

17.09.2024

UMFASSENDE ANALYSE VON LEACHABLES AUS REZYKLIERTEN HDPE-KANISTERN

Dr. Carsten Jaeger
1.8 Umweltanalytik

Erfahrungsaustausch Verpackungen 2024



Gefahrgutbehälter auf Rezyklatbasis?



High-density
polyethylene

Materialsicherheit?
Lösemittelbeständigkeit?
Langlebigkeit?
Verunreinigung der
gelagerten Chemikalien?



Nationale & europaweite
Zielsetzungen zum
Kunststoff-Recycling



Additive

- Weichmacher
- Antioxidantien
- Gleit-/Schmierstoffe
- Flammschutzmittel



Arzneimittel &
Medizinprodukte

Fremdstoffe

- Abbauprodukte des Polymers
- Abbauprodukte der Additive
- Verschmutzungen aus Produktion
- Eintrag aus Vornutzung

Lebensmittel-
verpackungen



Gefahrgut-
verpackungen aus
Kunststoff



Gaschromatographie- Massenspektrometrie (GC-MS)

Standards für Lebensmittel- &
Kosmetische Inhaltsstoffe

01829



01829  Supelco.

 [Tellen](#)

Extractables und Leachables Screening Standard für GC

★★★★★ (0) [Eine Bewertung schreiben](#) [Frage stellen](#)

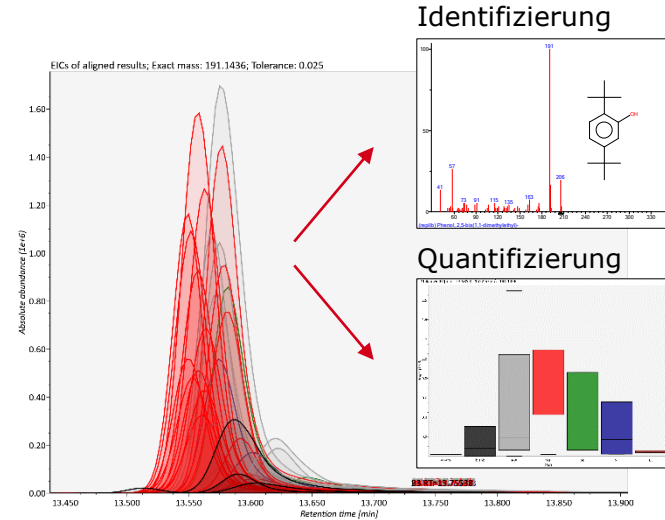
certified reference material, *TraceCERT*®, 14 components in *tert*-Butyl methyl ether,
Manufactured by: Sigma-Aldrich Production GmbH, Switzerland

1. Bisphenol A
2. Bis(2-ethylhexyl) phthalate
3. Oleamide
4. Stearic acid
5. Palmitic acid
6. 2,4-Di-*tert*-butylphenol
7. 2,6-Di-*tert*-butylphenol
8. Octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate
9. ϵ -Caprolactam
10. 2-Mercaptobenzothiazole
11. 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluene
12. 1,3-Di-*tert*-butylbenzene
13. *cis*-13-Docosenoamide
14. Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphate

Umfassende Analyse von Leachables mit Hilfe des Nontarget-Ansatzes



Hochauflösende
Massenspektrometrie



Systematische Auswertung
aller erhaltenen Peaks

(1) Kanisterauswahl



- original, $n = 5$
- recycled, $n = 10$

(2) Einfüllen von Lösemitteln

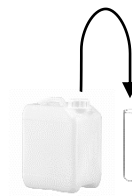


+250 mL (Tag 0)

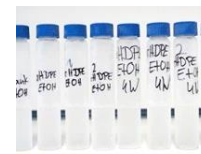
- Wasser (H_2O)
- Ethanol (EtOH)
- Ethylacetat (EtOAc)
- 30% Salpetersäure (HNO_3)
- 25% Ammoniak (NH_4OH)

40°C

(3) Probennahme



-50 mL (Tag 7, Tag 28)



