

Methodenentwicklung zur Kunststoffanalytik in organischen Düngern

Swiss Competence Centers for Energy Research
Biomass for Swiss Energy Future

ZHAW / 17.11.2016

Yves Moser, Michael Edelmann (ZHAW LSFM / ICBT)



Inhalt der Präsentation

- Projektteam
- Fragestellung
- Ziele
- Zustand
- Laborversuche an der ZHAW
- Erste Resultate

Projektteam ZHAW

- Institut für Chemie und Biotechnologie
 - Fachstelle Umweltbiotechnologie
www.zhaw.ch/icbt/umweltbiotech
Prof. Dr. Urs Baier, Biotechnologe ETHZ, Projektkoordination
Yves Moser, Umweltingenieur ZFH, Projektmitarbeit
 - Fachstelle Funktionelle Materialien und Nanotechnologie
www.zhaw.ch/icbt/nanotechnologie
Dr. Christian Adlhart, Chemiker ETHZ, Projektkoordination
Michael Edelman, Chemiker ZFH, Projektmitarbeit

Fragestellung

Das ICBT der ZHAW in Wädenswil wurde durch das BAFU mit folgender Fragestellung beauftragt:

- Frage 1:
Lässt sich - mit einem vernünftigen Aufwand und einer guten Genauigkeit – der Gesamtgehalt (d.h. auch Partikel <2mm) an Kunststoffpartikel in Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse in Kompost und Gärgut quantitativ bestimmen?
- Frage 2:
Welche Methoden kommen in Frage wenn der erlaubte Höchstgehalt im Kompost und Gärgut bei 0.1 Gew.-% (bezogen auf die Trockenmasse) liegt?

[1, 2, 3, 4, 5]

Die Ziele

- **Muss**
 - Methode zu Bestimmung Gesamtkunststoff nach ChemRRV: 0.1 % d.TS als Summe aller Kunststoffe
 - Durchführbar in einem akkreditiertes Umweltlabor

- **Kann/Soll**
 - Unterscheidung von biologisch Abbaubaren zu fossilen Kunststofftypen
 - Bestimmung von Leittypen (PE, PU, PET, PS, PLA)

Zustand: Feststellung

- Kein Nachweis des Gesamtkunststoffs
 - Nur bis max. 2 mm Partikelgrösse
- Sehr aufwändige Analytik
 - Sieb/Schüttelturm
 - Manuelles Aussortieren in einer Grössenfraktion
- Keine Vorschriften zu Analytik oder Methodik
- Keine Unterscheidung biogener zu fossiler Herkunft

Laborversuche der ZHAW

Probenvorbereitung:

a) Homogenisieren

- Mahlen in der Kugelmühle
- Mahlen in der Cryomühle

b) Aufkonzentrieren

- Separation durch Flotation, Dichte und Zentrifugation
- Abtrennen der Matrix durch oxidative Aufschlüsse

Laborversuche der ZHAW

Analytik:

