

Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
Postbus 80015
3508 TA Utrecht

www.tno.nl

T +31 88 866 42 56
F +31 88 866 44 75

TNO-rapport | Publiekrapport

R12693-a

Ontwikkeling van een thermo-analytische kwantificatie methode voor analyse van Microplasticvezels uit textiel

Datum	13 maart 2023
Auteur(s)	Jorg Roosma, Alex van Renesse van Duivenbode, Elena Höppener, Andrea Brunner
Exemplaarnummer	
Oplage	
Aantal pagina's	54 (incl. bijlagen)
Aantal bijlagen	
Opdrachtgever	Ministerie IenW
Projectnaam	IenW textiel programma fase 2
Projectnummer	060.50390

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2023 TNO

Managementsamenvatting

Microplasticvezels uit textiel zijn vaste plastic deeltjes kleiner dan vijf millimeter die ontstaan tijdens de productie, het gebruik en het wassen van kleding. De verwachting is dat met de toename van het gebruik van plastic, de emissie van microplastic naar het milieu alleen maar zal toenemen. Hierbij zijn microplasticvezels afkomstig van textiel een van de grootste bronnen van microplastics in Nederland, met een emissie van bijna 100 tonnen jaarlijks. Met steun van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW) is daarom eind 2019 een stakeholdernetwerk MPV (Microplasticvezels) opgezet met stakeholders uit de textiel-, wasmachine- en wasmiddelenbranche, kennisinstituten, waterschappen, en NGO's. Het netwerk heeft het doel om de emissie van microplasticvezels uit textiel naar het milieu te verminderen en te voorkomen en sluit daarmee aan bij de ambities en microplastic verminderingmaatregelen in het Europese Green Deal. Een randvoorwaarde om dit doel te bereiken is dat het effect van genomen maatregelen gemeten kan worden. Dit vereist een gestandaardiseerde, uniforme meetmethode voor het kwantitatief meten van microplasticvezels.

In 2022 is TNO in opdracht van IenW / RWS en in samenwerking met Saxion en TKT bezig geweest met het ontwikkelen van een uniforme meetmethode voor het kwantificeren van microplasticvezelafgifte uit kleding tijdens wassen waarvan de resultaten in dit rapport zijn beschreven.

In dit rapport is de ontwikkeling van een uniforme meetmethode voor het kwantificeren van microplasticvezelafgifte uit kleding in water beschreven. Met deze methode kunnen de twee polymeertypes die in kleding het meest gebruikt worden, polyester en nylon (polyamide), worden gemeten. Het is een thermo-analytische methode gebaseerd op Thermische Extractie en Desorptie in combinatie met Gaschromatografie en Massaspectrometrie (TED-GCMS). De meetmethode is opgezet met droge textiellapjes en testwaters als referentiemonsters en vervolgens getest op inzetbaarheid in de praktijk door het meten van monsters uit twee industriële wasserijen. Naast de meetmethode stellen we een modulaire opwerkmethode voor uit een serie opties van voorberekings-technieken die kunnen worden toegepast en geoptimaliseerd per type monster. In combinatie zijn de TED-GCMS en de modulaire opwerkmethode in de hele microplasticvezels vervuilingssketen van textielproductie tot en met afvalwaterzuivering toepasbaar voor snelle identificatie en kwantificatie.

TED-GCMS geeft informatie over het type polymeer en de concentratie (mg/L) hiervan in een monster, maar niet over de deeltjesgrootte van de microplasticvezels. Scanning elektronenmicroscopie (SEM) metingen gecombineerd met Röntgen Microanalyse (RMA) is daarom gebruikt om meer inzicht te krijgen in de grootteverdeling van de microplasticvezels en de aanwezigheid van nanodeeltjes in de testwaters. SEM-RMA is een goede aanvulling op de TED-GCMS methode om de deeltjesgrootteverdeling van vezels in een monster te bepalen en zo ook meer inzicht te krijgen van de mogelijke bronnen.

De uniforme meetmethode, de bijbehorende modulaire monstervoorberekingsmethode en de aanvullende SEM analyses zullen verder in de praktijk moeten worden getest. Bij voorkeur gaat dit plaatsvinden langs de gehele textielketen. Hierdoor kan de methode voor elk type monster worden geoptimaliseerd en uiteindelijk gevalideerd. Validatie is nodig om de methode breed en door andere onderzoeksinstituten te kunnen toepassen.

De ontwikkelde uniforme meetmethode kan als analysestrategie worden toegepast, al dan niet in combinatie met SEM analyses voor deeltjesgrootte informatie, om meer

inzicht te krijgen over de aanwezigheid van microplasticvezels op verschillende punten in de keten. In het adviesrapport uit 2021 zijn hier, in overleg met het Stakeholdernetwerk MPV, een drietal pilots voor voorgesteld die zich focussen op (1) de effectiviteit van filters als afvangsystemen, (2) de effectiviteit van rioolwaterzuivering bij het waterbeheer, en (3) voor Textiel- (materiaal) en wasproces optimalisatie. Deze voorgestelde pilots zijn nog steeds belangrijk voor de verdere implementatie en optimalisatie van de uniforme meetmethode en de benodigde volgende stap richting het meten van het effect van genomen maatregelen voor microplasticvezel vermindering. Voor het opzetten en uitvoeren van de pilots is de medewerking van (commerciële) partners uit het stakeholdernetwerk noodzakelijk.

Inhoudsopgave

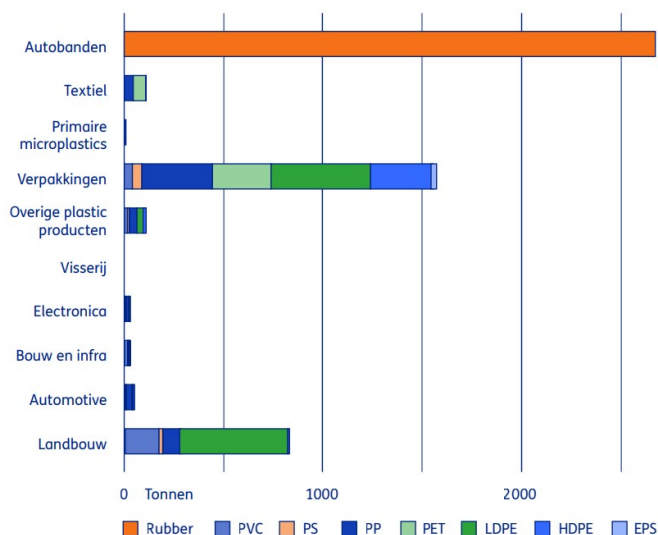
Managementsamenvatting	2
1 Inleiding	5
1.1 Microplasticvezels uit textiel	5
1.2 De behoefte aan een uniforme meetmethode	6
1.3 Thermische Extractie en Desorptie in combinatie met Gaschromatografie gekoppeld aan Massaspectrometrie (TED-GCMS).....	7
1.4 Dit rapport	7
2 Monsterselectie.....	9
2.1 Droge referentiemonsters	9
2.2 Natte referentiemonsters	10
2.3 Praktijkmonsters uit industriële wasserijen	11
3 Monstervoorbewerking	14
4 Methodeontwikkeling met behulp van goed gedefinieerde droge samples....	16
4.1 TED-GCMS.....	16
4.2 Meetresultaten	16
5 Methodeontwikkeling met behulp van testwaters met microvezels	24
5.1 Meetresultaten testwaters met vaste stof methode	24
5.2 Meetresultaten testwaters d.m.v. 'microvezels oplossen' methode	29
5.3 Meetresultaten praktijksamples	31
5.4 Resultaten organische digestie	34
5.5 Scanning elektronenmicroscopie.....	35
6 Discussie	41
6.1 Uniforme meetmethode	41
6.2 Modulaire monstervoorbewerking	41
7 Conclusie en Vervolgadvies	44
7.1 Conclusie	44
7.2 Vervolgadvies	44
8 Ondertekening	46
Bijlage(n)	
A Samenstelling non-phosphate reference detergent (ECE-1998)	
B Werkwijze aanmaak model afvalwatersamples	
C Lijst met afkortingen	

1 Inleiding

1.1 Microplasticvezels uit textiel

Microplastics zijn vaste plastic deeltjes, kleiner dan vijf millimeter, die in allerlei verschillende vormen en afmetingen voorkomen¹. Ze worden onder andere toegepast in producten, ontstaan door slijtage tijdens gebruik en worden gevormd door de degradatie van plasticafval aanwezig in het milieu. Inmiddels zijn microplastics overal te vinden en met de stijgende productie van plastic zal de aanwezigheid in het milieu alleen maar groeien². Door lucht, water en voedsel bereiken deze deeltjes ook de mens, echter zijn de effecten van deze deeltjes op de gezondheid tot op heden nog onvoldoende bekend. Dit komt voornamelijk door een gebrek aan geschikte data voor een humane risicobeoordeling. Een van de oorzaken hiervoor is de heterogeniteit van de methoden die worden gebruikt om deeltjes in milieumonsters te identificeren en te kwantificeren, evenals om de effecten van microplastics te bestuderen³. Ondanks dat er nog weinig bekend is over de effecten van deze deeltjes op het milieu en de mens, de aanwezigheid van microplastics zal naar verwachting alleen maar toenemen. Omdat negatieve effecten op de lange termijn niet kunnen worden uitgesloten, is het daarom belangrijk om het voorzorgsprincipe toe te passen⁴. Het is daarbij van belang om de emissie van deze deeltjes te voorkomen waar mogelijk.

In Nederland zijn er verscheidene bronnen van microplastics, met de vorming van microplasticvezels (MPVs) als een van de voornaamste. In een recent Whitepaper⁵ van TNO komen microplastics afkomstig van textiel naar voren als vier-na grootste bron, met een emissie van rond de 100 ton per jaar. De getallen uit dit Whitepaper zijn gebaseerd op een materiaalstroom analyse en komen overeen met de emissiewaarden uit een eerder RIVM rapport uit 2018 naar de (geschatte) bronnen van microplastics in Nederlandse wateren⁶ en overzicht van de verschillende bronnen van microplastics in Nederland is weergegeven in



Figuur 1.

Figuur 1 Microplastics vorming per sector en polymeertype (NL). Afbeelding overgenomen van bron.

Ook in de Green Deal⁷, een programma van de Europese Unie om klimaatverandering tegen te gaan, is er sinds 2021 speciale aandacht voor de aanpak van onbewuste microplasticvezels. De eerste impact van het beleid, in de vorm van verminderingsmaatregelen, wordt eind 2022 verwacht. In de Green Deal zal extra aandacht worden besteed aan microplastics uit autobanden, textiel en pre-producte pellets.

Anders dan bv. bij autobanden, is de omlooptijd van textiel lang. Kleding kan nog tientallen jaren na productie in omloop blijven, gewassen worden en hierbij microplasticvezels afgegeven. Bovendien zijn plasticvezels in textiel niet in alle gevallen eenvoudig te vervangen door andere materialen. Bronaanpak van microplasticvezels door onder andere verbeterde materiaalkeuze is naar verwachting een effectieve aanpak richting microplastics vermindering, echter vergt een dergelijke ontwikkeling tijd en is deze aanpak niet toepasbaar op de grote hoeveelheid textiel dat al in omloop is. Om deze reden is het wenselijk om door de gehele levenscyclus van textiel, van productie, gebruik tot aan de waterzuivering, te kijken naar mogelijke mitigatiestrategieën. Door het meten van welke microplasticvezels (kwalitatief) in welke mate (kwantitatief) bij welke stap in de keten vrij komen, wordt er kennis vergaard die nodig is om de volgende stappen te zetten richting de vermindering van microplasticvezels uit textiel. Om dit te kunnen doen is een meetmethode nodig die in staat is om MPV emissie door de gehele textielketen in kaart te kunnen brengen; een uniforme meetmethode. De uniforme meetmethode die in dit rapport is uitgewerkt en beschreven, wordt daarbij beschouwd als een voorwaarde voor de beoogde ketenaanpak mits ze geïmplementeerd wordt in de praktijk.

1.2 De behoefte aan een uniforme meetmethode

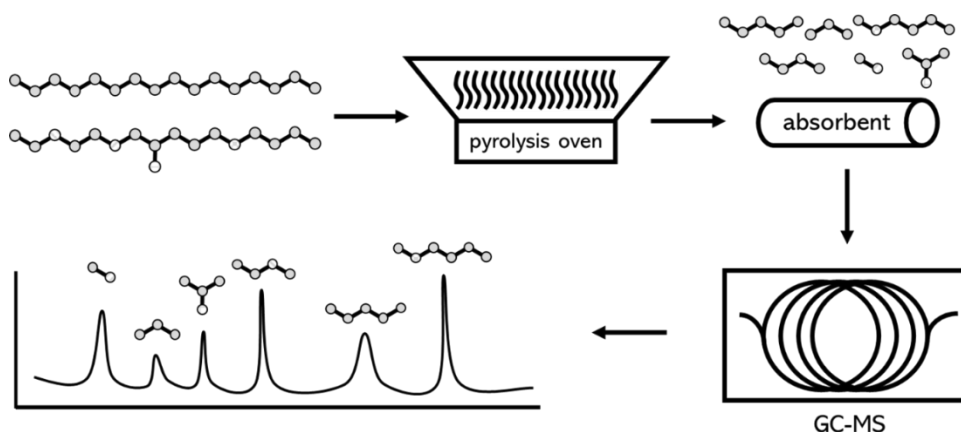
Met steun van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW) is eind 2019 het Stakeholdernetwerk Microplasticvezels (MPV) opgezet. Het doel van dit netwerk is om de emissie van microplasticvezels uit textiel naar het milieu te verminderen en te voorkomen. Dit betreft afgifte naar water, lucht en bodem, maar in eerste instantie richt het netwerk zich op water. Het gaat om stakeholders uit de textiel-, wasmachine- en wasmiddelenbranche, kennisinstituten, waterschappen, en niet-gouvernementele organisaties. In 2020 hebben er binnen het Stakeholdernetwerk MPV meerdere discussies plaatsgevonden over het verminderen van microplasticvezels tijdens het wassen. Tijdens deze discussies zijn er een aantal acties geformuleerd die genomen kunnen worden om microplasticvezel emissies te verminderen. Naast deze acties kwam er naar voren dat het ontwikkelen van een uniforme meetmethode die breed ingezet kan worden door de diverse stakeholder in de keten essentieel is om de hoeveelheid microplastics in kaart te brengen en de effectiviteit van diverse maatregelen te bepalen. Nadat een dergelijke methode ontwikkeld is, kan deze dus zo breed mogelijk ingezet worden om de afgifte van met name polyester (PET) en nylon (polyamide: PA) vezels in water te meten. Om dit tot uitvoering te brengen is binnen het Stakeholdernetwerk MPV een werkgroep Uniforme Meetmethode opgesteld met partners die de meetmethode uiteindelijk zullen toepassen. Naar aanleiding van deze actie heeft TNO in opdracht van het ministerie van I&W een adviesrapport ⁸ geschreven waarin o.a. verschillende analysemethoden worden besproken. In het advies is een thermo-analytische methode, zoals Thermische Extractie en Desorptie in combinatie met Gaschromatografie gekoppeld aan Massaspectrometrie (TED-GCMS), de methode die wordt voorgesteld voor snelle identificatie en kwantificatie van polymeertypes.

1.3 Thermische Extractie en Desorptie in combinatie met Gaschromatografie gekoppeld aan Massaspectrometrie (TED-GCMS)

TED-GCMS is een veelgebruikte analytische techniek voor microplastics en polymeren in het algemeen. Met deze techniek kan er op basis van pyrolyse producten van polymeren kwantitatieve informatie worden verkregen over de polymeersamenstelling van het te meten monster. De werkwijze is schematisch weergegeven in Figuur 1.

Een hoeveelheid monster wordt verhit onder inert gas tot een temperatuur (ongeveer 500 – 600 °C) waarbij alle componenten in het monster ontleden. De gasvormige ontledingsproducten, ook pyrolyseproducten genoemd, worden opgevangen op een adsorptiemedium. Ze worden vervolgens van het adsorptiemedium geëxtraheerd en gescheiden met behulp van een gaschromatograaf en geanalyseerd met een massaspectrometer. Voor deze methode wordt er ook wel gebruik gemaakt van de term Pyrolyse-GCMS⁹.

