vzorca 1A. Vzrok za to je lahko, da smo za analizo porazdelitve velikosti pri tem vzorcu izbrali nereprezentativen UV-starani vzorec. Do tega je lahko prišlo, ko smo vzorec izpostavili UV-sevanju, tam pa smo za UV-staranje mikroplastične delce lahko vzeli iz prve serije zmletih mikroplastičnih delcev, ki nam še niso dali dovolj drobnih delcev zaradi še ne dobro ohlajenih mlevnih bobnov.

Kljub temu lahko zaključimo, da UV-staranje namletih mikroplastičnih delcev, pripravljenih s prvim načinom mletja, večinoma zmanjša velikosti delcev.

Tabela 4: Številčna porazdelitev velikosti delcev, mletih s prvim načinom mletja pred UV-staranjem in po njem

Vzorci	d_m (μm)	$d_N \pm \text{SD}$ (μm)	d_{50} (μm)
1A	77,38	$131,50 \pm 74,15$	91,07
1A-UV	98,43	$133,60 \pm 47,78$	103,30
2A	65,19	$89,38 \pm 41,82$	65,19
2A-UV	58,41	$75,29 \pm 36,07$	58,41
3A	93,14	$200,30 \pm 116,30$	135,50
3A-UV	86,10	$182,40 \pm 97,55$	130,50

Na koncu smo pripravili primerjavo številske porazdelitve velikosti delcev mikroplastike pred UV-staranjem in po njem. Mikroplastiko smo zmleli z drugim načinom mletja, kar je prikazano na sliki 21, izračunane vrednosti d_m , d_{50} in d_N pa so predstavljene v tabeli 5.



Slika 21: Vpliv UV-sevanja na številsko porazdelitev velikosti delcev mikroplastike, mlete z drugim načinom mletja (modri histogram – pred UV-staranjem, oranžni histogram – po UV-staranju)

Iz tabele 5 lahko ugotovimo, da je pri vzorcih 1B-UV in 3B-UV, ki sta bila izpostavljena UV-sevanju, modus (d_m), ki predstavlja vrednost z največjo pojavnostjo, manjši kot pri nestaranih vzorcih 1B in 3B (za 6 % je manjši pri vzorcu 1B-UV v primerjavi z vzorcem 1B in za 2 % je manjši pri vzorcu 3B-UV v primerjavi z vzorcem 3B).

Mediana (d_{50}) je prav tako manjša pri UV-staranih vzorcih 1B-UV in 3B-UV v primerjavi z nestaranima vzorcema 1B in 3B (za 16 % je manjša pri vzorcu 1B-UV v primerjavi z vzorcem 1B in za 2 % je manjša pri vzorcu 3B-UV v primerjavi z vzorcem 3B).

Povprečna velikost (d_N) je prav tako nižja pri UV-staranih vzorcih 1B-UV in 3B-UV v primerjavi z nestaranima vzorcema 1B in 3B (za 5 % je manjša pri vzorcu 1B-UV v primerjavi z vzorcem 1B in za 2 % je manjša pri vzorcu 3B-UV v primerjavi z vzorcem 3B).

Ugotovimo tudi to, da so vse tri vrednosti meritev (modus, povprečna velikost in mediana) pri UV-staranemu vzorcu 2B-UV nekoliko višje od nestaranega vzorca 2B, za kar je vzrok najverjetneje nezadostno homogeniziran vzorec oziroma to, da smo izbrali nereprezentativen UV-starani vzorec. Do tega je lahko prišlo, ko smo vzorec izpostavili UV-sevanju, tam pa smo za UV-staranje mikroplastične delce lahko vzeli z vrha posodice, kjer so načeloma zbrani delci večje velikosti kot na dnu posodice.

Zaključimo lahko, da UV-staranje zmletih mikroplastičnih delcev z drugim načinom mletja večinoma zmanjša velikosti delcev.