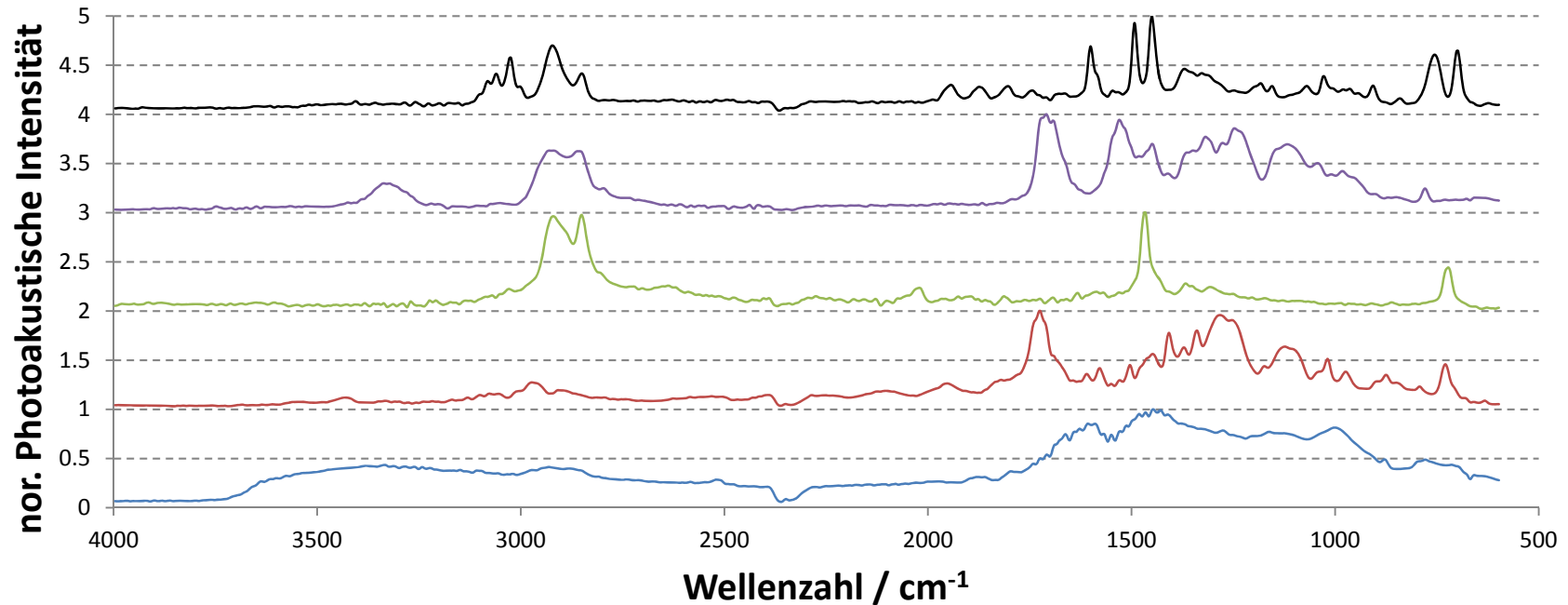
Polymerleittypen in einem Modellsubstrat

- Infrarotspektroskopie (Photoakustische Detektion)
- Nahinfrarotspektroskopie (Reflexion)
- Thermogravimetrische Analyse mit anschliessender Quantifizierung der Zersetzungsprodukte mittels Thermodesorptions-GC-MS

Dabei sollen die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Techniken ermittelt werden. Auch die Frage ob eine Analyse von Polymergemischen möglich ist soll beantwortet werden.

Erste Resultate: Photoakustische Infrarotspektroskopie

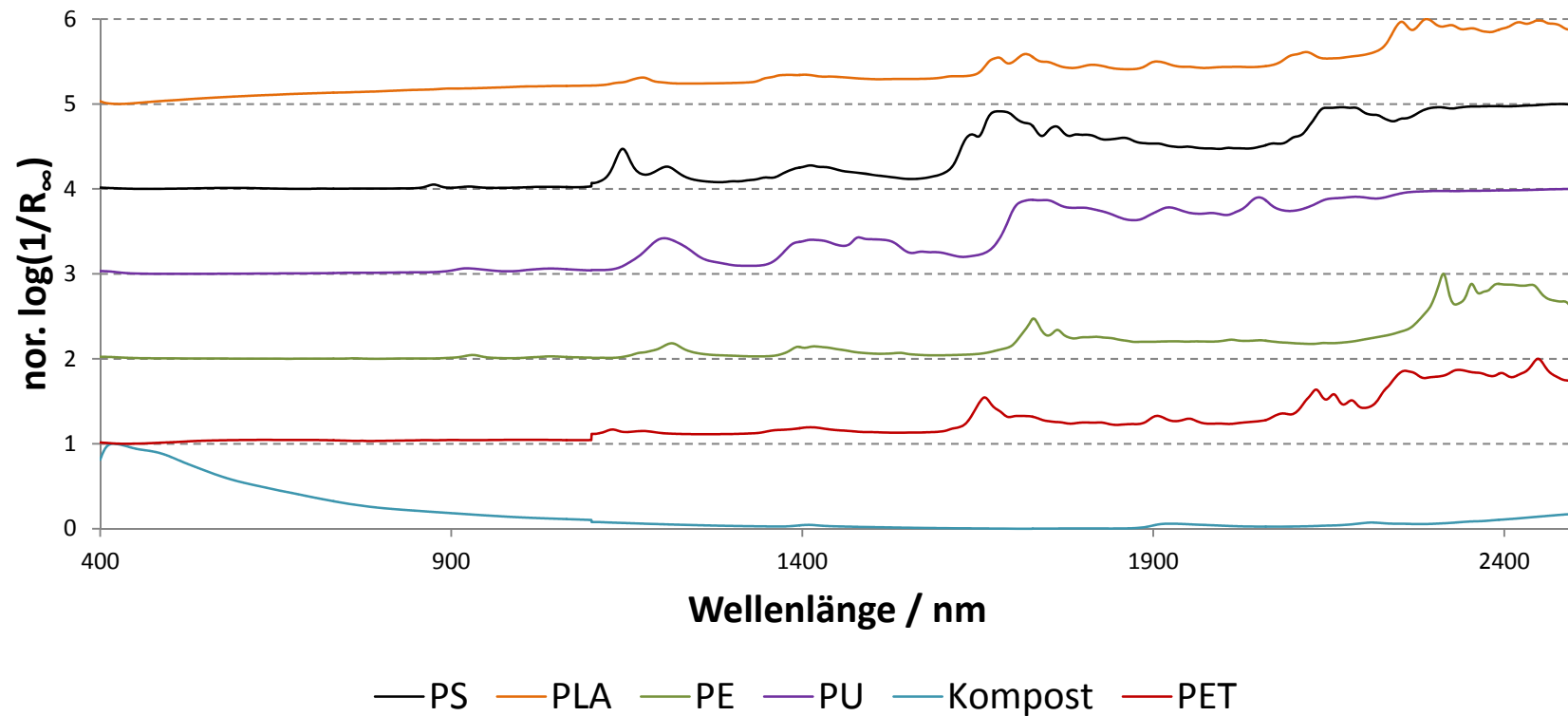
- Polymere qualitativ unterscheidbar, quantitativ in Arbeit