Pyrolyseproducten die uniek zijn voor een bepaald type polymeer, kunnen gebruikt worden als zogenaamde 'marker'. Door middel van een standaard of calibratiecurve van hetzelfde type polymeer, kan de concentratie van dat polymeer in het monster worden berekend op basis van het signaal van de marker. Naast kwantificering op één marker, worden er vaak één of twee extra markers ter controle meegenomen in de analyse om de metingen betrouwbaarder te maken.



Figuur 2. Schematische weergave van de TED-GCMS analyse

1.4 Dit rapport

In dit rapport wordt de uitwerking van de TED-GCMS voor de kwalitatieve en kwantitatieve bepaling van microplasticvezels uit textiel in watermonsters beschreven. Hoofdstuk 2 bevat de monsteselectie om tot monsters te komen met verschillende complexiteit. Dit is nodig voor het opzetten en toetsen van de meetmethode. Hoofdstuk 3 geeft een overzicht over de monstervoorbewerkingsmethodes die in de literatuur zijn beschreven en toegepast voor de bepaling van microplastics in (complexe) milieumonsters met TED-GCMS. Hoofdstukken 4 en 5 beschrijven de TED-GCMS methode ontwikkeling, met behulp van droge textiellapjes en testwaters. In hoofdstuk 5 wordt verder beschreven scanning elektronenmicroscopie (SEM) metingen gecombineerd met Röntgen Microanalyse (RMA) aanvullend op TED-GCMS is gebruikt om meer inzicht te krijgen in de grootteverdeling van de microplasticvezels en de aanwezigheid van

nanodeeltjes. In hoofdstuk 6 worden de resultaten van hoofdstukken 4 en 5 gediscussieerd, met name de uniforme meetmethode en de modulaire monstervoorbewerking. Hoofdstuk 7 sluit af met conclusies en aanbevelingen voor vervolgadvis.

2 Monsterselectie

Om de TED-GCMS methode voor deze specifieke toepassing te kunnen opzetten, i.e. voor het kwantitatief meten van polyester (PET) en nylon (polyamide: PA) vezels, en vervolgens de voor- en nadelen van de techniek te onderzoeken is eerst een representatieve set microvezels bevattende, goed gecontroleerde referentiemonsters geselecteerd en geanalyseerd.

2.1 Droge referentiemonsters

Aangezien het drogen van microplasticvezelmonsters in water een bekende bron is van vervuiling en verliezen, en de massa van de vezels in een monster nauwkeurig bekend moet zijn voor het referentieonderzoek, is gestart met goed gecontroleerde, gewogen droge referentiemonsters. De samenstelling, vervuiling en de ondergane behandelingen van deze monsters zijn exact bekend (Tabel 1). De belangrijkste parameters die mogelijk effect hebben op de uitkomst van de TED-GCMS meting zijn de mengeling van verschillende soorten materialen en de vorm/grootte van de materialen. Voor zover mogelijk is gepoogd andere parameters zo constant mogelijk te houden.

Tabel 1. Overzicht van de droge referentiemonsters verstrekt door Saxion in samenwerking met TKT

Monster	Opmerking
100 % Katoen	Katoen referentie
100 % Polyester (PN-01)	PET referentie
Polyester/katoen 65/35	Gemengde vezel PET/katoen
Polyamide 100%	Polyamide referentie
100% Katoen, olive oil, carbon black	Katoen met vervuiling
100% Polyester, olive oil, carbon black	PET met vervuiling
100% Katoen, reactive red 195	Katoen met reactieve kleurstof
100% Katoen, vat blue 4	Katoen met kuipkleurstof
100% Polyester, disperse red 60	PET met disperse kleurstof
ECE-1998, Non-phosphate reference detergent	Wasmiddel

Voor de vezels is gekozen voor polyester en katoen, de meest voorkomende vezels in kleding en huishoudtextiel, en polyamide. Polyamide komt in bepaalde producten veel voor, zoals badkleding en lingerie, waarbij het meestal in filamentvorm wordt toegepast. Als model vervuiling is gekozen voor olijfolie en carbon black. Carbon black dient daarbij als modelstof voor deeltjesvuil en de olijfolie als modelstof voor een niet wateroplosbare vervuiling. Zowel deeltjesvuil, als niet wateroplosbaar vuil zouden kunnen achterblijven op de filters bij de analysetechniek en zouden daarom het analyseresultaat kunnen beïnvloeden. Deze modelvervuiling van olijfolie met carbon black is een veel gebruikte modelvervuiling in de industrie. Ook de aanwezigheid van kleurstoffen zou de analyse kunnen beïnvloeden. In de textielindustrie worden veel verschillende typen kleurstoffen gebruikt. Voor katoen zijn de belangrijkste kleurstofsoorten: reactieve kleurstoffen en kuipkleurstoffen. Reactieve kleurstoffen zijn via een covalente binding aan het katoen gebonden en kuipkleurstoffen (vat dyes in het Engels), zijn als deeltjes in het materiaal aanwezig.

Beide typen kleurstoffen kunnen daardoor op verschillende wijze het analyseresultaat beïnvloeden, en voor beide is dus een modelmonster gedefinieerd. Polyester wordt alleen geleverd met disperse kleurstof, waardoor voor geleverd polyester maar een modelmonster vereist was. De samenstelling van het wasmiddel is te vinden in appendix A.

2.2 Natte referentiemonsters

De natte referentiemonsters bestaan uit achtergrondwaters en testwaters. Voor de natte monsters, die worden gebruikt om de meetmethode te testen op model afvalwaters, zijn de volgende onderzoekparameters vastgelegd:

- Water
- Vezelsoort
- Wasmiddel
- Vervuiling

Bij de model afvalwaters is daarbij gekozen voor een opbouw in complexiteit, waarbij gestart werd met eenvoudige monsters, met bijvoorbeeld alleen vezels of alleen wasmiddel, tot complexe modelsamples met zowel vezels, als wasmiddel, als vervuiling. Deze monsters zijn gemaakt in een zgn. Labomat (zie Figuur 3). Een Labomat is een laboratoriumapparaat bedoeld om het wasproces te simuleren op labschaal.



Figuur 3. Labomat

Alle afvoerwater is hiervoor opgevangen en bewaard. Het basis achtergrondwater is “schoon” kraan water. Om de microplasticvezels in een representatieve matrix met de TED-GCMS te kunnen meten zijn katoen, polyester of polyamide gecontroleerd gewassen in de Labomat.

Tabel 2. Overzicht natte referentiemonsters verstrekt door Saxion in samenwerking met TKT

Kraanwater Saxion

Water + Detergent
Water + Detergent + SBL
Katoen + Water
Katoen + Water + Detergent
Katoen + Water + Detergent + SBL
PET + Water
PET + Water + Detergent
PET + Water + Detergent + SBL
PA + water
PA + Water + Detergent
PA + Water + Detergent + SBL

Het eerste monster is het standaard kraanwater dat door Saxion gebruikt is voor deze testen. De textiel monsters (katoen, polyester en polyamide) zijn dezelfde als die gebruikt voor het maken van de droge samples. Het gekozen detergent (wasmiddel) is hetzelfde detergent als bij de droge samples (zie bijlage A). De gebruikte concentratie in modelafvalwater van het wasmiddel was 4 g/l, i.e. de voorgeschreven concentratie van dit wasmiddel. Voor de modelvervuiling is gekozen voor een SBL (Standard Ballast Load) ofwel een model vuillast, zoals die standaard in de industrie wordt toegepast. De gekozen multi SBL bestaat uit een mengsel van olijfolie, lipstick, make-up, kookvet, vruchtensap, thee, curry, melk, chocolade, jus, grassap, rode wijn, chocolade ijs en klei. De vervuiling is aangebracht op katoen en komt los in het wasproces. De standaarddosering van deze vervuiling is een lapje van 20x20 cm in 10 liter vloeistof en deze dosering is ook toegepast in deze samples. Voor de testen is het van belang dat er voldoende vezels in het afvalwater aanwezig zijn, hiervoor zijn aan de wasvloeistof extra stalen kogels toegevoegd om de mechanische actie te versterken. Voor het prepareren van de samples is door TKT in overleg met Saxion een protocol opgesteld, dat door Saxion is gebruikt om de model afvalwaters te maken. Dit protocol wordt gepresenteerd in bijlage B.

2.3 Praktijkmonsters uit industriële wasserijen

De methode is ook uitgetest voor praktijkrelevante monsters uit industriële wasserijen. Deze monsters dienen als voorbeeld van een onbekende, realistische matrix. De monsters zijn genomen voor en na een filter. Meer details over deze monsters is te vinden in paragraaf 5.3.

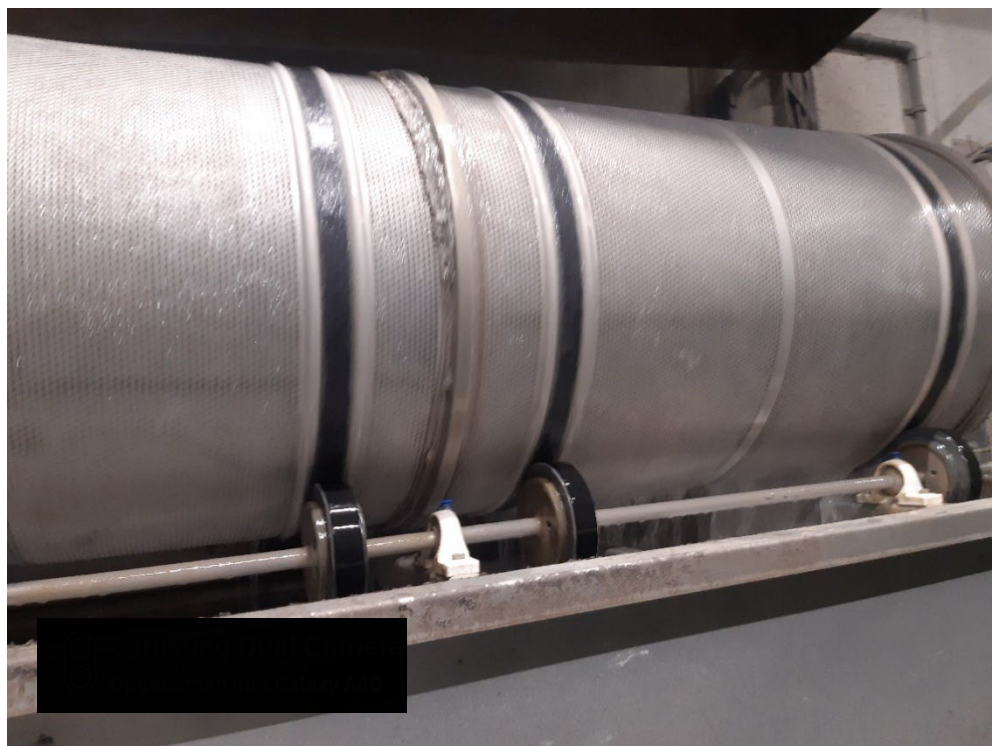
Wasserij 1 is een wasserij waar vooral bedrijfskleding met name uit de industrie gewassen wordt. Bedrijfskleding is in het algemeen zwaar verontreinigd. Wasserij 1 heeft een gemiddeld waterverbruik van 8 liter water per kg wasgoed. Bij dit bedrijf was een testinstallatie voor filters van machinefabriek Wientjes (zie Figuur 3) geplaatst, waardoor het afvalwater met verschillende filterfijnheden en combinaties daarvan gefilterd kon worden.



Figuur 4. Filterinstallatie werkkledingwasserij

Bij deze wasserij zijn monsters genomen van het ongefilterde afvalwater en het afvalwater dat gefilterd is met een schijven filter van 75 mu.

Wasserij 2 is een gezondheidszorgwasserij, waarvan het afvalwater naar verwachting veel minder verontreinigd is. Het gemiddelde waterverbruik in deze wasserij is 6 liter per kg wasgoed. Deze wasserij heeft een vrijwel gesloten watersysteem. Als het afvalwater wordt gefilterd met een roterend pluizenfilter (bespannen met filterdoek deels 150 mu en deels 250 mu), zie Figuur 5. Daarna wordt het waswater in een RO-installatie verder gezuiverd en weer hergebruikt als waswater.



Figuur 5. Trommelfilter gezondheidszorg wasserij, buitenaanzicht

3 Monstervoorbewerking

Voor dit onderzoek is een overzicht gemaakt van monstervoorbewerkingsmethodes die in de literatuur worden beschreven en die worden toegepast voor de kwantitatieve bepaling van microplastics in milieumonsters met TED-GCMS. Dit overzicht is gebaseerd op vier reviews en een boek waarin naar deze monstervoorbewerkingsmethodes verwezen wordt.

- Review uit 2021¹⁰ over bemonstering, voorbereiding en analyse van microplastics in milieumonsters
- Twee recente reviews gericht op microplastics in bodemmonsters^{11,12}
- Een review over de uitdagingen rondom kwantitatieve analyse van microplastics met pyrolyse technieken¹³
- Een boek uit 2021 (Analytical Methods for Plastic (Microplastic) Determination in Environmental Samples)¹⁴

Het doel van de monstervoorbewerking is om de microplastics zo goed mogelijk te scheiden van de rest van het monster ('de matrix'). Dit is nodig omdat de matrix kan storen tijdens de metingen. Des te beter deze scheiding, des te accurater de analyse wordt. De mogelijke voorbereidingsstappen kunnen worden onderverdeeld in verschillende onderdelen. Combinaties van deze stappen kunnen leiden tot een effectieve voorbereidingsmethode, afhankelijk en afgestemd op het type monster. De verschillende stappen zijn weergegeven in Tabel 3 gevolgd met daarna per stap een omschrijving van de monstervoorbewerking.

Tabel 3. Voorbereidingsstappen voor microplastics monsters

Voorbereidingsstap	Omschrijving
Drogen	Droog maken, het verwijderen van water
Homogeniseren	Mengen zodat er een homogene substantie ontstaat
Extractie met organisch oplosmiddel	Scheiding op basis van verschil in oplosbaarheid in een bepaald oplosmiddel
Filtratie	Mechanisch scheiden op basis van deeltjesgrootte
Scheiding op basis van dichtheid	Deeltjes op basis van dichtheid scheiden, m.b.v. zoutoplossingen met hoge dichtheid
Verwijderen van laag molecuulair organisch materiaal	Vast organisch materiaal verwijderen d.m.v. chemische en/of enzymatische degradatie

Door het **drogen** van monsters wordt er water uit het monster verwijderd. Dit kan op meerdere manieren gebeuren. Zo is er conventioneel drogen waarbij het water verwijderd wordt door het monster te verwarmen op een hoge temperatuur, het water wordt dan uit het monster gekookt. Hierbij moet wel rekening worden gehouden met de stabiliteit van het te drogen polymeer op deze hoge temperaturen om de microplastics niet aan te tasten tijdens voorbereiding. Vriesdrogen is een andere droogtechniek waarbij een monster eerst wordt bevroren, waarna door middel van sublimatie het aanwezige water in een monster kan worden verwijderd. Na invriezen wordt het aanwezige water bij lage temperatuur (-40 °C) onder verlaagde druk verwijderd. Met deze droogtechniek blijven de microplastics intact.