Tabela 5: Številčna porazdelitev velikosti delcev, mletih z drugim načinom mletja pred UV-staranjem in po njem

Vzorci	d_m (μm)	$d_N \pm SD$ (μm)	d_{50} (μm)
1B	311	$296,20 \pm 124,10$	295,50
1B-UV	258,30	$280,90 \pm 115,70$	249,60
2B	284,60	$355,40 \pm 89,70$	295,90
2B-UV	290,20	$376,50 \pm 84,92$	302,80
3B	306,50	$371,80 \pm 78,95$	316,10
3B-UV	298,90	$365,6 \pm 90,21$	310,30

5 SKLEP

V diplomski nalogi smo obravnavali vpliv UV-sevanja na degradacijo mikroplastike iz polietilenskih in biorazgradljivih komercialnih vrečk. Med raziskovanjem smo pripravili mikroplastične delce treh vrst vrečk: konvencionalnih PE vrečk in dveh biorazgradljivih (mešanica škroba in PBAT) vrečk z dvema različnima načinoma mletja. Z analizo porazdelitve velikosti delcev, kjer smo primerjali številsko porazdelitev velikosti delcev mikroplastike, mlete z dvema različnima načinoma mletja, lahko potrdimo postavljeno hipotezo 1, v kateri smo predpostavili, da bomo z uporabo različnih načinov mletja pridobili različne porazdelitve velikosti delcev. Med nadaljnjo raziskavo smo mikroplastične delce izpostavili UV-sevanju in delno potrdili hipotezo 2, v kateri smo predpostavili, da se bo velikost delcev spremenila po izpostavitvi UV-sevanju, delci so postali manjši zaradi razpada v primeru vzorcev 2A, 3A, 1B in 3B. Tukaj moramo omeniti še, da smo predpostavili, da smo pri vzorcih 1A-UV in 2B-UV izbrali nereprezentativen vzorec za izpostavitve UV-sevanju, zato v tem primeru nismo dobili manjših delcev po razpadu. Zato bi za trdno potrditev hipoteze 2 morali izvesti ponovne meritve. V hipotezi 3 smo predpostavili, da bo izpostavljenost UV-sevanju kemijsko spremenila mikroplastiko, kar bo jasno vidno na FTIR-spektrih. Hipotezo lahko delno potrdimo, saj so se začele kazati spremembe predvsem pri mikroplastiki iz polietilenske vrečke (pokazali smo delno oksidacijo PE), a obsegi razpadov niso bili obsežni. Zaradi tega lahko trdimo, da so materiali obdržali večino svoje osnovne strukture. Kot smo predvideli že na začetku, je bila glavna omejitev diplomskega dela ta, da smo mikroplastične delce premalo časa izpostavili UV-sevanju.

Če bi se ponovno odločili za raziskovanje tega področja, bi morali vzorce izpostaviti UV-sevanju za daljši čas.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] Plastics Europe, The Circular Economy for Plastics, (2024) 1–114. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/the-circular-economy-for-plastics-a-european-overview-2/>.
- [2] Y. Xiang, L. Jiang, Y. Zhou, Z. Luo, D. Zhi, J. Yang, S.S. Lam, Microplastics and environmental pollutants: Key interaction and toxicology in aquatic and soil environments, *J. Hazard. Mater.* 422 (2022) 126843. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126843>.
- [3] Y. Chen, A.K. Awasthi, F. Wei, Q. Tan, J. Li, Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts, *Sci. Total Environ.* 752 (2021) 141772. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141772>.
- [4] R.C. Thompson, Y. Olson, R.P. Mitchell, A. Davis, S.J. Rowland, A.W.G. John, D. McGonigle, A.E. Russell, Lost at Sea: Where Is All the Plastic?, *Science* (80-.). 304 (2004) 838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>.
- [5] A. Wongklaw, Environmental Awareness and the Use of Disposable Plastic, *Int. J. Curr. Sci. Res. Rev.* 03 (2020) 199–202. <https://doi.org/10.47191/ijcsrr/v3-i12-01>.
- [6] S. Kubowicz, A.M. Booth, Biodegradability of Plastics: Challenges and Misconceptions, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 12058–12060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04051>.
- [7] European Bioplastics, <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (accessed August 6, 2024).
- [8] A. Rodríguez-Seijo, R. Pereira, Morphological and Physical Characterization of Microplastics, *Compr. Anal. Chem.* 75 (2017) 49–66. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.007>.
- [9] J.P.G.L. Frias, R. Nash, Microplastics: Finding a consensus on the definition, *Mar. Pollut. Bull.* 138 (2019) 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>.
- [10] M. Shahnawaz, M.K. Sangale, A.B. Ade, Bioremediation Technology for Plastic Waste, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-7492-0>.
- [11] C. Guerranti, T. Martellini, G. Perra, C. Scopetani, A. Cincinelli, Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 68 (2019) 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.007>.
- [12] N. Laskar, U. Kumar, Plastics and microplastics: A threat to environment, *Environ. Technol. Innov.* 14 (2019) 100352. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100352>.
- [13] S.E. Nelms, E.M. Duncan, A.C. Broderick, T.S. Galloway, M.H. Godfrey, M. Hamann, P.K. Lindeque, B.J. Godley, Plastic and marine turtles: A review and call for research, *ICES J. Mar. Sci.* 73 (2016) 165–181. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsv165>.
- [14] C. Vasile, M. Pascu, Practical Guide to Polyethylene, 2005.
- [15] M. Kamal Batra, ROLE OF ADDITIVES IN LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE (LLDPE) FILMS Project Report (2013-14) POLYETHYLENE