— Kompost — PET — PE — PU — PS

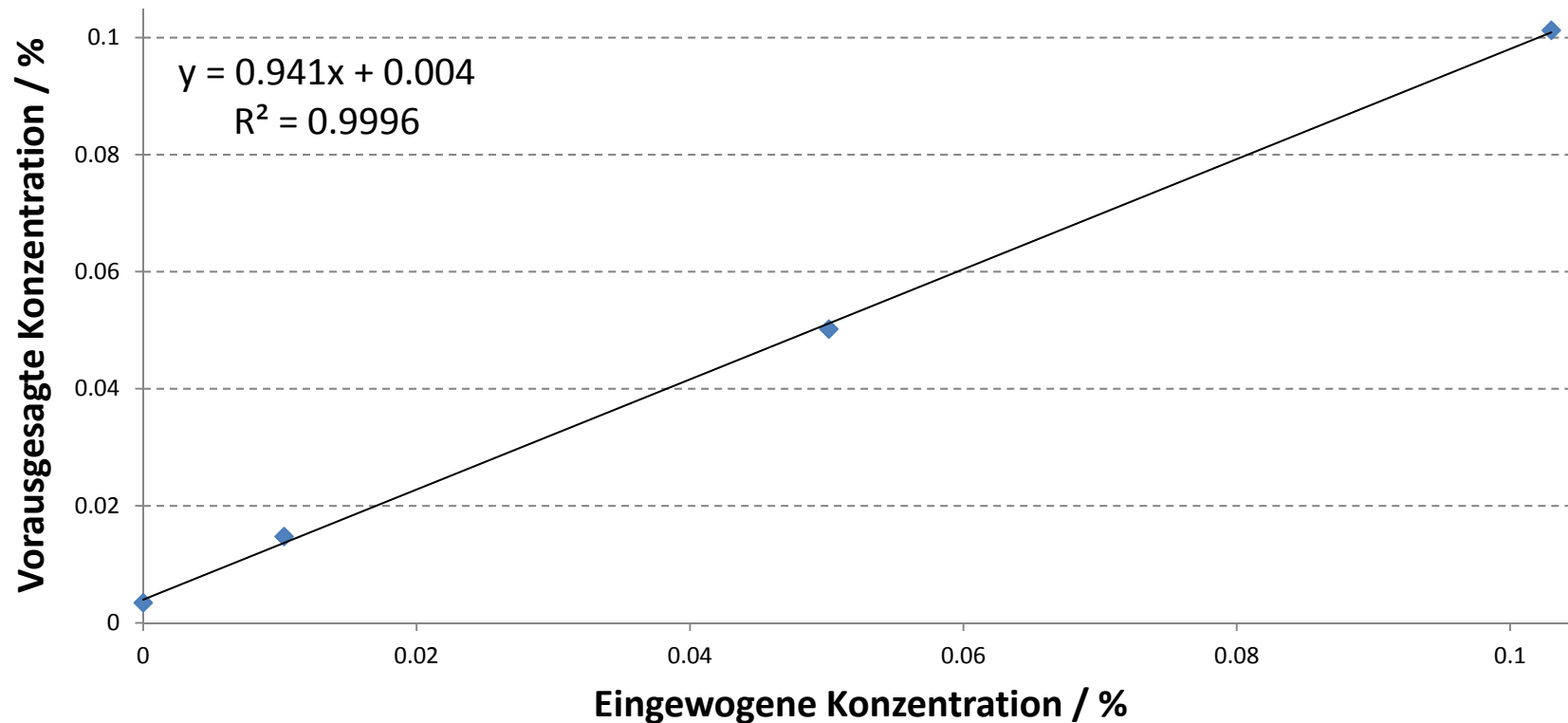
Erste Resultate: Nahinfrarotspektroskopie