Het **homogeniseren** van het monster heeft als doel om een inhomogeen monster homogeen te maken. Een veel gebruikte homogenisatiemethode is het malen onder

vloeibare stikstof. Hierbij is koeling door middel van vloeibare stikstof noodzakelijk om degradatie door verwarming (smelten) van de microplastics te voorkomen. Dit maakt elastische polymeren bros. Doordat het monster vermalen wordt tot kleinere deeltjes, is het eenvoudiger om een submonster te nemen en zo dus een homogeen monster te analyseren. Daarnaast kan ook het oplossen van microplastics gezien worden als homogenisatietechniek (**extractie met organisch oplosmiddel**). Door het oplossen van de microplastics kan er vanuit de vloeistof een homogeen monster genomen worden. Daarnaast heeft het oplossen van microplastics als voordeel dat in de laatste stap voorafgaand aan de thermische extractie (pyrolyse), de plastics in oplossing worden gebracht. Hierdoor kan de concentratie eenvoudig worden aangepast. Veel microplastics zijn onder reguliere omstandigheden vrij slecht (langzaam) oplosbaar, echter kan dit proces versneld worden door dit te doen onder verhoogde druk; Hogedruk Vloeistofextractie of Accelerated Solvent Extraction (ASE) (Dierkes, 2019¹⁵; Fuller and Gautam, 2016¹⁶). Door te variëren met druk, temperatuur en type oplosmiddel is het mogelijk om selectiviteit aan te brengen. Afhankelijk van het analyt, kan er dan een geschikt oplosmiddel gebruikt worden, echter is niet elk oplosmiddel compatibel met de ASE.

Een andere manier van het isoleren van microplastics en de matrix is door middel van **filtratie**. Voor watermonsters kan dit in principe direct worden toegepast (bv. met glasfiber filters)¹⁷. Ook kunnen verschillende maten filters in een cascade opstelling worden toegepast om op deeltjesgrootte te scheiden^{18,19}. Interferentie en contaminatie door filtermateriaal en het verstoppert van filters worden als nadeel genoemd. Daarnaast is er door het gebruik van een filter altijd een ondergrens van de deeltjes die worden geïsoleerd op basis van filtratie.

Microplastics kunnen ook worden geïsoleerd door **scheiding op basis van dichtheid** door gebruik van (verzadigde) zoutoplossingen. Door gebruik te maken van verschil in dichtheid tussen analyt (in dit geval de microplastics) en anorganische componenten (denk hierbij aan mineralen, zouten en aluminiumsilicaten) kan er in combinatie met de dichtheid van de verzadigde zoutoplossing een scheiding gemaakt worden van de deeltjes en deze ongewenste componenten. Veelal wordt deze methode toegepast op monsters met een hoog gehalte aan anorganisch materiaal, bijvoorbeeld sediment- en bodemonsters. Voor watermonsters die relatief schoon zijn, is deze voorbereidingsstap veelal overbodig aangezien hier de ongewilde matrix (anorganische componenten) relatief laag of al in oplossing is.

Voor het **verwijderen van laag molecuulair organisch materiaal** worden veelal digestiemethoden toegepast op basis van chemische en/of enzymatische degradatie. Denk hierbij aan digestie met bv. natronloog, zoutzuur of een sterke oxidator zoals Fenton's reagens (waterstofperoxide en een ijzerzout). Het doel van deze digestiemethoden is om storende, organische componenten te verwijderen uit het monster. Deze processen kunnen lang (meerdere dagen) duren. Ook bij deze technieken moet er rekening gehouden worden met eventuele aantasting van de microplastics tijdens voorbereiding. Basische digestie (met bv. natronloog) kan een negatieve invloed hebben op bepaalde microplastics.

4 Methodeontwikkeling met behulp van goed gedefinieerde droge samples

4.1 TED-GCMS

Voor deze experimenten is de pyrolyse uitgevoerd in een buisoven (Nabertherm 30-3000 °C). De monsters werden gepyrolyseerd bij 550 °C gedurende 15 minuten. Tijdens het pyrolyse proces werd stikstof (N₂) over het monster geleidt. De pyrolyseproducten werden opgevangen in een thermische desorptiebuis gevuld met Tenax TA. De adsorptiebuisen werden vervolgens geanalyseerd op een geautomatiseerde Thermo Desorptie GC/MS (ATD-GC/MS, Agilent 7890B/5977B). 4-fluorostyreen werd gebruikt als een interne standaard. Om zgn. 'Carry-over' tussen monsters te voorkomen, worden er lege adsorptiebuisen en blanco's tussen de monsters gedraaid. De pyrolysetemperatuur en tijdsduur is in een eerder project geoptimaliseerd, en tijdens dit onderzoek niet meer aangepast. Overige GC instellingen zijn te vinden in Tabel 4.

Tabel 4. GC instellingen

Buisoven	
Temperatuur	550 °C
Stikstof flow	50 ml/min
TD instellingen	
Desorptie temperatuur	260 °C
Desorptie tijd	10 min
Desorptie flow	30 ml/min
Coldtrap	20 °C → 300 °C (4min)
Outlet splitflow	6-40 ml/min
GC	
Kolom	Restek RXi-624ms, 30 m x 0.25 mm x 1.4 µm
Kolom flow	1.2 ml/min, constant flow
GC-oven	40 °C; 8 °C/min → 112 °C; 12 °C/min → 232 °C; 16 °C/min → 296 °C (6 min)

4.2 Meetresultaten

4.2.1 Voorbewerking

De droge stoffen (Tabel 1) werden aangeleverd als gewoven stoffen. De benodigde hoeveelheid monsters werd gestanst (Ted Pella Rapid-Core stansen).

De 100% katoen, 100% PET en 100% polyamide stoffen werden ook gebruikt als standaard bij de overige analyses. De stansjes werden voor pyrolyse afgewogen op een 0,7 µm glasfiber filter (Whatman GF/F). De overige monsters zijn op verschillende manieren voorbereid. Deze voorbereidingen worden in de desbetreffende paragrafen genoemd.

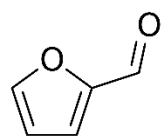
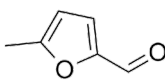
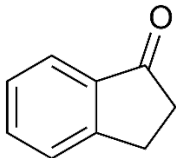
4.2.2 Markerselectie

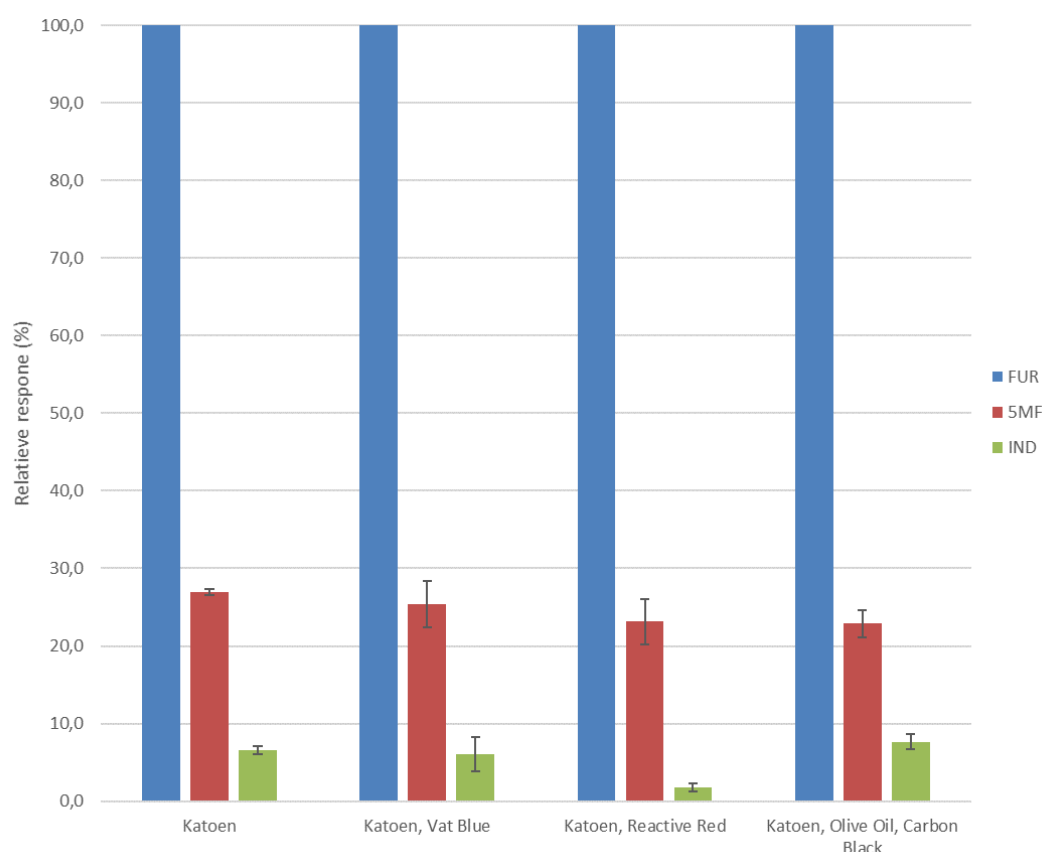
De selectie van de markers voor identificatie en kwantificatie is een belangrijk deel van de analysemethode. Het is in feite een zwak punt dat TED-GCMS een indirecte analyse methode is. In theorie kunnen er stoffen aanwezig zijn in de matrix die dezelfde pyrolyseproducten vormen als PET, Polyamide of katoen. Dit kan leiden tot onjuiste resultaten. De selectie van de markers heeft zorgvuldig plaats gevonden. De resultaten zijn vergeleken met studies beschreven in de literatuur.

4.2.3 Katoen

Katoen valt in feite buiten de scope van dit onderzoek. Voor het overzicht, en het feit dat het qua microvezels waarschijnlijk een hoofbestanddeel is, is katoen toch meegenomen. De vaste katoen houdende stoffen zijn in triplo geanalyseerd. De geselecteerde markers zijn te vinden in Tabel 5. De geselecteerde markers worden ook genoemd in de literatuur^{20, 21}.

Tabel 5. Geselecteerde markers voor katoen

Marker	Afkorting	CAS	Structuur
Furfural	FUR	98-01-1	
5-methylfurfural	5MF	620-02-0	
1-Indanone	IND	83-33-0	



Figuur 6. Kwalitatieve analyse van katoenhoudende stoffen

Er is gekeken naar de verhoudingen van drie katoen specifieke markers (Figuur 6). Furfural is de marker die gebruikt gaat worden om katoen houdende monsters te kwantificeren. Deze marker is op 100% gesteld. Er is wel enige spreiding te zien in de ratio van de markers voor de verschillende monsters, maar er blijkt geen overduidelijke invloed van de gebruikte kleurstoffen en de vuiligheid op de markers.

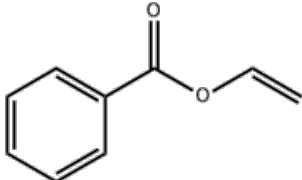
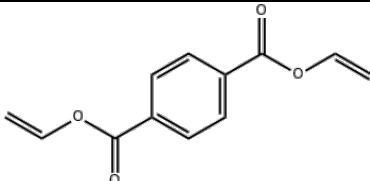
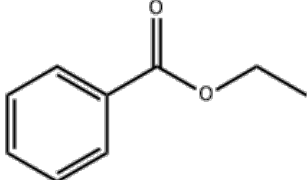
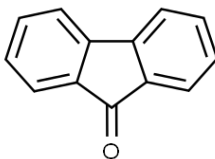
4.2.4 Polyester (PET)

Naast de directe pyrolyse en analyse van PET, worden er in de literatuur ook methodes beschreven waarbij PET gederivatiseerd met tetramethylammoniumhydroxide (TMAH) of tetramethylammoniumacetaat (TMAAc). Dit proces wordt thermochemolyse genoemd²². Deze methode levert ook andere markers op vergeleken met directe pyrolyse. De thermochemolyse reactie vindt plaats voor de pyrolyse, en wordt uitgevoerd aan het vaste monster. Deze stap introduceert extra variabelen in het proces. De deeltjesgrootte van het monster heeft bv. invloed op de reactiesnelheid van deze derivatisering en de concentratie van de reactieproducten. Thermochemolyse zorgt ervoor dat de polaire pyrolyse producten van PET beter kunnen worden geanalyseerd. Daarnaast lijkt het vooral meerwaarde te hebben als men specifiek is geïnteresseerd in de identificatie van bepaalde vetzuren die aanwezig kunnen zijn.

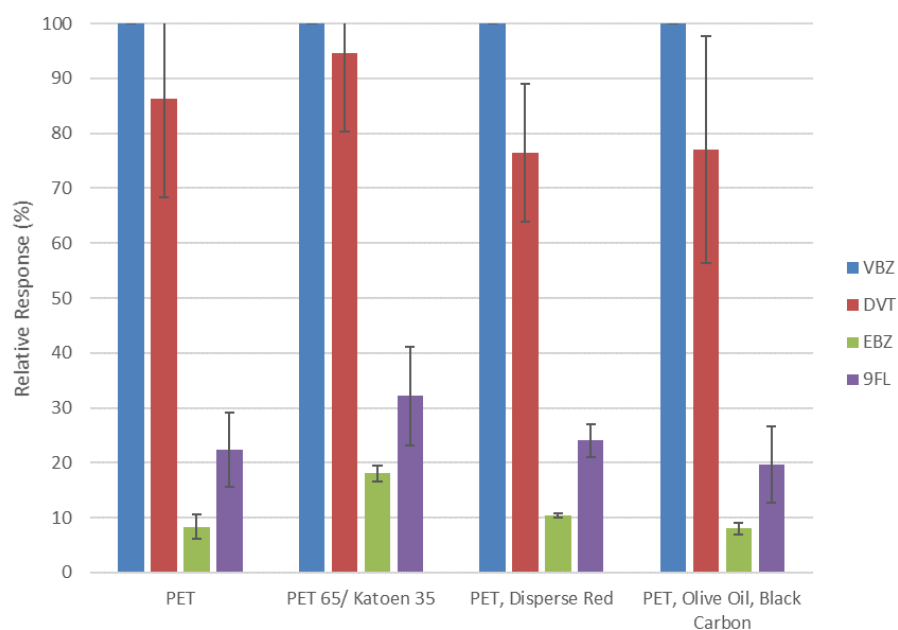
De thermochemolyse reacties worden ook beschreven voor PA, de reactieomstandigheden om die reactie te laten verlopen zijn anders dan voor PET. Dit kan leiden tot een onvolledig verlopen derivatiseringsreactie. Daarom is er in dit onderzoek voor gekozen om de pyrolyse van PET (en PA) uit te voeren zonder deze derivatisering stap.

Voor PET zijn op basis van de referentiesheet (PN-01) vier markers geselecteerd (Tabel 6). Deze markers matchen ook met relevante literatuur ²³.

Tabel 6. Markers voor PET

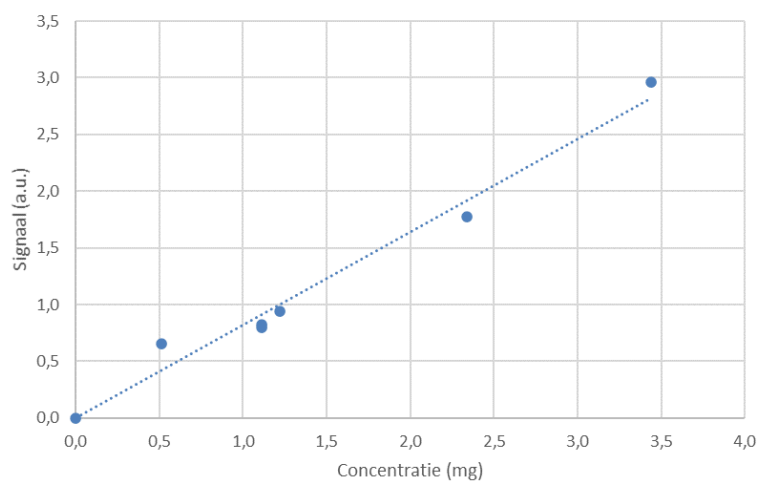
Marker	Afkorting	CAS	Structuur
Vinylbenzoate	VBZ	769-78-8	
Divinylterephthalate	DVT	13846-19-0	
Ethylbenzoate	EBZ	93-89-0	
9H-fluoronen-9-one	9FL	486-25-9	

De vaste, polyesterhoudende (PET) referentiestoffen, zijn in triplo geanalyseerd. De verhoudingen van de PET markers zijn vergeleken (Figuur 7).



Figuur 7. Kwalitatieve analyse van Polyester houdende stoffen

De verhoudingen van de onbehandelde polyester is vergelijkbaar met gekleurd PET, de PET/katoen combinatie, en het vervuilde PET. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de geteste kleurstof, vervuiling, en de aanwezigheid van katoen, lijken geen invloed te hebben op de analyse van PET. Van vinylbenzoate is een calibratiecurve opgenomen (Figuur 8).