- ~ (CH₂-CH₂)_n~, (2013) 1–26.
- [16] Oenos, General Properties_ Technical Guide, Math. Sci. Eng. 111 (1974) 69–91.
- [17] Denial Mahata, S. Karthikeyan, R. Godse, V.K. Gupta, Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Polyester Synthesis Process and Product Development, Polym. Sci. - Ser. C. 63 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1811238221010045>.
- [18] T. Burford, W. Rieg, S. Madbouly, Biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), Phys. Sci. Rev. 8 (2023). <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0078>.
- [19] J. Jian, Z. Xiangbin, H. Xianbo, An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT, Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 3 (2020) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.001>.
- [20] I.A. do. S. Matusinho, T.F. Ramos, J.B. de Oliveira, E.F. Pedroso, P.P. de Souza, P.S. d. O. Patricio, Influence of Starch Source on Properties of Blends Based on Thermoplastic Starch and Poly(Butylene-Adipate-Co-Terephthalate), Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 7 (2024) 100433. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100433>.
- [21] D.R. Lu, C.M. Xiao, S.J. Xu, Starch-based completely biodegradable polymer materials, Express Polym. Lett. 3 (2009) 366–375. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.46>.
- [22] P. Tziourrou, S. Kordella, Y. Ardali, G. Papatheodorou, H.K. Karapanagioti, Microplastics formation based on degradation characteristics of beached plastic bags, Mar. Pollut. Bull. 169 (2021) 112470. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112470>.
- [23] I.D.L. Gómez, A.S. Escobar, The dilemma of plastic bags and their substitutes: A review on LCA studies, Sustain. Prod. Consum. 30 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.11.021>.
- [24] M. Yurtsever, U. Yurtsever, Commonly Used Disposable Plastic Bags as a Source of Microplastic in Environment, Springer Water. (2018) 99–106. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71279-6_14.
- [25] J. Vohlidal, Polymer degradation: A short review, Chem. Teach. Int. 3 (2021) 213–220. <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0015>.
- [26] Q. Chen, R. Auras, M. Corredig, J.J.K. Kirkensgaard, A. Mamakhel, I. Uysal-Unalan, New opportunities for sustainable bioplastic development: Tailorable polymorphic and three-phase crystallization of stereocomplex polylactide by layered double hydroxide, Int. J. Biol. Macromol. 222 (2022) 1101–1109. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.205>.
- [27] Mettler toledo - Ftir spectroscopy, https://www.mt.com/us/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy.html (accessed July 9, 2024).
- [28] Mettler Toledo - ATR-FTIR Spectroscopy, https://www.mt.com/us/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html (accessed July 9, 2024).
- [29] Laser diffraction - Microtrac bluewave,