- Polymere qualitativ unterscheidbar



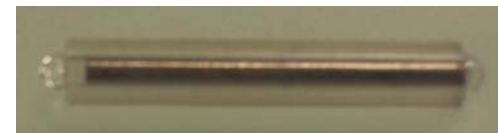
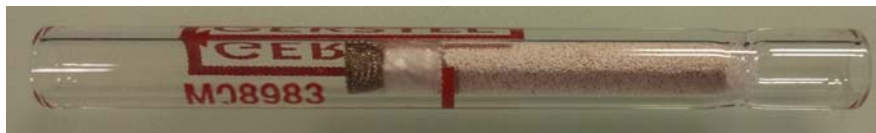
Erste Resultate: Nahinfrarotspektroskopie

- PE quantifizierbar, Bestimmungsgrenze 0.01% (1 Modelkompost)



Laufende Versuche: Thermogravimetrie

- Adaption der Methode von Braun et. al
 - 1 % Bestimmungsgrenze von PE in Sedimentmatrix
 - 4 mg Einwaage in Thermogravimetrie Apparatur
 - 4 µg PE quantitativ bestimmbar
- Wie kann der Grenzwert von 0.1% Kunststoff erreicht werden?
 - Durch Erhöhung der Einwaage
 - Durch Optimierung der Methode
 - Pulverförmiges Adsorbens anstelle von einem beschichteten Magnetrührfisch



Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method



Erik Dümichen^a, Anne-Kathrin Barthel^a, Ulrike Braun^{a,*}, Claus G. Bannick^b, Kathrin Brand^{b,c}, Martin Jekel^c, Rainer Senz^d

^aBAM Federal Institute for Material Research and Testing, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

^bLBA Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau-Roßlau, Germany

^cTechnical University of Berlin, Water Urban Area, Strasse des 17 Juni, 10623 Berlin, Germany

^dBeuth University of Applied Sciences, Luxemburger Straße 10, 13353 Berlin, Germany