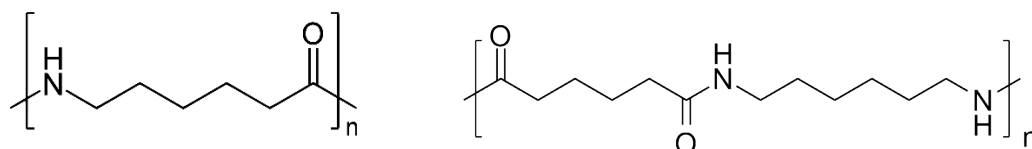


Figuur 8. Calibratiecurve Vinylbenzoate ($R^2=0,99$)

Vinylbenzoate is in ieder geval lineair tot 3,5 mg.

4.2.5 Polyamide

Als men het heeft over polyamide vezels in kleding, wordt vaak gerefereerd naar de triviale naam nylon. Hier vallen een serie synthetische vezels met verschillende structuren onder. Deze hele serie valt onder de groep van polyamides.



Figuur 9. Structuurformule Nylon 6 (Links), en Nylon 66 (rechts)

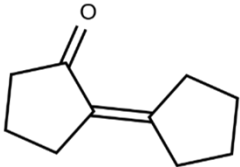
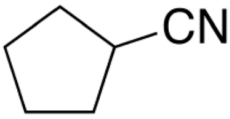
De bekendste, en meest gebruikte type nylon zijn Nylon 6 (Polyamide 6), en Nylon 66 (Polyamide 66). De structuurformule van de beide stoffen staat Figuur 9.

Nylon 6 wordt gesynthetiseerd uit het monomeer caprolactam. Caprolactam is ook de marker die hoofdzakelijk wordt gevormd bij pyrolyse. Nylon 66 is een copolymeer van hexamethylenediamine en adipine zuur, dat wordt gesynthetiseerd d.m.v. polycondensatie. Beide type Nylon/Polyamide worden gebruikt voor textiel, maar Nylon/Polyamide 66 het meest wordt gebruikt³⁰. Bij de pyrolyse van Nylon 66 ontstaat cyclopentanone^{24 29} en hexane dinitrile²⁵. De polyamide standaard die is aangeleverd vanuit Saxion is Nylon/Polyamide 66.

Van polyamide was er maar één monster aanwezig (PA66). Hiervan zijn van een zestal markers de verhouding bepaald. De markers zijn te vinden in Tabel 7.

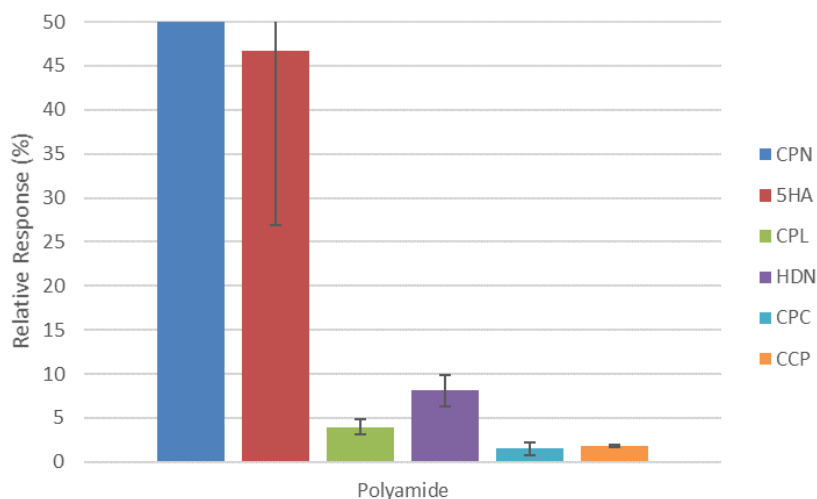
Tabel 7. Markers voor Polyamide 66

Marker	Afkorting	CAS	Structuurformule
Cyclopentanone	CPN	120-92-3	
5-Hexene-1-amine	5HA	34825-70-2	
Caprolactam	CPL	105-60-2	
Hexanedinitrile	HDN	111-69-3	

2-cyclopentylidene-1-cyclopentanone	CPC	825-25-2	
1-cyanocyclopentane	CCP	4254-02-8	

Cyclopentanone en 5-hexene-1-amine zijn twee prominente markers voor polyamide 66, die ook in de literatuur worden beschreven. Cyclopentanone zou ook kunnen ontstaan door de pyrolyse van polycaprolacton of bepaalde polyurethanen. De kans is klein dat deze polymeren in de matrix aanwezig zijn.

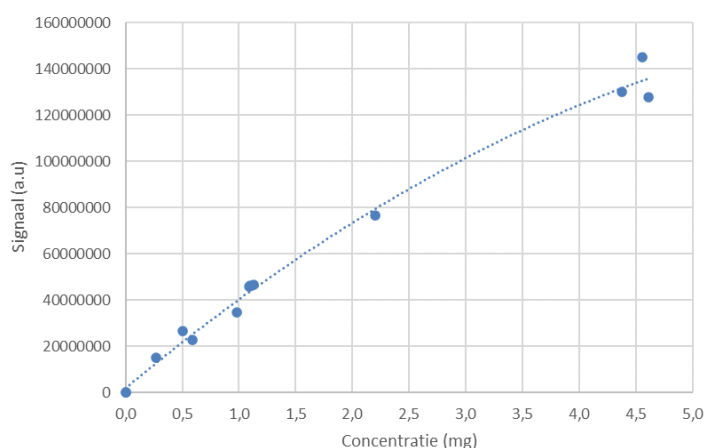
Caprolactam is ook een marker die in kleine hoeveelheid is gevonden. Dit is ook een prominente marker voor Nylon 6.



Figuur 10. Kwalitatieve analyse van Polyamide. De staafdiagram is ingezoomd. CPN loopt tot 100%

Cyclopentanone is de marker die op 100% is gesteld. Deze geeft verreweg de hoogste response. Deze zal ook worden gebruikt om de polyamide analyses te kwantificeren.

5HA is een marker die relatief veel spreiding vertoont. Dit zou veroorzaakt kunnen worden door zogenaamde tailing door de $-NH_2$ groep. De overige markers hebben een response die lager is dan 10% van het CPN signaal. Deze zullen lastig te detecteren zijn in monsters met relatief lage gehalten. Omdat caprolactam (CPL) ook een marker voor Nylon 6 is, kan een verhoogde waarde hiervan duiden op de aanwezigheid van Nylon 6 in een monster.



Figuur 11. Calibratie curve cyclopentanone ($R^2=0,99$)

De calibratiecurve van Cyclopentanone (Figuur 11) is lineair tot ongeveer 1 mg. Met een kwadratisch verband is deze marker goed te meten tot 4-5 mg.

4.2.6 Detectiegrenzen en rapportagegrenzen

Als onderdeel van de ontwikkeling van de analysemethode zijn aan de hand van monstermetingen en standaardaddities van Polyamide en PET de grenzen van de analyse bepaald. Deze wordt uitgedrukt in de aantoonbaarheidsgrens (of detectiegrens, *limit of detection*, LOD). Dit is het laagste niveau dat betrouwbaar kan worden aangetoond. De waarden zijn bepaald op basis van drie keer de standaardafwijking van de ruis. Aan de hand van dit signaal is met de responsefactoren van de markers een hoeveelheid uitgerekend.

Tabel 8. Detectiegrenzen en rapportagegrenzen

	Aantoonbaarheidsgrens (μg)	Rapportagegrens (μg)
Polyamide (cyclopentanone)	0,2	0,6
PET (vinylbenzoate)	1	3

Op basis van de aantoonbaarheidsgrens hebben we een rapportagegrens bepaald. Dit is de laagste concentratie van een component in het monster die gerapporteerd wordt aan de opdrachtgever. De rapportagegrens wordt arbitrair vastgesteld op basis van de aantoonbaarheidsgrens. In ons geval is dat 10 keer de standaardafwijking van de ruis.

De bepaalde grenzen zijn absolute gewichten. Afhankelijk van een in bewerking genomen volume kan hiermee een minimum concentratie worden uitgerekend. Als bepaalde resultaten onder de detectiegrens of de rapportagegrens komen, wordt dit specifiek genoemd.

Dit onderzoek omvat geen volledige validatie, de grenzen zijn niet bepaald volgens de NEN 777 norm²⁶.

5 Methodeontwikkeling met behulp van testwaters met microvezels

5.1 Meetresultaten testwaters met vaste stof methode

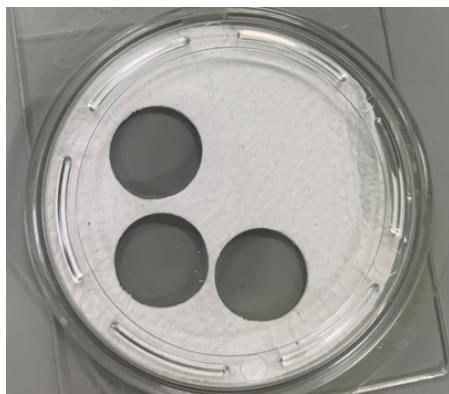
De microvezels in de testwaters zijn in eerste instantie op zo'n manier opgewerkt, dat ze zijn gepyrolyseerd als vaste stof. Qua monstervoorbewerking is er in eerste instantie alleen een filtratie uitgevoerd. Na 20 minuten verblijftijd in een ultrasoon bad werd een bepaald volume uit de testwaters genomen terwijl er werd geroerd. Dit volume werd vervolgens gefiltreerd over een 0,7 μm glasfiber filter (\varnothing 25 mm, Whatman GF/F, Figuur 12). Dit filter werd in zijn geheel gepyrolyseerd en geanalyseerd.



Figuur 12. Filter residuen van testwater filtraties. Links: PET in water, Rechts: PET en detergent en water

In eerste instantie zijn relatief kleine volumes (<100 ml) van de testwaters in bewerking genomen. Metingen in triplo lieten veel spreiding zien. Visueel was ook waarneembaar dat er een aantal grote vezels (afmeting 2 - 5 mm) in het monsters aanwezig waren. Hieruit werd geconcludeerd dat de testwaters te inhomogeen voor bemonstering van een klein volume. Als mogelijke oplossing voor deze inhomogeniteit zijn we overgestapt op het nemen van grotere volumes.

Van de aangeleverde testwaters is de helft (500 ml) in bewerking genomen voor analyse. Dit volume is gefiltreerd over een grotere maat filter (47 mm). Uit dit filter zijn cirkels van 12 mm gestanst (Figuur 13) en als triplo gepyrolyseerd en geanalyseerd.



Figuur 13. Stansen van triplo's uit een filter.

5.1.1 Blanco testwaters

In Tabel 9 staan de resultaten weergegeven van de blanco waters. In deze monsters is geen textiel mee gewassen. Deze procedurele blanco's geven een beeld van de achtergrondconcentratie van PET, PA en katoen.

Tabel 9. Gemiddelde (n=3) gehalten in de blanco testwaters

	Kraanwater		Kraanwater		Kraanwater	
	-		detergent		detergent / SBL	
	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)
Polyamide (cyclopentanone)	0,04	0,04	0,05	0,01	0,14	0,02
PET (vinylbenzoate)	0,01	0,004	0,31	0,06	0,86	0,07
Katoen (furfural)	0,04	0,01	2,27	0,23	28,17	5,10

In alle blanco's is een hoeveelheid PET, PA en katoen gevonden. De monsters zijn gemaakt op een laboratorium van Saxion Hogeschool waar met textielvezels wordt gewerkt. Het monster 'kraanwater, detergent en SBL' bevat gemiddeld 28mg/L katoen. Dit wordt besproken in paragraaf 5.1.5.

5.1.2 Katoen testwaters

De resultaten van de testwaters met katoen zijn te vinden in Tabel 10. De metingen zijn uitgevoerd in triplo.

Tabel 10. Gemiddelde (n=3) gehalten in de katoen testwaters

	Katoen		Katoen		Katoen	
	Water		Water/Detergent		Water / Detergent / SBL	
	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)
Polyamide (cyclopentanone)	0,02	0,0001	0,05	0,01	0,13	0,01
PET (vinylbenzoate)	0,06	0,01	0,29	0,05	0,84	0,01
Katoen (furfural)	11,66	2,86	10,47	0,41	25,34	3,10

Uit de resultaten blijkt dat er in het 'Katoen + water' monster een vergelijkbare hoeveelheid katoen is gevonden als in het monster waar ook detergent aan toe is gevoegd. Het monster waar SBL (Soil Ballast Load) aan toe is gevoegd, bevat meer

dan twee keer zoveel katoen. De hoge gehalten katoen in de monsters met SBL en detergent worden besproken in paragraaf 5.1.5.

De spreiding van de analyses van het 'katoen in water' monster is ongeveer 25%. Hier uit kan worden afgeleid dat het filter waaruit kleinere stansen zijn gemaakt voor analyses (Figuur 13) niet homogeen beladen is.

5.1.3 Polyester (PET) testwaters

In Tabel 11 staan de resultaten weergegeven van de PET test waters. De metingen zijn uitgevoerd in triplo.

Tabel 11. Gemiddelde (n=3) gehalten in de PET testwaters

	PET		PET		PET	
	Water		Water / Detergent		Water / Detergent / SBL	
	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)
Polyamide (cyclopentanone)	0,02	0,01	0,03	0,01	0,08	0,003
PET (vinylbenzoate)	9,64	8,80	1,29	0,30	0,83	0,13
Katoen (furfural)	1,28	0,35	2,90	0,12	8,05	1,30

De spreiding in de PET gehalten in het 'PET + water' monster is groot. De individuele metingen waren resp. 0,8, 6,5 en 21,6 mg/L. Het is de verwachting dat deze spreiding wordt veroorzaakt door de inhomogeniteit van het monster (aanwezigheid van een aantal grote vezels). Ook hier bleek het in bewerking nemen van een groter volume helaas niet de oplossing. Deze metingen zijn (deels) opnieuw gemeten met een aangepaste monstervoorbewerkingsmethode en nieuwe monsters, zie paragraaf 5.2. De marker furfural (katoen) is gedetecteerd in alle drie monsters.

5.1.4 Polyamide testwaters

In Tabel 12 staan de resultaten weergegeven van de Polyamide test waters. De metingen zijn uitgevoerd in triplo. De resultaten van de blanco testwaters zijn te vinden in paragraaf 5.1.1.

Tabel 12. Gemiddelde (n=3) gehalten in de PA testwaters

	Polyamide		Polyamide		Polyamide	
	Water		Water / Detergent		Water /Detergent / SBL	
	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)
Polyamide (cyclopentanone)	0,07	0,003	1,90	0,17	0,65	0,13
PET (vinylbenzoate)	0,01 (*1)	0,002	0,23 (*2)	0,04	0,47 (*2)	0,07
Katoen (furfural)	0,83	0,52	2,83	0,22	3,61	0,41

*1 Lager dan de detectiegrens

*2 Lager dan de rapportagegrens

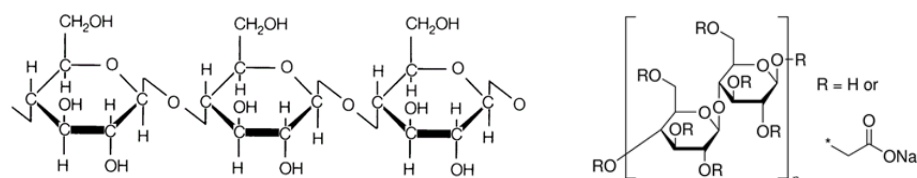
De gemeten polyamide gehalten zijn een stuk lager dan die van PET. Het meewassen van respectievelijk detergent en detergent + SBL levert wel duidelijk een hoger (0,65 t.o.v. 0,07 mg/L) gehalte polyamide op. Het absolute gehalte PA is nog altijd lager dan van PET. Deze resultaten zijn niet 1:1 te vertalen naar

praktijkmonsters. Het gaat hier om een gesimuleerd wasproces. Ook in de polyamide testwaters is de marker furfural (katoen) gedetecteerd.