- <https://www.microtrac.com/products/particle-size-shape-analysis/laser-diffraction/bluewave/> (accessed July 9, 2024).
- [30] Brian C. Smith, IR Spectral Interpretation Workshop: The Infrared Spectra of Polymers II: Polyethylene, 36 (2021) 24–31. <https://www.spectroscopyonline.com/view/the-infrared-spectra-of-polymers-ii-polyethylene>.
- [31] M. Doğan, Ultraviolet light accelerates the degradation of polyethylene plastics, Microsc. Res. Tech. 84 (2021) 2774–2783. <https://doi.org/10.1002/jemt.23838>.
- [32] L.T. Bich Nguyet, V.T. Nguyen, Smart Starch-Gelatin Films Incorporated with Curcumin, Orient. J. Chem. 36 (2020) 1088–1095. <https://doi.org/10.13005/ojc/360610>.
- [33] R.M. Qiao, C.P. Zhao, J.L. Liu, M.L. Zhang, W.Q. He, Synthesis of Novel Ultraviolet Absorbers and Preparation and Field Application of Anti-Ultraviolet Aging PBAT/UVA Films, Polymers (Basel). 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14071434>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: a) Mikrokroglice, ki jih vsebuje šampon za lase (polietilen na seznamu sestavin); b–c) mikrokroglice, ekstrahirane iz kozmetičnih izdelkov; d) primer navedenih mikrokroglic, ki so sestavine kozmetičnega izdelka [11]	5
Slika 2: Plastični delci, ekstrahirani iz prebavnega trakta zelene želve [13]	6
Slika 3: Shematski prikaz razvejanosti različnih vrst polietilena [16]	7
Slika 4: Shema sinteze PBAT [19]	8
Slika 5: Molekulska struktura škroba [21]	9
Slika 6: Vrečke za enkratno uporabo: a) biorazgradljiva vrečka Piskar, b) italijanska biorazgradljiva vrečka in c) polietilenska vrečka	12
Slika 7: Vibracijski mlin Millmix 20	13
Slika 8: Laboratorijski mlin IKA	14
Slika 9: Mlevna bobna z okroglima mlevnima telesoma	14
Slika 10: Ultracentrifugalni mlin ZM 300	15
Slika 11: Nestarani mleti vzorci vrečk z oznakami	15
Slika 12: Komora Q-SUN za UV-staranje	16
Slika 13: UV-starani mleti vzorci vrečk z oznakami	17
Slika 14: Spektrometer Perkin Elmer, Spectrum Two	18
Slika 15: Microtrac Bluewave	18
Slika 16: Primerjava FTIR-spektrov nestaranih (oznaka 1A) in UV-staranih (oznaka 1A-UV) vzorcev polietilenske vrečke, mlete s prvim načinom mletja	21
Slika 17: Primerjava FTIR-spektrov nestaranih (oznaka 2A) in UV-staranih (oznaka 2A-UV) vzorcev biorazgradljive italijanske vrečke, mlete s prvim načinom mletja	22
Slika 18: Primerjava FTIR-spektrov nestaranih (oznaka 3A) in UV-staranih (oznaka 3A-UV) vzorcev biorazgradljive vrečke Piskar, mlete s prvim načinom mletja	23
Slika 19: Primerjava številske porazdelitve velikosti delcev mikroplastike, mlete z dvema različnima načinoma mletja (modri histogram predstavlja prvi način mletja, oranžni histogram predstavlja drugi način mletja)	24
Slika 20: Vpliv UV-staranja na številsko porazdelitev velikosti delcev mikroplastike, mlete s prvim načinom mletja (modri histogram – pred UV-staranjem, oranžni histogram – po UV-staranju)	26
Slika 21: Vpliv UV-sevanja na številsko porazdelitev velikosti delcev mikroplastike, mlete z drugim načinom mletja (modri histogram – pred UV-staranjem, oranžni histogram – po UV-staranju)	28
Slika 22: FTIR-spekter vzorca 1A	38
Slika 23: FTIR-spekter vzorca 1A-UV	38
Slika 24: FTIR-spekter vzorca 2A	38
Slika 25: FTIR-spekter vzorca 2A-UV	39
Slika 26: FTIR-spekter vzorca 3A	39
Slika 27: FTIR-spekter vzorca 3A-UV	39

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Seznam zmletih nestaranih vzorcev z uporabljenimi oznakami, vrsto uporabljene vrečke in načinom mletja	13
Tabela 2: Seznam UV-staranih zmletih vzorcev z oznakami	16
Tabela 3: Številčna porazdelitev velikosti delcev, mletih z dvema različnima načinoma mletja	25
Tabela 4: Številčna porazdelitev velikosti delcev, mletih s prvim načinom mletja pred UV-staranjem in po njem	27
Tabela 5: Številčna porazdelitev velikosti delcev, mletih z drugim načinom mletja pred UV-staranjem in po njem	29

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

d_m - modus (μm)