Quellenverzeichnis

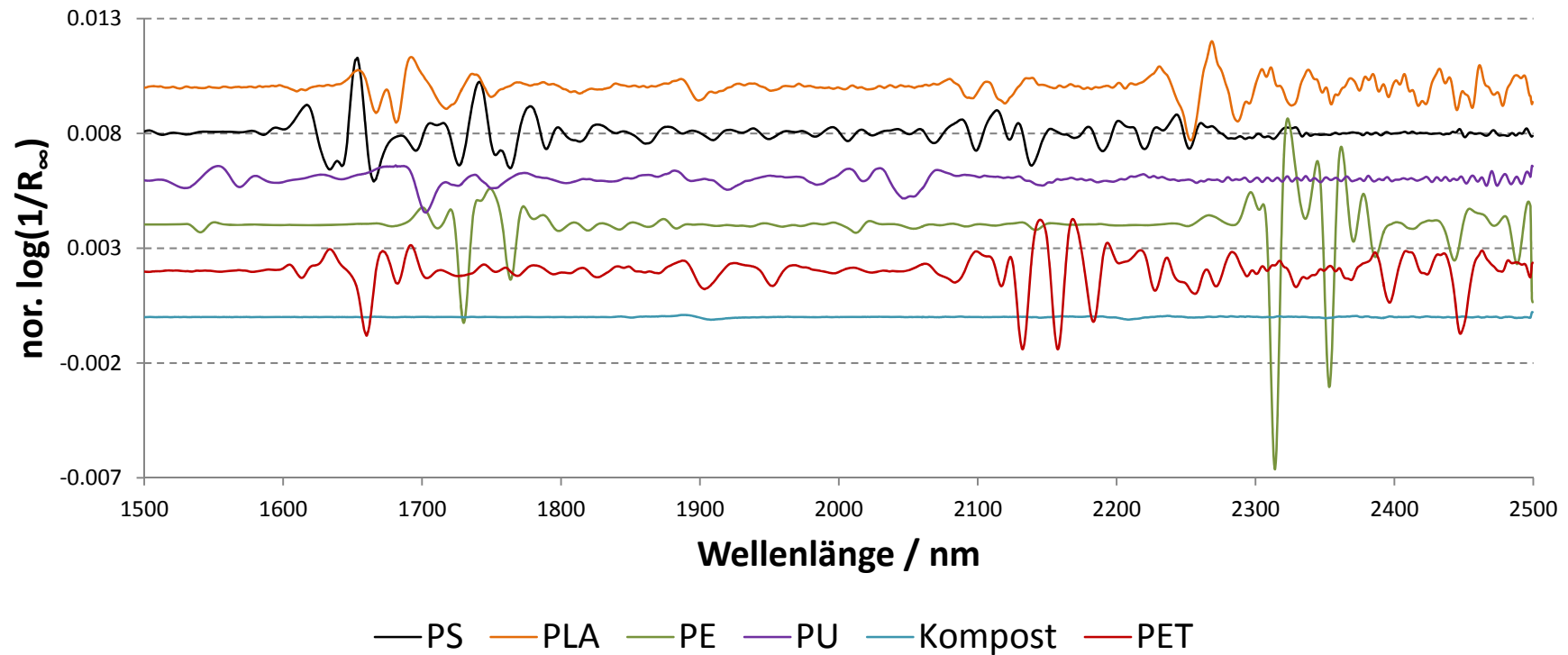
- [1] M. Claessens, L. Van Cauwenberghe, M. Vandegehuchte und C. Janssen, „New techniques for the detection of microplastics in sediments an field collected organisms,“ Marine Pollution Bulletin, pp. 227-233, 2013 - <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>.
- [2] E. Dümichen, A.-K. Barthel, U. Braun, C. G. Bannick, K. Brand, M. Jekel und R. Senz, „Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thhermal decomposition method,“ Water Research, Bd. 85, pp. 451 - 457, 2015 - <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002>.
- [3] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. Thompson und M. Thiel, „Microplastics in the Marine Environment: A Review of Methods Used for Identification and Quantification,“ Enironmental Science & Technology, pp. 3060-3075, 2012 - dx.doi.org/10.1021/es2031505.
- [4] H. Imhof, J. Schmid, R. Niessner, N. Ivleva und C. Laforsch, „A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments,“ American Society of Limnology and Oceanography - DOI 10.4319/lom.2012.10.524, pp. 524-537, 2012.
- [5] M.-T. Nuelle, J. H. Dekiff, D. Remy und E. Fries, „A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments,“ Environmental Pollution, pp. 161-169, 2014 - <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>.
- [6] NF-U44-164, "Amendements organiques et supports de culture - Méthode d'analyse des composants inertes - Méthode à l'eau de Javel," AFNOR, 2014.
- [7] B. Stauffacher, „Kunststoff im Kompost,“ HSR - Hochschule für Technik Rapperswil, 2014.
- [8] L. Cabernard, E. Durisch-Kaiser, J.-C. Vogel, D. Rentsch und P. Niederhauser, „Mikroplastik in Abwasser und Gewässern,“ Aqua und Gas - Schweizerischer Verein des Gas- und Wasserfaches SVGW, Zürich, 2016.
- [9] B. Liebmann, H. Brielmann, H. Heinfellner, P. Hohenblum, S. Köppel, S. Schaden und M. Uhl, „Mikroplastik in der Umwelt - Vorkommen, Nachweis und Handlungsbedarf,“ Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2015.
- [10] B. Stuart, C. Warren, Jones und R.W., „Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Infrared spectroscopy,“ John Wiley & Sons, Inc, 2015, DOI: 10.1002/0471238961.0914061810151405.a01.pub3.
- [11] J. P. Eubeler, M. Bernhard, S. Zok und T. P. Knepper, „Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures,“ Trends in Analytical Chemistry, Bd. 28, Nr. 9, pp. 1057-1072, 2009.
- [12] T. Huth-Fehre, R. Feldhoff, T. Kantimm, L. Quick, F. C. K. Winter, W. van den Broek, D. Wienke, W. Melssen und L. Buydens, „NIR - Remote Sensing and Actificial Neural Networks for Rapid Identification of Post Consumer Plastics,“ Journal of Molecular Structure, pp. 143-146, 1995 - SSDI 0022-2860(95)08609-9.
- [13] G. Lunn, "Chromatography, Liquid", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2013 - DOI: 10.1002/0471238961.0308181512211414.a01.pub2.
- [14] Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung - BioAbfV)
- [15] W. F. Brinton COMPOST QUALITY STANDARDS & GUIDELINES 2000 prepared for New York State Association of Recyclers