5.1.5 Discussie katoen resultaten

Uit de testwatermetingen valt op dat de markers voor katoen aanwezig zijn in blanco's waarin wasmiddel zit. Uit de samenstelling van het gebruikte modelwasmiddel (Bijlage A), blijkt dat hier 1,3% carboxymethylcellulose (CMC, Figuur 14) in zit. CMC bevat een overeenkomstige bouwsteen als katoen (glucose, een ringstructuur van zes koolstofatomen en een aldehyde groep).

Hierdoor is het mogelijk, en zeer waarschijnlijk, dat de pyrolyseproducten van CMC (deels) dezelfde zijn als die van katoen.



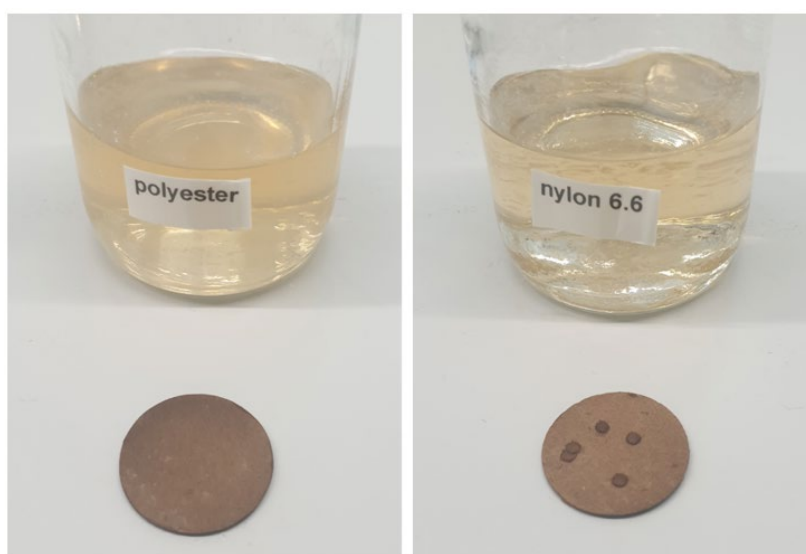
Figuur 14. Structuur van katoen (links) en carboxymethylcellulose, CMC (rechts)

Om uit te sluiten dat de signalen van de katoenmarkers in de waswater blanco's niet komen van een katoen gerelateerde vervuiling, is er een extra blanco gemaakt met daarin het wasmiddel (4 g/L) dat was aangeleverd bij de droge monsters. Deze is gemaakt op basis van MilliQ water. Ook deze analyse gaf een verhoging van de katoenmarkers

De blanco met kraanwater, detergent en SBL, bevat ook een hoog gehalte katoen, i.e. 28 mg/L. Deze concentratie is niet alleen te verklaren door de aanwezigheid van CMC. Het vuil dat is toegevoegd aan de testwaters, Soil Ballast Load (SBL), blijkt ook katoen te bevatten. Het gaat hier om sheets met een standaard hoeveelheid 'vuil', die kan worden toegevoegd aan een wasbeurt. Deze worden vooral gebruikt voor het testen van wasprocessen. De basis van deze sheets is 100% katoen²⁷. Dit is een logische verklaring voor de hoge concentratie katoen die is gemeten in monsters waarin SBL is gebruikt. Het feit dat er stoffen in de waswatermatrix aanwezig zijn die dezelfde pyrolysemarkers vormen, maakt het niet mogelijk om het gehalte katoen goed te kwantificeren. Deze waarden zijn hooguit indicatief.

5.2 Meetresultaten testwaters d.m.v. 'microvezels oplossen' methode

Het feit dat de testwaters niet homogeen waren, zorgde voor grote spreiding in de meetresultaten. Zoals beschreven in hoofdstuk 3, zijn er voorbereidingsmethodes om de monsters te homogeniseren. Eén van de mogelijkheden is het malen onder vloeibare stikstof. De maalmolen die wij beschikbaar hadden was echter niet geschikt voor kleine hoeveelheden (<500 mg). Daarom is malen voor deze monsters niet getest. De tweede optie is het oplossen van de deeltjes in de laatste stap voor pyrolyse. Dit is getest voor de droge referentiemonsters. Accelerated Solvent Extractie (Dionex ACE-350) is toegepast op een aantal gestante rondjes PET en PA standaarden. Dichloormethaan is gebruikt als oplosmiddel (180 °C en 1500 psi).

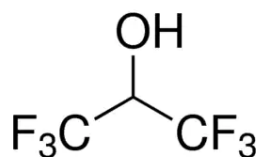


Figuur 15. Resultaat na Accelerated Solvent Extractie (30 minuten). Links: PET, Rechts: PA

In Figuur 15 is het resultaat weergegeven van de Accelerated Solvent Extractie (ACE) gedurende 30 minuten in dichloormethaan. Er is een cellulose filter gebruikt als substraat. Dit bleek achteraf niet de beste keuze omdat het na de behandeling helemaal bruin is geworden. Ook het oplosmiddel is lichtbruin van kleur geworden. De PET stansjes lijken volledig opgelost. De Nylon 6,6 (Polyamide 66) stansjes zijn bruin van kleur geworden, maar lijken verder nog volledig intact. Polyamides (in dit geval Nylon 6, en Nylon 6,6) blijken niet op te lossen in gangbare oplosmiddelen die compatibel zijn met de ASE.

Als alternatief voor het oplossen in dichloormethaan in de ACE, is hexafluorisopropanol (HFIP, Figuur 16) getest. Dit exotische oplosmiddel kan worden gebruikt in combinatie met PET en PA^{28 29}. Lim et al. beschrijven de analyse van synthetische microfibers in textiel (o.a. PET en Nylon 6) met als laatste stap voor pyrolyse, het oplossen van de microfibers in HFIP. Natuurlijke microfibers (katoen), zijn niet in de analyse meegenomen. Calibratiecurves laten goede lineairiteit zien, en recoveries zijn hoog (>90%). De microfibers worden opgelost in HFIP in een ultrasoon bad (10 minuten). Als voordeel wordt beschreven dat natuurlijke

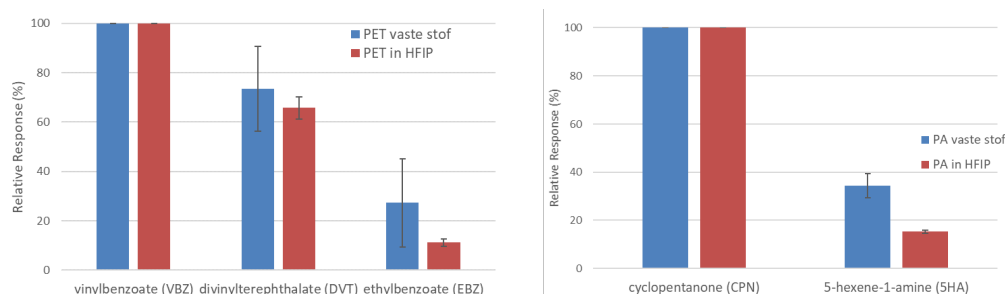
microfibers zoals wol en katoen makkelijk worden gescheiden omdat ze niet oplossen in HFIP. Hetzelfde geldt voor detergent.



Figuur 16. Structuurformule 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP, CAS-nr. 920-66-1)

Voor de droge PET standaard zijn de pyrolysemarkers van de droge stof (stans, 0,5-0,6 mg per monster) vergeleken met oplossingen in HFIP (2,39 mg PET/ml). Er is 200 µl aangebracht op een GF/F filter (0,48 µg) voor pyrolyse. De HFIP oplossing is op het filter aangebracht in de zuurkast. Hetzelfde is uitgevoerd voor PA standaarden (0,44 – 0,59 mg vaste stof en 100 µl van een 5 mg/ml oplossing, 0,514 mg). Voor de pyrolyse is de HFIP eerst aan de lucht laten verdampen.

In Figuur 17 is de vergelijking weergegeven tussen drie PET markers. Op basis hiervan kan worden geconcludeerd dat deze goed te vergelijken zijn voor vaste deeltjes en HFIP oplossingen. De verhouding tussen de twee bekeken markers voor PA (CPN en 5HA), weken af voor de HFIP oplossing t.o.v. vaste stof. Echter, de absolute waarden voor CPN, de marker waarop wordt gekwantificeerd, waren vergelijkbaar.



Figuur 17. Vergelijking van markers tussen vaste stof en HFIP oplossing (n=3). Links: PET, Rechts: PA66

Het verschil in kwantificering tussen vaste stof en HFIP oplossingen van PET is vergeleken door recovery te bepalen tussen beide type PET standaarden. Hiervoor is een gemiddelde response factor bepaald van drie vaste stof PET standaarden. De spreiding in deze drie standaarden was 15%. Vervolgens is drie keer een hoeveelheid van 200 µl PET in HFIP gepyrolyseerd en geanalyseerd. Door de resultaten hiervan te vermenigvuldigen met de gemiddelde response factor van de vaste stof PET standaarden is de recovery uitgerekend. Dit levert een recovery op van $130 \pm 9\%$ voor vinylbenzoate (VBZ).

Voor PA is op dezelfde manier de recovery bepaald. De gemiddelde response factor voor de vaste stof PA standaarden had een spreiding van 11%. De resultaten van de

PA in HFIP oplossing zijn vermenigvuldigd met de gemiddelde responsfactor van de vaste stof PA standaarden. Dit leverde een recovery op van 95 ± 9 % voor cyclopentanone. De recovery voor 5HA was een stuk lager 43 ± 7 %. Dit zou kunnen komen door het feit dat de verhoudingen van de markers anders is. Voor cyclopentanone lijken de resultaten in ieder geval bruikbaar.

Voor PET in water en PA in water zijn twee nieuwe testwaters met een volume van 1 liter aangeleverd. Deze monsters zijn in zijn geheel gefilterd over $0,7\mu\text{m}$ filters (\emptyset 47 mm GF/F). Na drogen (50°C , 4 uur), is het filter residu opgelost in 2 ml HFIP. Na toevoegen van de HFIP is het geheel 2 uur ultrasoon getrild (Branson Branson 220). 100 μl van deze oplossing is in drievoud gepyrolyseerd en geanalyseerd.

In Tabel 13 zijn de resultaten weergegeven van de twee serie waswaters. Het 'PET in water' monster bevat gemiddeld 1,37 mg/L PET. De spreiding tussen de triplo metingen is nog steeds behoorlijk (25%), maar een stuk lager dan die van de eerste serie testwaters (91%). Het 'PA in water' monster bevat 0,05 mg/L PA. Deze lage gehalten zijn vergelijkbaar met de eerste serie. De waarden voor PET in het PA monster en PA in het PET monster is als $<0,1$ mg weergegeven. Dit komt omdat de monsters in twee verschillende series zijn gemeten met verschillende GC instellingen (splitflows).

Tabel 13. Resultaten van de tweede serie waswaters (n=3), opgewerkt met HFIP

	PET in water (monster 2)		PA in water (monster 2)	
	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)	Gemiddelde (mg/L)	(+/-)
Polyamide (cyclopentanone)	$<0,1$		0,05	0,013
PET (vinylbenzoate)	1,37	0,34	$<0,1$	

Het viel op dat er visueel geen grote, met het oog zichtbare vezels te zien waren in de tweede serie monsters. De twee series zijn ook niet bedoeld om qua gehalte met elkaar te vergelijken, maar om het verschil tussen de twee voorberekings-methodes te laten zien op monsters die niet homogeen zijn.

5.3 Meetresultaten praktijksamples

5.3.1 TED-GCMS

De eerste serie praktijkmonsters komen uit een wasserij waar voornamelijk bedrijfskleding wordt gewassen. De verwachting is dat het hoofdzakelijk om katoen gaat. De monsters zijn, vergeleken met de testwaters, erg vuil. Er zijn zwarte deeltjes aanwezig en na filtratie is het residu erg plakkerig.

De tweede serie praktijkmonsters komt uit een wasserij waar kleding uit de gezondheidszorg wordt gewassen.

De monsters werden eerst 1:1 gemengd met isopropanol (IPA) op basis van het volume dat in bewerking is genomen. Vervolgens werd gefiltreerd over $0,7\mu\text{m}$ filters (\emptyset 47 mm Whatman GF/F). Het toevoegen van isopropanol heeft twee voordelen. Ten eerste kan aanwezig vuil oplossen. Ten tweede verlaagd de toevoeging de viscositeit, waardoor de filtratie makkelijker (lees: sneller) gaat.

De monsters zijn aangeleverd in twee flessen van 1 liter. Voor onderstaande metingen zijn deze twee monsters gepoold. Hieruit is een triplo genomen.

In beide wasserijen wordt textiel van katoen, PET en mengsels gewassen. Daarom is ervoor gekozen om geen PA standaard mee te nemen. Alle metingen zijn uitgevoerd in triplo.

In de bedrijfskleding wasserij is er een filter gebruikt (75 µm). Er is een monster genomen voor en na dat filter. De resultaten staan weergegeven in Tabel 14. De gemeten PET concentraties zijn laag. De concentratie katoen was ongeveer 25-30 keer hoger. De resultaten laten duidelijk zien dat het gebruikte filter invloed heeft op de concentratie katoen en PET. De concentratie PET is ongeveer 50% lager en de concentratie katoen is ongeveer 38% lager. Het PET gehalte na filter ligt onder de rapportagegrens.

Tabel 14. Gemiddelde (n=3) gehalten in de bedrijfskleding wasserij

	Ongefilterd		Na 75 µm filter	
	Gemiddeld (mg/L)	(+/-)	Gemiddeld (mg/L)	(+/-)
PET (vinylbenzoate)	0,10	0,002	0,05 (*1)	0,001
Katoen (furfural)	2,74	0,23	1,70	0,07

*1 Lager dan de rapportagegrens

In de gezondheidszorgkleding wasserij werd gebruik gemaakt van een zgn. trommelfilter³⁰. Deels was dit bespannen met 150 µm, en deels met 250 µm filtermateriaal.

Deze monsters bevatten ongeveer 60-80 keer zoveel katoen als PET (Tabel 15). Ook hier laten de resultaten zien dat het filter invloed heeft. Na het filter bevatten de monsters minder PET en katoen dan voor het filter. Het gehalte PET is ongeveer 33% lager, maar deze waarde ligt wel onder de rapportagegrens. Het gehalte katoen is ongeveer 10% lager. De effectiviteit van het filter in de tweede wasserij is lager dan die van de eerste wasserij. Een simpele verklaring hiervoor is het verschil in zogenaamde cut-off: 75µm t.o.v. 250 µm.

Tabel 15. Gemiddelde (n=3) gehalten in de gezondheidszorgkleding wasserij

	Ongefilterd		Na 250 µm filter	
	Gemiddeld (mg/L)	(+/-)	Gemiddeld (mg/L)	(+/-)
PET (vinylbenzoate)	0,06	0,01	0,04 (*1)	0,003
Katoen (furfural)	3,76	0,27	3,37	0,61

*1 Lager dan de rapportagegrens

5.3.2 Polyamide in praktijksamples

We hadden niet de beschikking over praktijkmonsters van een wasserij waarin polyamide textiel werd gewassen. Om de methode toch voor polyamide te testen is standaard additie uitgevoerd. Dit komt neer op het toevoegen van een bekende hoeveelheid polyamide aan beide type praktijkmonsters. Dit is ook voor PET uitgevoerd.

Door de response van de standaard additiemonsters te corrigeren met de response zonder additie, kan het zgn. terugvind gehalte (recovery) worden berekend. Het is gebruikelijk om deze recovery uit te drukken in een percentage van de hoeveelheid die daadwerkelijk is toegevoegd. In het ideale geval komen deze recoveries uit op 100%.