$d_N \pm SD$ - povprečna velikost z odklonom standardne deviacije (μm)

d_{50} - mediana (μm)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

UV - ultravijolično

ZAG - Zavod za gradbeništvo Slovenije

UL-FKKT - Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani

HDPE - polietilen visoke gostote

LDPE - polietilen nizke gostote

LLDPE - linearni polietilen nizke gostote

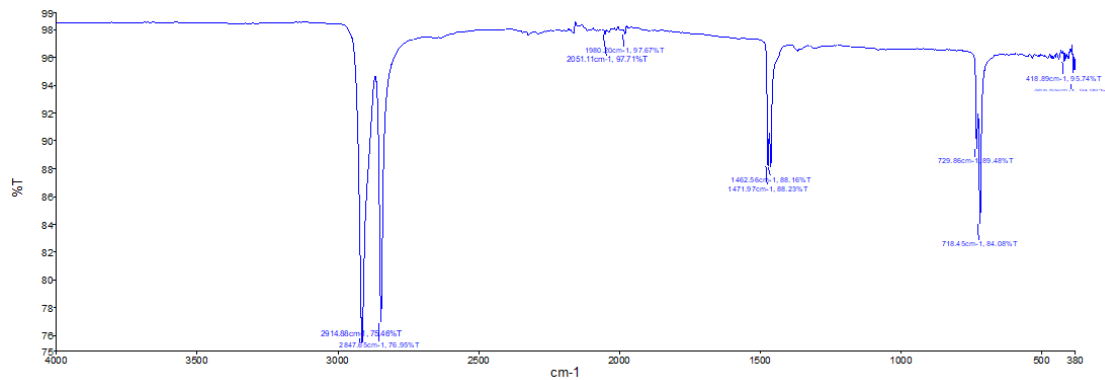
PBAT - polibutilen adipat tereftalat

FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