Zustand: Grenzwerte

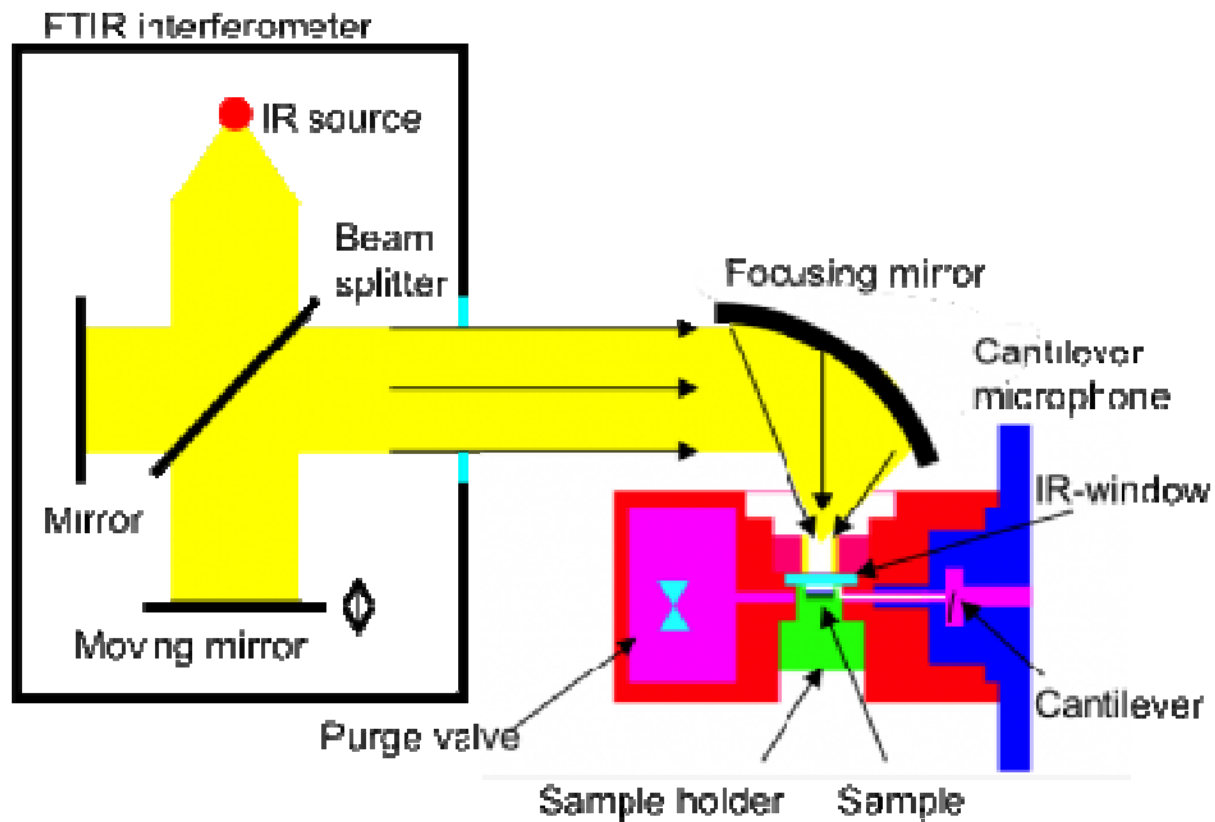
Länder mit Standard	Anthropomorphe Fremdstoffe (Glas, Kunststoff, Metalle) / Gew.-% in der Trockensubstanz	Spezifischer Grenzwert für Polymere / Gew.-% in der Trockensubstanz	Korngrösse / mm
Österreich	< 2%	-	> 2
Belgien	Keine sichtbare Fremdstoffe, max 0.5%	-	> 2
Frankreich	<20%	< 6%	> 5
Deutschland	< 0.5%	-	> 2
Italien	< 3%	-	-
Niederlande	< 0.5%	-	> 2
Spanien	“Frei von Fremdstoffen”	-	-
Grossbritannien	< 1%	< 0.5%	> 2
Schweiz	< 0.4 % (ohne Polymere)	< 0.1%	> 2