Voor deze recovery serie (Tabel 16 en Tabel 17) zijn de PA, PET en katoen gehalten in duplo bepaald. Daarnaast is een bekende hoeveelheid PA en PET toegevoegd aan afzonderlijke monsters. De PA gehalten zonder toevoeging zijn zoals verwacht erg laag, respectievelijk 0,03 en 0,01 mg/L. De PET gehalten zijn vergelijkbaar met de eerste analyse (Tabel 14 en Tabel 15). De katoen gehalten zijn respectievelijk 26 en 48% hoger dan de eerdere analyse. Een duidelijke verklaring hiervoor is er niet. De monsters zijn op een ander moment genomen en de behandeling in het ultrasoon bad kan net anders zijn verlopen. Dit zou in principe geen invloed moeten hebben.

Tabel 16. Recovery bepaling voor de werkkledingwasserij monsters (n=2)

	TK1/2			
	Gemiddeld (mg/L)	(+/-)	Recovery (%)	(+/-)
Polyamide (cyclopentanone)	0,03	0,002	79,0	n.d.
PET (vinylbenzoate)	0,10	0,011	66,7	n.d.
Katoen (furfural)	3,46	0,329	n.d.	n.d.

Tabel 17. Recovery bepaling voor de gezondheidszorgwasserij monsters (n=2)

	TK27/28			
	Gemiddeld (mg/L)	(+/-)	Recovery (%)	(+/-)
Polyamide (cyclopentanone)	0,01	0,001	86,9	3,7
PET (vinylbenzoate)	0,05 (*1)	0,003	70,6	15,7
Katoen (furfural)	5,56	0,602	n.d.	n.d.

*1 Onder de rapportagegrens

De recoveries voor PA zijn 79-90%. Dit is vergelijkbaar voor een analyse van PA66 micropastics in mosselen³¹. De recoveries voor PET zijn 66-86%. In literatuur²⁸ worden recoveries >100% en 91% beschreven. Het vergelijken van recoveries is sowieso erg lastig, omdat het matrix afhankelijk is.

5.3.3 *Secondaire reacties tijdens pyrolyse*

In de literatuur worden in het geval van gezamenlijke pyrolyse van PET en Polyamide66 secundaire reacties beschreven³² die de analyse kunnen beïnvloeden. In deze literatuurreferentie worden pyrolyseproducten beschreven (nitrile substituted benzoic acid derivatieven) die niet ontstaan bij de afzonderlijke pyrolyses. Voor een aantal standaarden, monsters en monsters + standaard addities is bekeken of deze pyrolyseproducten ontstaan. Dit is niet het geval. Het is wel aan te bevelen om bij pyrolyse-GC/MS analyses het optreden van secundaire reacties in de gaten te houden. Bij monsters met hogere gehalten PET en PA zal de kans hierop groter zijn.

5.4 Resultaten organische digestie

Omdat de praktijkmonster duidelijk minder schoon zijn in vergelijking met de testwaters is er een extra monstervoorbewerkingsstap getest. Er is gekozen voor behandeling met waterstofperoxide en Fenton's reagens. Zoals in paragraaf 3 is uitgelegd, kunnen deze reagens bepaalde ongewilde stoffen in de matrix afbreken en verwijderen.

In de literatuur wordt ook het gebruik van natronloog (NaOH) als digestie reagens beschreven. Dat is in dit onderzoek niet gebruikt in verband met de hoge kans op hydrolyse van de esterbindingen in PET.

5.4.1 *Waterstofperoxide*

Voor deze serie zijn er twee ongefilterde monsters vanuit de wasserijen gebruikt en een PET referentie. TK1 uit de werkkledingwasserij, en TK21 uit de gezondheidsszorgwasserij. Deze monsters zijn genomen voordat de monsters zijn gepooled (zoals beschreven in paragraaf 5.3.1). De monsters zijn niet gefiltreerd maar gevriesdroogd (50 ml, Lablyo Mini Freezedryer). Hierdoor zit het monster niet op een filter, zodat dit filter niet kan interfereren met de peroxidebehandeling.

In een 20 ml monsterpotje werd 5 ml waterstofperoxide (30%) toegevoegd, waarna voorzichtig werd geschud. Door middel van een waterbad werd de temperatuur op 55 °C gehouden. Het reactiemengsel werd gedurende 24 uur verwarmd. De ontstane gele neerslag werd verwijderd door het druppelsgewijs toevoegen van zwavelzuur. Na afloop werd het mengsel gefiltreerd over een GF/F filter en vervolgens gedroogd, gepyrolyseerd en geanalyseerd.

Het viel op dat het reactieproduct makkelijker te filtreren was dan het niet behandelde monster. De recovery van de PET vezel (Tabel 18) die is meegenomen (n=1) was 74%. Het lijkt er dus op dat de PET vezel degradatie ondergaat door de peroxide behandeling. Het PET gehalte wijkt wat af de resultaten van de onbehandelde monsters (paragraaf 5.3.1). De verhouding van de pyrolyse markers is ook anders voor de behandelde monsters. Dit zou de afwijkingen kunnen verklaren. De waarde voor katoen is zelfs vier keer zo hoog. Ook katoen lijkt dus niet compatibel met de gebruikte peroxide behandeling.

Tabel 18. Resultaten waterstofperoxide digestie

	TK1	TK21	PET vezel	Blanco
	peroxide digestie			
	(mg/L)			
PET (vinylbenzoate)	0,11	0,15	0,37 (74%)	0,002
Katoen (furfural)	10,59	9,25	0,07	0,000

5.4.2 Fenton's reagents

Om dezelfde reden als de monsters voor de peroxide behandeling, zijn de monsters voor Fenton's behandeling niet gefiltreerd maar gevriesdroogd (50 ml, Lablyo Mini Freezedryer). Hierdoor zit het monster niet op een filter, zodat dit filter niet kan interfereren met de digestie.

De resultaten van de behandeling met Fenton's zijn te vinden in Tabel 19. Voor PET is deze keer een tweede marker meegenomen voor het kwantificeren. Aan de hand van de referentievezel is gebleken dat verhoudingen van de markers anders is vergeleken met onbehandeld PET. Vinylbenzoate wordt in een veel lagere hoeveelheid gevormd. Dit leidt tot een zeer grote onderschatting van de hoeveelheid PET. Voor divinyltterephthalate wordt 78% teruggevonden.

Tabel 19. Resultaten digestie met Fenton's reagents

	TK1	TK21	PET vezel	Blanco
	Fenton's digestie			
	mg/L			
PET (vinylbenzoate)	0,47	0,01	0,02 (4%)	0,002
PET (divinyltterephthalate)	0,16	0,02	0,32 (78%)	0,002
Katoen (furfural)	8,50	2,48	0,02	0,000

In de literatuur is er veel discussie over digestie van organisch materiaal met Fenton en peroxide³³. De behandelingen worden veel gebruikt en beschreven, maar de omstandigheden (tijd, temperatuur, concentratie van het reagents) zijn niet altijd vergelijkbaar. Verschillende studies melden de degradatie van PET en Nylon 66 in 30% peroxide (50-70 °C). Daarnaast zijn er ook studies die geen effect melden. In de literatuur worden geen duidelijke negatieve effecten van Fenton op PET en PA beschreven. De eventuele voor en/of nadelen blijken niet uit deze serie tests.

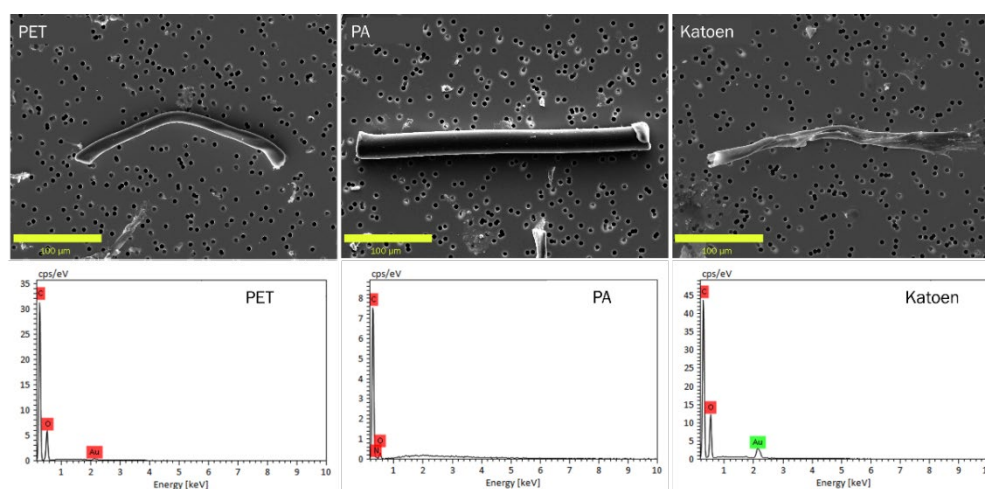
5.5 Scanning elektronenmicroscopie

Om inzicht te krijgen over de deeltjesgrootteverdeling van PET en PA en de aanwezigheid van nanodeeltjes zijn er aanvullende scanning elektronenmicroscopie (SEM) metingen uitgevoerd op de PET en Polyamide testwaters. SEM is gecombineerd met Röntgen Microanalyse (RMA) om ook de elementsamenstelling van de aanwezige deeltjes te kunnen bepalen. Naast SEM is er ook gebruik gemaakt van stereomicroscopie, statische lichtverstrooiing (SLS) en TED-GCMS in

combinatie met een tweetrapsfiltratie om een zo volledig mogelijk beeld te krijgen van de deeltjesgrootteverdeling en de aanwezigheid van nanodeeltjes. Deze metingen zijn onderdeel van een apart door RWS gefinancierd project. Voor een gedetailleerde omschrijving van de werkzaamheden wordt er verwezen naar het rapport van dat project, i.e. TNO-rapport TR 2022/0029.³⁴

5.5.1 Deeltjesgrootteverdeling PET en PA Testwaters

SEM opnamen van een PET, PA en katoen vezel met corresponderende RMA spectra zijn weergegeven in Figuur 18. In deze SEM afbeeldingen is het verschil in morfologie tussen de synthetische (PET en PA) en natuurlijke (katoen) vezels duidelijk te zien. Zo hebben de synthetische vezels een glad oppervlak en gedefinieerde vorm, waarbij de katoenvezel over een onregelmatige structuur beschikt.



Figuur 18. Representatieve SEM opnamen met corresponderende RMA spectra van een PET, PA en katoen vezel.

Met SEM en stereo is op basis van gemaakte afbeeldingen de lengte van de deeltjes aanwezig in de testwatermonsters bepaald. Met de SLS techniek zijn de deeltjes benaderd als bol, waarbij de output van de data de cirkel equivalente diameter is. Op basis van deze meetmethodes is vervolgens een deeltjesgrootteverdeling gemaakt. Voor het weergeven van de deeltjesgrootteverdeling van de testwater monsters zijn de d10, d50 en d90 waarden berekend van de gemeten deeltjes door SEM en Stereo. Met deze getallen is vervolgens een grootteverdelingswaarde (span) berekend om de breedte van de deeltjesgrootteverdeling weer te geven. Een overzicht van de berekende d10, d50 en d90 waarden is weergegeven in Tabel 20.

Tabel 20. Berekende d10, d50 en d90 waarden van de testwater monsters voor PET en PA.

	Testwater PET			Testwater PA		
	Stereo (µm)	SEM ¹ (µm)	SEM ² (µm)	Stereo (µm)	SEM ¹ (µm)	SEM ² (µm)
Aantal gemeten deeltjes	6687	842	182	1817	505	64
d10	26	10	7	34	2	2
d50	51	18	13	60	8	7
d90	130	57	34	145	69	24

Span	2,0	2,6	2,0	1,9	8,4	3,1
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

¹ SEM – alle deeltjes gemeten met SEM

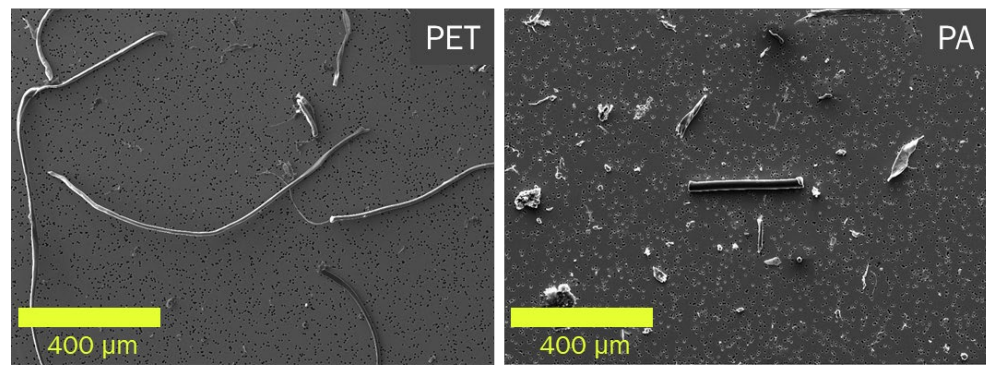
² SEM – deeltjes gemeten met SEM met overeenkomende elementsamenstelling

Wanneer de vezels met een overeenkomende elementsamenstelling van PET en PA met elkaar worden vergeleken, is het te zien dat de PET vezels een langere gemiddelde lengte hebben ten opzichte van de PA vezels (13 μm voor PET vs. 7 μm voor PA). De d10 waarde van PA laat zien dat 10% van de gemeten deeltjes voor PA een lengte kleiner heeft dan 2 μm , waarbij PET deze waarde bij 7 μm ligt. Deze resultaten laten zien dat de PET vezels gegenereerd tijdens de simulatietesten een langere gemiddelde lengte hebben dan de PA vezels.

5.5.2 Bepaling aanwezige nanodeeltjes

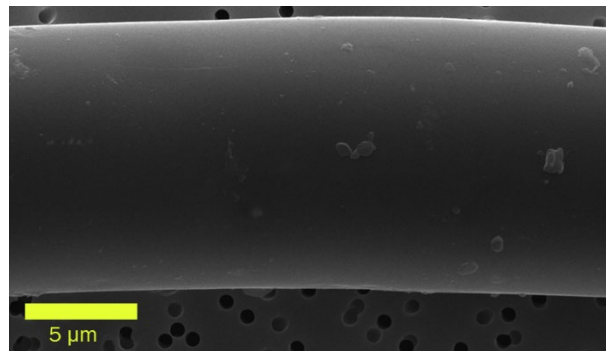
Voor het in kaart brengen van de nanodeeltjes aanwezig in de testwater monsters, is er gebruik gemaakt van een kwalitatieve analyse met SEM en een kwantitatieve analyse met TED-GCMS. Een tweetraps cascadefiltratie is uitgevoerd waarbij de testwater monsters gefilterd zijn over een 5,0 μm filter, gevolgd door filtratie over een 0,1 μm filter. Deze 0,1 μm filter is kwalitatief onderzocht met behulp van de SEM. Daarnaast is er een kwantitatieve analyse uitgevoerd van het residu (> 5 μm) en filtraat (< 5 μm) middels TED-GCMS.

Representatieve SEM opnamen van de PET en PA monsters na tweetraps cascade filtratie zijn weergegeven in Figuur 19. Hier is te zien dat na de eerste stap, filtratie over 5,0 μm filter, vezels en deeltjes van variabele grootte aanwezig zijn. Bij PA zijn kleinere deeltjes te zien in vergelijking tot de deeltjes te zien bij PET, met naast gladde vezels ook de aanwezigheid van vezels met een twistermorfologie. Deze observaties komen overeen met de eerder beschreven resultaten uit de deeltjesgrootteverdeling.



Figuur 19. Representatieve SEM opnamen van de PET (links) en PA (rechts) testwatermonsters.

Voor de filters uit de tweede filtratiestap, de 0,1 µm filters, zijn er visueel bijna geen deeltjes gedetecteerd op zowel het PET als het PA filter. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat een deel van de nanofractie tijdens de filtratie achtergebleven is in de filterhouder, waardoor de concentratie nanodeeltjes in het monster is verlaagd. De afwezigheid van de nanofractie zou ook kunnen komen door adhesie van deze deeltjes aan het oppervlak van grotere deeltjes en vezels (zoals te zien in Figuur 20). Deze verklaringen zijn niet verder onderzocht.