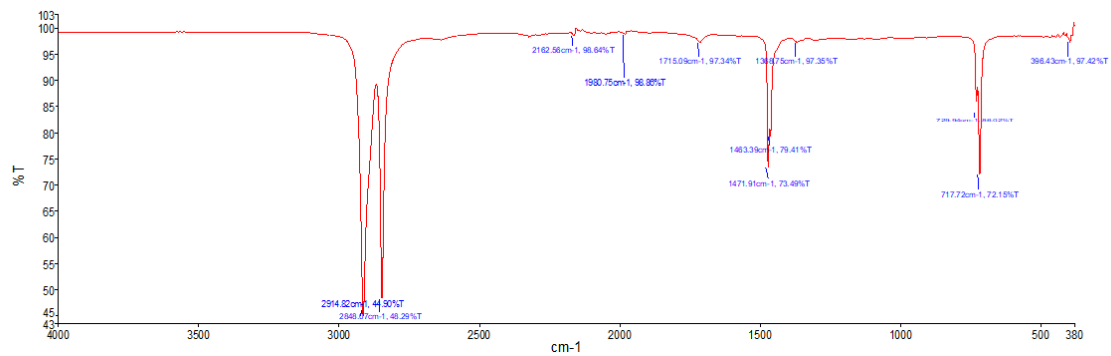
ATR - oslabljen popolni odboj

PRILOGE

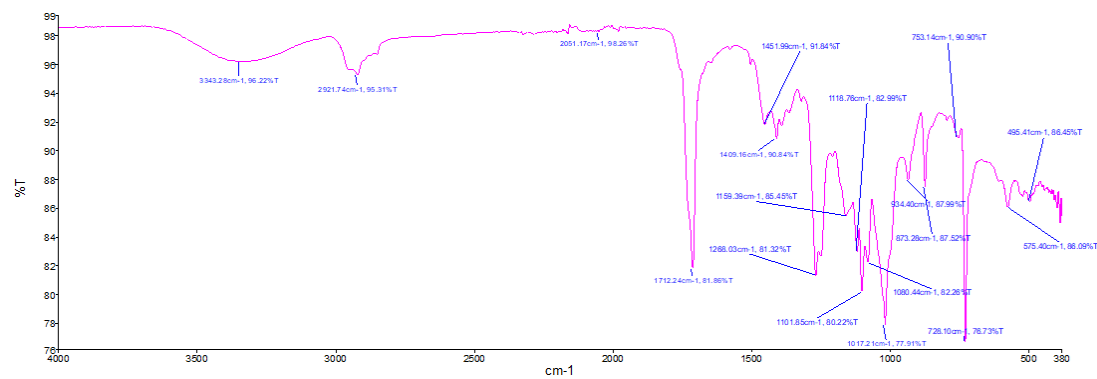
Priloga 1: FTIR-vzorci



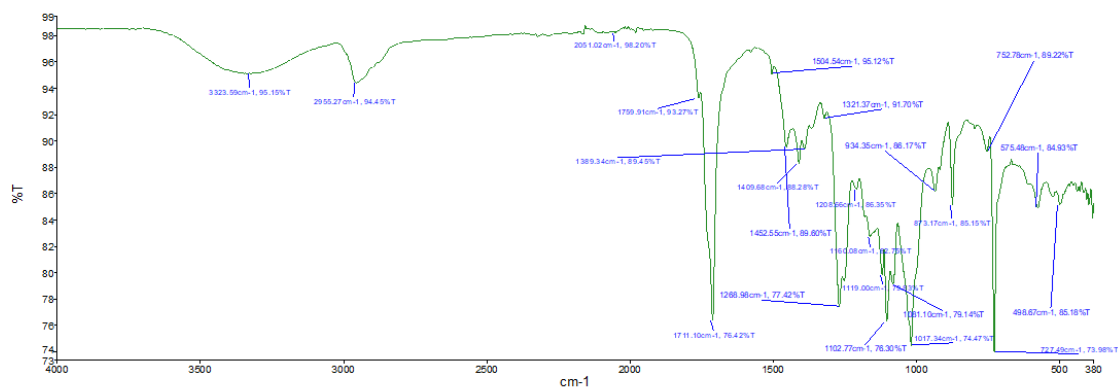
Slika 22: FTIR-spekter vzorca 1A



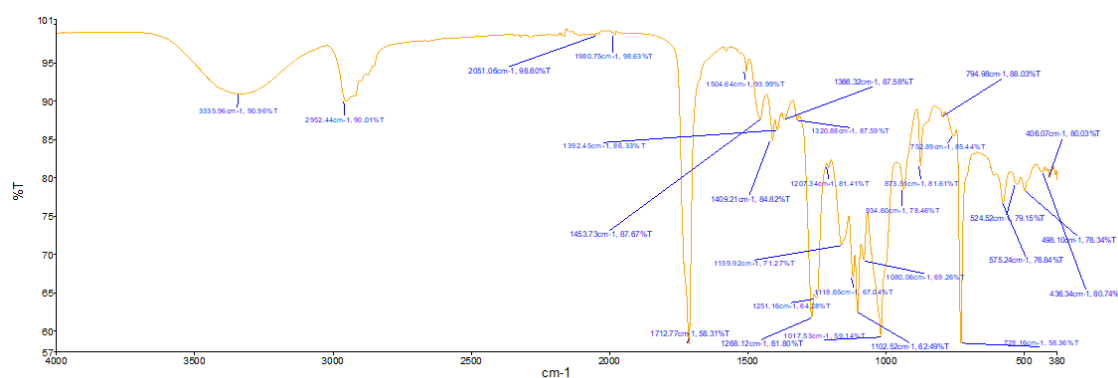
Slika 23: FTIR-spekter vzorca 1A-UV



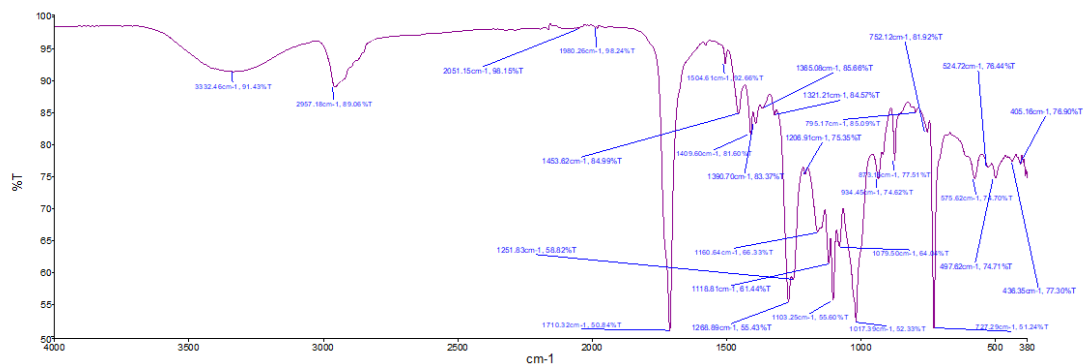
Slika 24: FTIR-spekter vzorca 2A



Slika 25: FTIR-spekter vzorca 2A-UV



Slika 26: FTIR-spekter vzorca 3A



Slika 27: FTIR-spekter vzorca 3A-UV