Erste Resultate: Nahinfrarotspektroskopie

- Polymere qualitativ unterscheidbar, 2te Ableitung

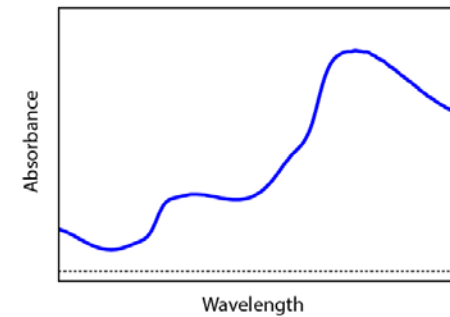
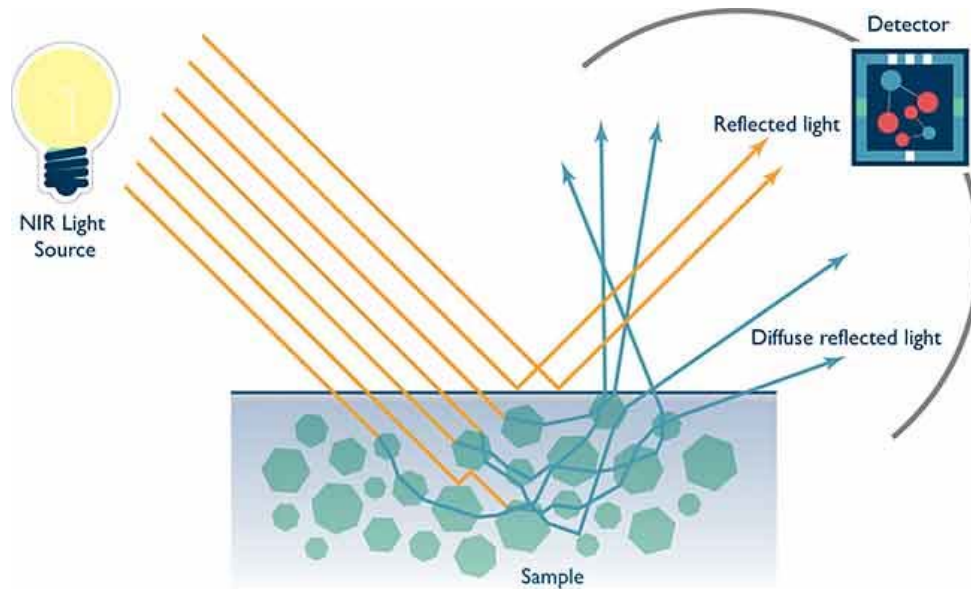