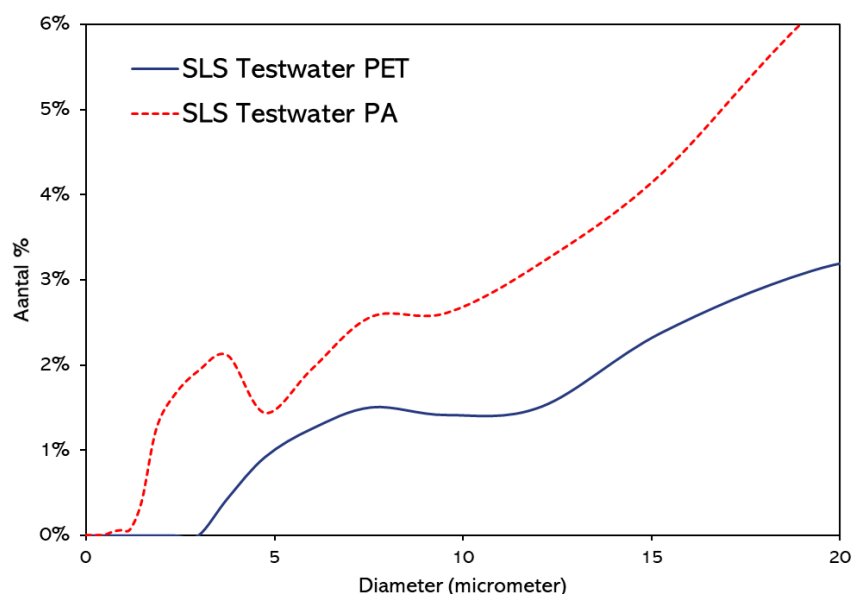
Figuur 20. SEM opname van een PET vezel met nanodeeltjes aanwezig op het oppervlak van de vezel.

De resultaten van de TED-GCMS metingen voor het bepalen van de concentratie PET en PA vezels onder en boven de 5 µm is weergegeven in Tabel 21. Hierbij is te zien dat onder dezelfde voorbereiding, een hogere massaconcentratie PET is gedetecteerd ten opzichte van PA. Op basis van deze analyses is het percentage PET vezels < 5 µm ca. 1% en het percentage PA vezels < 5 µm ca. 38%. Om uit te sluiten dat er deeltjes door het GFF filter komen, zijn de GFF filtraten gemeten met SLS waarbij geen meetbaar signaal is gedetecteerd. De TED-GCMS resultaten laten wederom zien dat de PA vezels in de testwaters gemiddeld kleiner zijn in vergelijking tot de PET vezels.

Tabel 21. PET en PA concentraties gemeten middels TED-GCMS met tweetrapscascade als voorbereidingsstap.

	<i>filtraat < 5 µm</i> (mg/L)	<i>residu > 5 µm</i> (mg/L)	<i>Blanco</i> (mg/L)
Testwater PET			
PET (vinylbenzoate)	0,13	15,4	0,013
Testwater PA			
PA (cyclopentantone)	0,08	0,13	0,002

De SLS resultaten van 0 tot 20 µm voor de Testwater PET en PA monsters zijn weergegeven in Figuur 21. Ondanks dat er deeltjes gedetecteerd zijn onder de 5 µm, laten deze metingen zien dat er geen nanodeeltjes (< 1 µm) aanwezig zijn in het PET monster en weinig (< 1% t.o.v. alle deeltjes) in het PA monster.



Figuur 21. SLS resultaten van 0 tot 20 µm voor de Testwater PET en PA monsters.

Deze resultaten gemeten met TED-GCMS, SEM en SLS zijn een indicatie dat het aandeel nanodeeltjes aanwezig in de testwaters onder de 1% ligt ten opzichte van andere aanwezige deeltjes. Het massapercentage PET vezels < 5 µm is ca. 1% t.o.v. PET boven de 5 µm. Voor PA ligt deze waarde hoger, namelijk ca. 38% in relatie tot het aandeel boven de 5 µm, echter is de totale concentratie microvezels lager in het Testwater PA monster.

5.5.3 Conclusie SEM analyse testwaters

Stereo, SEM RMA en SLS onderzoek aan de PET en PA Testwater monsters afkomstig van Saxion Hogeschool wees uit dat de monsters voornamelijk bestonden uit vezelvormige deeltjes met een brede deeltjesgrootteverdeling tussen de 1 µm en 500 µm. 10% van de gemeten PA deeltjes had een lengte kleiner dan 2 µm. In het geval van PET was dit 7 µm. De deeltjesgrootteverdeling van de PET en PA

Testwater monsters laten zien dat de PET vezels gegenereerd tijdens de simulatietesten een langere gemiddelde vezellengte hebben ten opzichte van de PA vezels. Aanvullende kwalitatieve en kwantitatieve metingen met behulp van een tweetrapscascade over een 5,0 µm filter en 0,1 µm filter geven een indicatie dat het aandeel nanodeeltjes aanwezig in de testwaters onder de 1% ligt ten opzichte van andere aanwezige deeltjes.

De resultaten gepresenteerd in dit onderzoek laten echter alleen een beeld zien van de deeltjesgrootteverdeling en nanofractie van de gesimuleerde vezelafgifte in de Testwaters. De daadwerkelijke deeltjesgrootteverdeling en het aandeel nanodeeltjes van microplasticvezels aanwezig in milieumonsters kan afwijken van de resultaten gepresenteerd in dit onderzoek. Vanwege de blootstelling van vezels aan het milieu waarin andere degradatie- en wrijvingsmechanismen een rol spelen op de fragmentatie, is de verwachting dat de deeltjesgrootteverdeling bij representatieve milieumonsters afwijkt van de deeltjesgrootteverdeling gepresenteerd in dit onderzoek.

De SEM RMA metingen laten zien dat door aanvulling van SEM RMA metingen op TED-GCMS metingen er een vollediger beeld kan worden geschetst van de aanwezige deeltjes, inclusief nanodeeltjes in watermonsters door ook inzicht te krijgen over de grootte van de deeltjes en de mogelijke bronnen.

Vervolgonderzoek over de deeltjesgrootteverdeling van microplasticvezels en de aanwezigheid van nanodeeltjes in representatieve (milieu)monsters wordt aangeraden. Dit betreft het bepalen van de deeltjesgrootteverdeling van microplasticvezels in het waswater bij industriële wasserijen, wasserettes, huishoudens en bij de rioolwaterzuivering. Daarnaast wordt onderzoek aangeraden naar de deeltjesgrootteverdeling van microplasticvezels voor en na een (industriële) filtratiestap. Daardoor kan inzicht worden verworven over de efficiëntie van de verschillende filters en met name de grootte van de deeltjes die opgevangen worden tijdens het filtratieproces. Door naast TED-GCMS metingen aanvullende analyses uit te voeren met SEM RMA en SLS, kan er naast massaconcentratie ook een beeld gevormd worden van de grootte van de microplasticvezels tijdens wassen met als gevolg dat er gericht gekeken kan worden naar effectieve mitigatie strategieën.

6 Discussie

6.1 Uniforme meetmethode

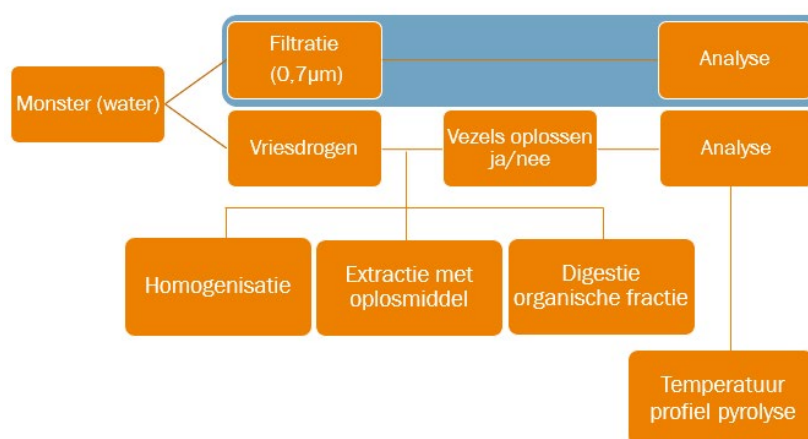
De ideale analysemethode voor microvezels uit textielbronnen bestaat (nog) niet. Dit kan ook breder gesteld worden naar microplastics in het algemeen. De voorgestelde methode op basis van TED-GCMS maakt het mogelijk om het gehalte PET en Polyamide te kwantificeren. Daarnaast kan een indicatieve uitspraak worden gedaan over het katoengehalte. Voor een analytisch-chemische methode is de spreiding in de metingen vrij hoog. Daarnaast is de methode in feite een indirecte methode waarbij pyrolyseproducten die gevormd worden uit de afzonderlijke microvezels worden gedetecteerd. De beschreven overschatting van gevonden katoen gehalten door de aanwezigheid van een cellulose-achtige stof in wasmiddel zorgt ervoor dat het katoen gehalte slechts indicatief is. Er zijn door ons geen aanwijzingen gevonden dat de markers voor PET en Polyamide ook voorkomen in de matrix. Deze stoffen zijn dus goed te kwantificeren. De in dit onderzoek ontwikkelde meetmethode kan in principe uniform worden toegepast in de hele keten.

De SEM RMA en SLS metingen laten zien dat door aanvulling van deze techniek op TED-GCMS metingen er een vollediger beeld kan worden geschetst van de aanwezige deeltjes, inclusief nanodeeltjes in watermonsters door ook inzicht te krijgen over de grootte van de deeltjes en de verdeling daarvan. Het meenemen van deze technieken in vervolgonderzoek met representatieve monsters wordt aangeraden.

Op het laboratorium van TNO waar dit onderzoek is uitgevoerd is onlangs een nieuw analyse systeem opgeleverd waar bij thermogravische analyse wordt gecombineerd met gas chromatografie/massaspectrometrie (TGA-GCMS). Op dit systeem kan de ontwikkelde analyse volautomatisch worden uitgevoerd. Een losse oven voor pyrolyse is dan niet meer nodig. Het is onze verwachting dat automatisering van dit deel van de analyse, de spreiding zou kunnen verbeteren. Ook is het waarschijnlijk mogelijk om lagere gehalten te bepalen.

6.2 Modulaire monstervoorbewerking

Monsternamen en monstervoorbewerking zijn een belangrijk onderdeel van de totale methode. Wij stellen voor dat de uniforme meetmethode gebruik maakt van wat we noemen een modulaire monstervoorbewerking. In hoofdstuk 3 zijn een aantal monstervoorbewerkingstechnieken die worden gebruikt bij de analyse van microplastics besproken. Een aantal van deze technieken is toegepast in dit onderzoek. De (type) technieken zijn schematisch weergegeven in Figuur 22.



Figuur 22. Monstervoorbewerkingstechnieken die worden gebruikt bij de analyse van microplastics

Monsters genomen op verschillende plekken in de keten, behoeven een verschillende monstervoorbewerkingsmethode. De meest optimale voorbewerkingstechniek is afhankelijk van het type matrix waarin de microplastics³⁵, en in dit geval de PA en PET microvezels zich bevinden. Waswater monsters uit industriële wasserijen bevatten andere stoffen qua matrix (detergent, vuil van de kleding), dan bv. Influent van een rioolwaterzuivering (humuszuren, sediment, micro organismen).

In dit onderzoek, waarbij testmonsters en de praktijkmonsters bestonden uit water uit een wasproces, was filtratie een van de gebruikte methodes. De keuze voor een bepaalde cut-off heeft invloed op de deeltjesgrootte die wordt meegenomen in de analyse. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van glasfilters met een 'cut-off' van 0,7 µm. Het voordeel van het gebruik van glas- of quartzfilters, is dat ze mee kunnen worden gepyrolyseerd. In theorie zou een relatief schoon monster, dus gefiltreerd kunnen worden en daarna direct kunnen worden gepyrolyseerd en geanalyseerd. Ook is het mogelijk om meerdere filters toe te passen. Hiermee kan de analyse ook informatie verschaffen over de grootte van de deeltjes welke ontbreekt bij thermo-analytische methoden.

In dit onderzoek zijn monsters die moeilijk te filtreren waren, geëxtraheerd met een oplosmiddel. Dit heeft als doel om laagmoleculaire organische componenten in de matrix te verwijderen, terwijl de microvezels intact blijven. Deze techniek kan op verschillende manieren worden toegepast. Een waterig monsters kan direct worden geëxtraheerd d.m.v. vloeistof-vloeistof extractie. Ook kan residu op een filter worden gespoeld met een oplosmiddel. In de literatuur (zie hoofdstuk 3) is ook een methode beschreven waarbij een Accelerated Solvent Extractie opstelling gebruikt wordt om de matrix te verwijderen en de microvezels intact te houden. Dit laatste is niet in dit onderzoek getest, maar lijkt ook een effectieve optie.

Voor inhomogene monsters is er voor gekozen om het filterresidu op te lossen in een oplosmiddel. Dit kan spreiding van de metingen ten goede komen. Het oplossen van de te meten deeltjes heeft nog een ander voordeel. Het is soms nodig om slechts een kleine hoeveelheid materiaal te pyrolyseren. In het geval van vaste stof is hiervoor een speciale balans nodig. Met oplossing is dit niet nodig, deze kan gemakkelijk verdund worden. Uit dit onderzoek is gebleken dat de verhouding van bij

pyrolyse gevormde markers van oplossingen kan afwijken van die van vaste deeltjes. Daarom is het cruciaal om vergelijkbare standaarden (in oplossing, of vast) mee te nemen. Voorwaarde voor het gebruik van een oplosmiddel voor de microvezels is de beschikbaarheid van een goed oplosmiddel. Veel polymeren zijn over het algemeen slecht oplosbaar. In de literatuur beschreven in Hoofdstuk 3 wordt daarom gebruik gemaakt van 'Accelerated Solvent Extraction' (ACE), een techniek waarbij het monster onder hoge temperatuur en hoge druk wordt opgelost. De ACE techniek wordt gebruikt in combinatie met tetrahydrofuraan of dichloormethaan. Dit zijn gangbare oplosmiddelen op laboratoriumschaal waar veel polymeren in oplossen i.c.m. de ACE, waaronder PET. Polyamide is echter één van de polymeren die niet oplosbaar is. Voor dit onderzoek hebben we gebruik gemaakt van een meer exotisch oplosmiddel, hexafluorisopropanol (HFIP). Dit lost zowel PET als polyamide op. Nadeel is de toxiciteit en de hoge prijs (€2500/liter).

Er zijn voorbereidingsmethodes die niet compatibel zijn met elk type microplastics of microvezels. De technieken die zijn gebaseerd op chemische degradatie en/of oxidatie lijken ook de te analyseren materiaal (deels) te degraderen.

7 Conclusie en Vervolgadvies

7.1 Conclusie

In dit onderzoek is een kwantitatieve meetmethode voor Polyester (PET) en nylon (Polyamide, PA) ontwikkeld gebaseerd op TED-GCMS. PET kan worden gemeten vanaf een absolute hoeveelheid van 1 µg, Polyamide vanaf 0,2 µg.

Naast deze meetmethode, die in de gehele keten kan worden toegepast, stellen we een modulaire opwerkmethode voor. Deze methode bestaat uit een series opties van voorbereidingstechnieken die kunnen worden toegepast en geoptimaliseerd per type monster. TED-GCMS geeft informatie over het type polymeer en de concentratie hiervan in een monster, maar niet over de deeltjesgrootte van de microplasticvezels. SEM analyse is daarom een goede aanvulling op de TED-GCMS methode om de deeltjesgrootteverdeling van vezels in een monster te bepalen.

7.2 Vervolgadvies

De uniforme meetmethode en bijbehorende modulaire monstervoorbewerkingsmethode zal verder in de praktijk moeten worden getest. De methode zou dan moeten toegepast worden bij monsters langs de gehele keten, dus zowel monsters afkomstig van huishoudelijk wassen, tot aan monsters van de rioolwaterzuivering. Hierdoor kan de methode voor elk type monster worden geoptimaliseerd en uiteindelijk gevalideerd. Validatie is nodig om de prestatiekenmerken zoals reproduceerbaarheid van de methode te bepalen en de methode breed en door andere onderzoeksinstituten te kunnen toepassen.