PAS FTIR Spektroskopie

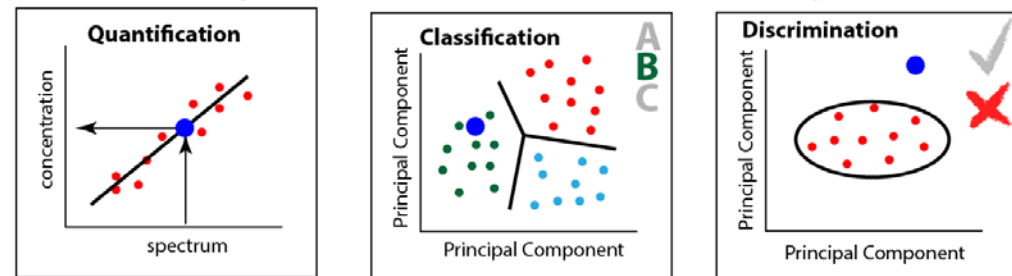


<http://www.gasera.fi/technology/solid-phase-pas/>

NIR Spektroskopie

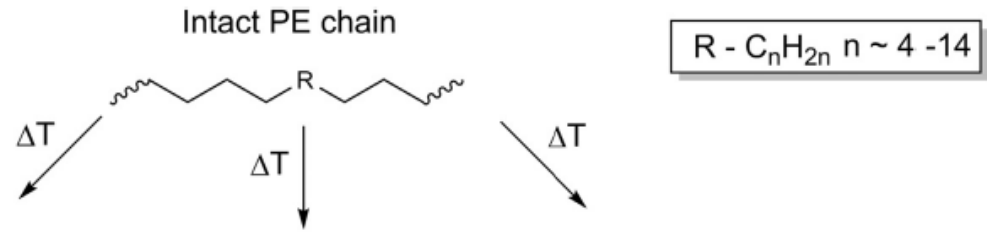


<https://www.researchgate.net/publication/289993540>

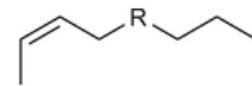
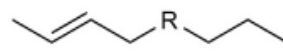
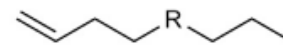
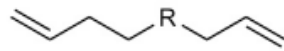


<http://oceanoptics.com/chemometric-analysis-of-food-quality/>

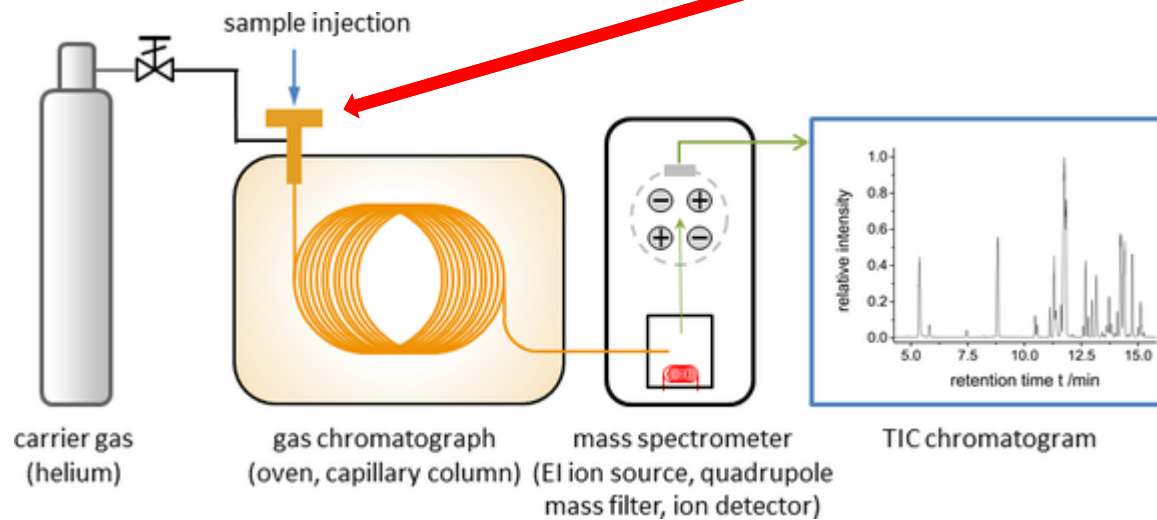
TGA-TD-GC-MS



di-unsaturated hydrocarbons mono-unsaturated hydrocarbons saturated hydrocarbons



[2]



<http://www.skz.de/en/research/technicalfacilities/pruefverfahren1/spektroskopie1/4870>