In overleg met het Stakeholdernetwerk MPV zijn in het adviesrapport uit 2021 al de volgende drie pilots voorgesteld ter implementatie van de uniforme meetmethode op verschillende punten in de keten. Nu de benodigde meetmethode beschikbaar is, en waar nodig met SEM analyses kan worden aangevuld, hebben we voor deze pilots de medewerking van de commerciële partners uit het stakeholdernetwerk nodig.

7.2.1 *Pilot 1: Effectiviteit van filters als afvangsysteem op verschillende plekken in de waterketen ter vermindering van microplasticvezels.*

Om het microplasticvezel probleem niet alleen preventief vanaf de kleding en textiel kant aan te pakken, maar tevens vanaf de kant afval(water) is samenwerking door de gehele keten noodzakelijk. Er wordt door meerdere partijen, en op verschillende plekken in de keten, gewerkt aan filters voor het afvangen van microplasticvezels. Om te weten of deze oplossing zinvol en toekomstbestendig is, is het van belang om de effectiviteit van deze filters te onderzoeken en met elkaar te vergelijken. Op deze manier zal kunnen worden vastgesteld waar in de keten en met welke filter het effect het grootst is op het afvangen van microplasticvezels. Verder is het nodig om inzicht te krijgen in welke deeltjesgroottes de verschillende filters kunnen verwijderen en hoe lang filters effectief blijven voor dat ze moeten worden vervangen.

7.2.2 *Pilot 2: Waterbeheer*

Een goede bemonsteringsaanpak voor oppervlaktewater en riolen vergt veel trial-and-error onderzoek wat tijd kost. Het heeft de voorkeur om aan te sluiten bij bestaande initiatieven. Rijkswaterstaat en de Waterschappen werken bijvoorbeeld

binnen een ontwikkelprogramma aan de bepaling van microplastics concentraties in het oppervlaktewater. Ook het vervolg van het Kennisimpuls Waterkwaliteit-programma biedt hier aanknopingspunten. Voor een uniform beeld van de vervuilingketen zullen binnen deze pilot watermonsters uit een dergelijk programma extra geanalyseerd worden met de voorgestelde uniforme meetmethode en met SEM metingen om de deeltjesgrootteverdeling in kaart te kunnen brengen.

7.2.3 Pilot 3: Textiel- en wasprocesoptimalisatie

Naar verwachting kan er veel vermindering van microplasticvezels bereikt worden door optimalisatie van het textiel en de wasprocessen zelf. In deze pilot zullen gecontroleerde textiel- en wasprocesoptimalisatie experimenten gedaan worden in een laboratorium omgeving. De pilot zou door TNO kunnen worden geleid in samenwerking met de onderzoekers van het testlaboratorium en vertegenwoordigers van de textielbranche, wasmiddelenbranche en wasmachinebranche.

8 Ondertekening

Utrecht, 13 maart 2023

TNO

Peter Petiet
b.a. Jorien Strijk
Afdelingshoofd

A Samenstelling non-phosphate reference detergent (ECE-1998)

Base detergent		%
Linear sodium alkyl benzene sulphonate (mean length of alkane chain C _{11,5})		9,7
Ethoxylated fatty alcohol C ₁₂₋₁₈ (7EO)		5,2
Sodium soap, chain length C ₁₂₋₁₇ 46 %; C ₁₈₋₂₀ 54 %		3,6
Foam inhibitor (DC-42485)		4,5
Sodium aluminium silicate (zeolite 4A)		32,5
Sodium carbonate		11,8
Sodium salt of a copolymer from acrylic and maleic acid		5,2
Sodium silicate (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,3:1)		3,4
Carboxymethylcellulose (CMC)		1,3
Diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid)		0,8
Sodium sulfate		9,8
Water		12,2
Tetra-acetylenediamine (TAED) (100 % active)^a		As separate addition
Sodium perborate tetrahydrate		As separate addition
^a The activity of the supplied TAED will be specified and is likely to be less than 100 %. The required amount, in grams, of TAED per litre of wash liquor is calculated: <div style="text-align: center;"> $\frac{0,15 \times 100}{\% \text{ activity}}$ </div>		

Deze standaardversie is zonder bleekmiddel, dus zonder TAED en zonder natriumperboraat.

B Werkwijze aanmaak model afvalwatersamples

Materiaal

- Mathis Labomat BFA-12
 - o Opzetstuk voor wasbekers
 - o 500 ml wasbekers (roestvrij staal)
- Waskogeltjes (roestvrijstaal)
- Standard Detergent ECE 1998
- Kraanwater
- Balansen en standaard labapparatuur

Samples

- Standaard Katoen CN-01
- Standaard Polyester PN-11
- Soil Ballast load (SBL)

Werkwijze

1. Snij van het textiel 4 keer een sample met de afmetingen 20x17 cm om rond de 21 gram textiel uit te komen
2. Acclimatiseer het textiel over nacht onder standaard condities (temperatuur is 20°C en de relatieve luchtvochtigheid is 65%)
3. Weeg 4 g standaard detergent af en los op in 1 liter water met behulp van een roerplaat
4. Weeg 4x 45,25g (=50 waskogels) af en doe dit in 4 wasbekers
5. Snij 4 maal een 4 x 2,5 cm SBL doek af en voeg toe aan de wasbekers
6. Voeg aan elke beker een sample
7. Voeg aan elke beker 250 ml wasoplossing toe.
8. Sluit de bekens af en plaats in de machine.
9. Stel de machine in:
 - a. Heat temperature 90°C
 - b. Time: 45 min 0 sec
 - c. Cooling temperature 90°C
 - d. 40 rpm 30 sec links, 30 sec rechts
10. Haal na afloop van het wasprogramma de wasbekers uit de machine (gebruik hittebestendige handschoenen)
11. Open de wasbekers, haal het doek eruit en giet het grootste deel van de vloeistof rechtstreeks in de sample fles.
12. Verwijder met een lepel de waskogeltjes en eventueel achtergebleven SBL
13. Zwenk de beker en giet het restant van de vloeistof bij in de fles.
14. Pers de textielsamples af in de foulard om zoveel mogelijk vloeistof te verwijderen en droog verder in de klimaat kast

Voor elk van de modelwaswaters uit tabel 2 zijn de in onderstaande tabel B2.2 aangevinkte stappen uitgevoerd.

Stap:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sample														
1														
2			V											
3			V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	
4	V	V		V		V	V	V	V	V	V	V	V	
5	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V
6	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
7	V	V		V		V	V	V	V	V	V	V	V	
8	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V
9	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V

Tabel B2.2) Overzicht toegepaste deelstappen per model afvalwatersample
Van elk textiel sample is ook de massa voor en na behandeling gemeten.

C Lijst met afkortingen

5HA	5-Hexene-1-amine
5MF	5-methylfurfural
9FL	9H-fluoronen-9-one
ACE	Accelerated Solvent Extraction
CMC	Carboymethylcellulose
CPL	Caprolactam
CPN	Cyclopentone
DVT	Divinylterephthalate
EBZ	Ethylbenzoate
FUR	Furfural
GC	Gaschromatografie
HDN	Hexanedinitrile
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
IND	1-Indanone
IPA	Isopropanol
MilliQ	Ultrapuur water
MPV	Microplasticvezels
MS	Massaspectrometrie
NaOH	Natronloog
NEN	Nederlandse Norm
PA	Polyamide
PC	Polycarbonaat
PE	Polyetheen
PET	Polyethyleentereftalaat

PMMA	Polymethylmethacrylaat
PP	Polypropyleen
PS	Polystyreen
PVC	Polyvinylchloride
Pyr-GCMS	Pyrolyse Gaschromatografie/Massaspectrometrie
RMA	Röntgen Microanalyse
SEM	Scanning Elektronenmicroscopie
SBL	Soil Ballast Load
SLS	Statische lichtverstrooiing
TED-GCMS	Thermische Extractie Desorptie Gaschromatografie/Massaspectrometrie
TKT	Technologisch Kenniscentrum Textielverzorging
TMAAc	Tetramethylammoniumacetaat
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxide
VBZ	Vinylbenzoate

Bronnen

¹ SAPEA. A scientific perspective on microplastics in nature and society. Berlin: Science Advice for Policy by European Academies; 2019.

² Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>

³ Dietary and inhalation exposure to nano- and microplastic particles and potential implications for human health. Geneva: World Health Organization; 2022.

⁴ COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, COMMUNICATION FROM THE COMMISSION on the precautionary principle, COM(2000) 1 final

⁵ TNO publicatie, Microplastics zijn overal: reductie met 70% haalbaar, 2022

⁶ Factsheet microplastics in Nederlandse wateren, Verschoor, RIVM 2018

⁷ Factsheet Green Deal, 2021 ISBN 978-92-76-39583-6
doi:10.2775/352471 NA-02-21-844-EN-N

⁸ TNO rapport inventarisatie uniforme meetmethode voor microplasticvezels uit textiel, 2021

⁹ Primpke, S., Christiansen, S. H., Cowger, W., de Frond, H., Deshpande, A., Fischer, M., Holland, E. B., Meyns, M., O'Donnell, B. A., Ossmann, B. E., Pittroff, M., Sarau, G., Scholz-Böttcher, B. M., & Wiggin, K. J. (2020). Critical Assessment of Analytical Methods for the Harmonized and Cost-Efficient Analysis of Microplastics.

¹⁰ Ainali, N. M., Kalaronis, D., Kontogiannis, A., Evgenidou, E., Kyzas, G. Z., Yang, X., Bikiaris, D. N., & Lambropoulou, D. A. (2021). Microplastics in the environment: Sampling, pretreatment, analysis and occurrence based on current and newly-exploited chromatographic approaches. *Science of The Total Environment*, 794, 148725. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148725>

¹¹ Perez, C. N., Carré, F., Hoarau-Belkhiri, A., Joris, A., Leonards, P. E. G., & Lamoree, M. H. (2022). Innovations in analytical methods to assess the occurrence of microplastics in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107421. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107421>

¹² Thomas, D., Schütze, B., Heinze, W. M., & Steinmetz, Z. (2020). Sample Preparation Techniques for the Analysis of Microplastics in Soil—A Review.

Sustainability 2020, Vol. 12, Page 9074, 12(21), 9074.
<https://doi.org/10.3390/SU12219074>

¹³ la Nasa, J., Biale, G., Fabbri, D., & Modugno, F. (2020). A review on challenges and developments of analytical pyrolysis and other thermoanalytical techniques for the quali-quantitative determination of microplastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 149, 104841.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2020.104841>

¹⁴ Dierkes, G., Lauschke, T., & Földi, C. (2022). Analytical Methods for Plastic (Microplastic) Determination in Environmental SaMPsles. *Handbook of Environmental Chemistry*, 111, 43–67.
https://doi.org/10.1007/698_2021_744/TABLES/3

¹⁵ Dierkes, G., Lauschke, T., Becher, S., Schumacher, H., Földi, C., & Ternes, T. (2019). Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411(26), 6959–6968.
<https://doi.org/10.1007/S00216-019-02066-9>

¹⁶ Fuller, S., & Gautam, A. (2016). A Procedure for Measuring Microplastics using Pressurized Fluid Extraction. *Environmental Science and Technology*, 50(11), 5774–5780.
https://doi.org/10.1021/ACS.EST.6B00816/SUPPL_FILE/ES6B00816_SI_001.PDF

¹⁷ Tan, X., Yu, X., Cai, L., Wang, J., & Peng, J. (2019). Microplastics and associated PAHs in surface water from the Feilaixia Reservoir in the Beijiang River, China. *Chemosphere*, 221, 834–840.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.01.022>

¹⁸ Funck, M., Yildirim, A., Nickel, C., Schram, J., Schmidt, T. C., & Tuerk, J. (2020). Identification of microplastics in wastewater after cascade filtration using Pyrolysis-GC–MS. *MethodsX*, 7, 100778.
<https://doi.org/10.1016/J.MEX.2019.100778>

¹⁹ Bannick, C. G., Szewzyk, R., Ricking, M., Schniegler, S., Obermaier, N., Barthel, A. K., Altmann, K., Eisentraut, P., & Braun, U. (2019). Development and testing of a fractionated filtration for sampling of microplastics in water. *Water Research*, 149, 650–658.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.045>

²⁰ Zhu, P., Sui, S., Wang, B., Sun, K., & Sun, G. (2004). A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY–GC–MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 645–655.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2003.09.005>

²¹ [1] D. M. Goltz, B. H. Bradford, S. Ahmadi, A. R. P. Henderson, and S. J. Duffy, “Solid Phase Micro-extraction – Gas Chromatography–Mass Spectrometry to Characterize Pyrolysis Products from Textiles,”

<http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2016.1275663>, vol. 50, no. 14, pp. 2217–2233, Sep. 2017, doi: 10.1080/00032719.2016.1275663.

²² E. J. Dziwiński, J. Iłowska, and J. Gniady, “Py-GC/MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film without and with the presence of tetramethylammonium acetate reagent. Comparative study,” *Polym. Test.*, vol. 65, pp. 111–115, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2017.11.009.

²³ Ludovic, H., Charlotte, H., Beatrice, B., Maria, K., Rachid, A., Anne-Laure, C., Michel, L., Ika, P.-P., Philippe, S., Alexandre, D., & Guillaume, D. (2018). Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 410, 6663–6676. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1279-0>

²⁴ Matsueda, M., Mattonai, M., Iwai, I., Watanabe, A., Teramae, N., Robberson, W., Ohtani, H., Kim, Y. M., & Watanabe, C. (2021). Preparation and test of a reference mixture of eleven polymers with deactivated inorganic diluent for microplastics analysis by pyrolysis-GC–MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 154, 104993. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2020.104993>

²⁵ A Practical Applications Guide for Analytical Pyrolysis - GC/MS CDS analytical https://www.go-sb.com/resources/media/application_notes/application_guide_arts_antiquities_1.pdf

²⁶ NEN 7777+C1:2012 nl <https://www.nen.nl/nen-7777-c1-2012-nl-178691>

²⁷ <https://testgewebe.de/en/products/soil-ballast-systems/sbl2004/>

²⁸ S. J. Lim *et al.*, “Selective solvent extraction and quantification of synthetic microfibers in textile laundry wastewater using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry,” *Chem. Eng. J.*, vol. 434, p. 134653, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.134653.

²⁹ A. Marrocchi *et al.*, “Analysis of Microplastics in Aquatic Shellfish by Pyrolysis&Gas Chromatography/Mass Spectrometry after Alkali Digestion and Solvent Extraction,” *Polym. 2022, Vol. 14, Page 3888*, vol. 14, no. 18, p. 3888, Sep. 2022, doi: 10.3390/POLYM14183888.

³⁰ Informatie verstrekt door Technologisch Kenniscentrum Textielverzorging (TKT)

³¹ [1] A. Marrocchi *et al.*, “Analysis of Microplastics in Aquatic Shellfish by Pyrolysis&Gas Chromatography/Mass Spectrometry after Alkali Digestion and Solvent Extraction,” *Polym. 2022, Vol. 14, Page 3888*, vol. 14, no. 18, p. 3888, Sep. 2022, doi: 10.3390/POLYM14183888.

-
- ³² Coralli, I., Giorgi, V., Vassura, I., Rombolà, A. G., & Fabbri, D. (2022). Secondary reactions in the analysis of microplastics by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 161, 105377. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2021.105377>
- ³³ Al-Azzawi, M. S. M., Kefer, S., Weißer, J., Reichel, J., Schwaller, C., Glas, K., Knoop, O., & Drewes, J. E. (2020). Validation of Sample Preparation Methods for Microplastic Analysis in Wastewater Matrices—Reproducibility and Standardization. *Water* 2020, Vol. 12, Page 2445, 12(9), 2445. <https://doi.org/10.3390/W12092445>
- ³⁴ TNO-rapport TR 2022/0029 Het in kaart brengen van het voorkomen van nanodeeltjes en de deeltjesgrootteverdeling van microplasticvezels uit textiel, 2022
- ³⁵ Nuelle, M. T., Dekiff, J. H., Remy, D., & Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184, 161–169. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.07.027>