(4) Chemische Analyse

Injektion 1 μL



(5) Datenprozessierung



- Detektion aller Peaks
- Gruppierung gleicher Peaks

(6) Datenanalyse

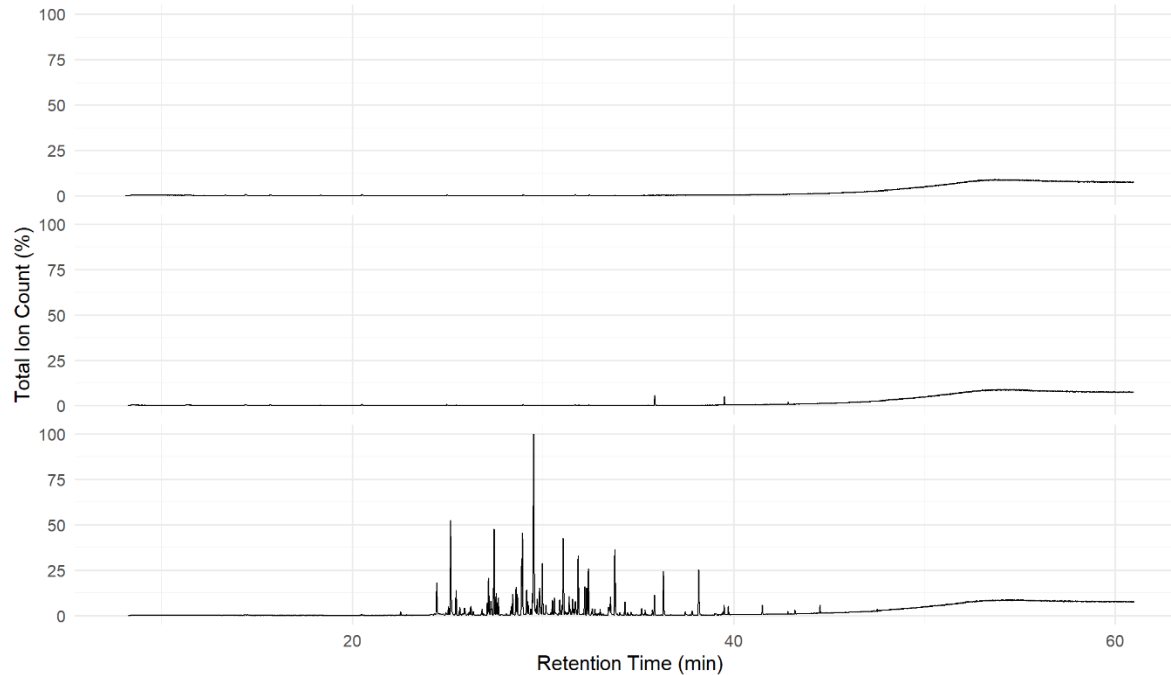


- Chemische Identifizierung
- Metadaten
- Statistik

GC-HRMS-Analyse

Verunreinigungen im Lösemittel nach Lagerung

Bsp.: Tag 7, Ethanol



blank



oHDPE



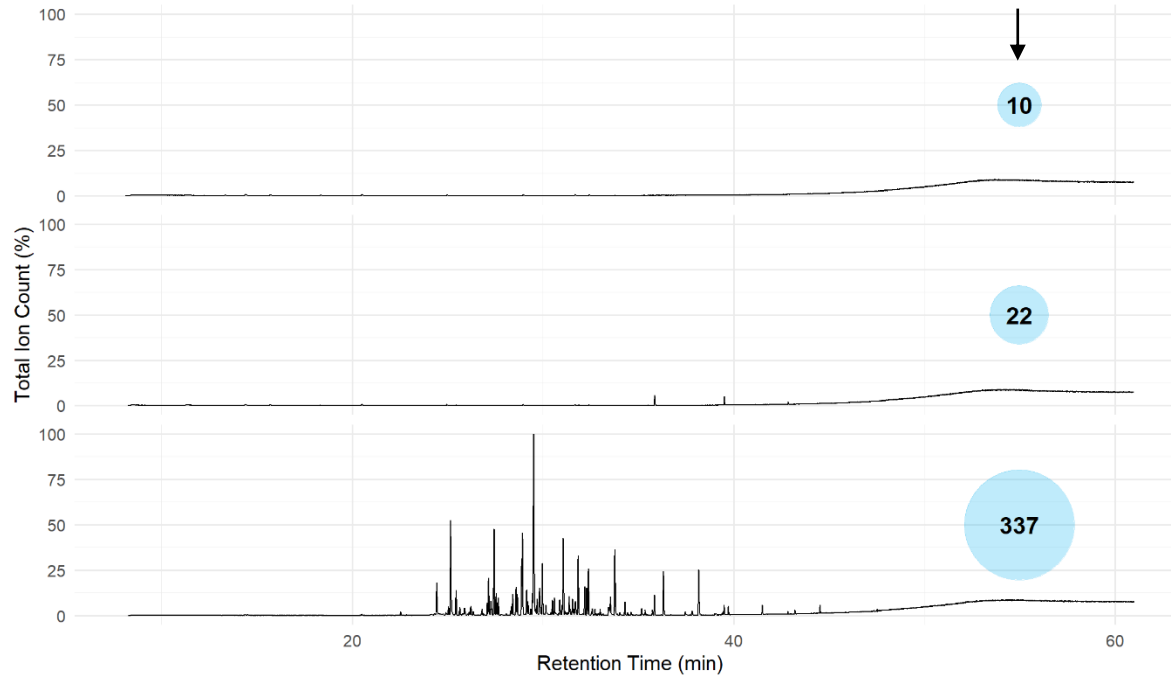
rHDPE

GC-HRMS-Analyse

Verunreinigungen im Lösemittel nach Lagerung

Bsp.: Tag 7, Ethanol

Anzahl Peaks je Probe



blank



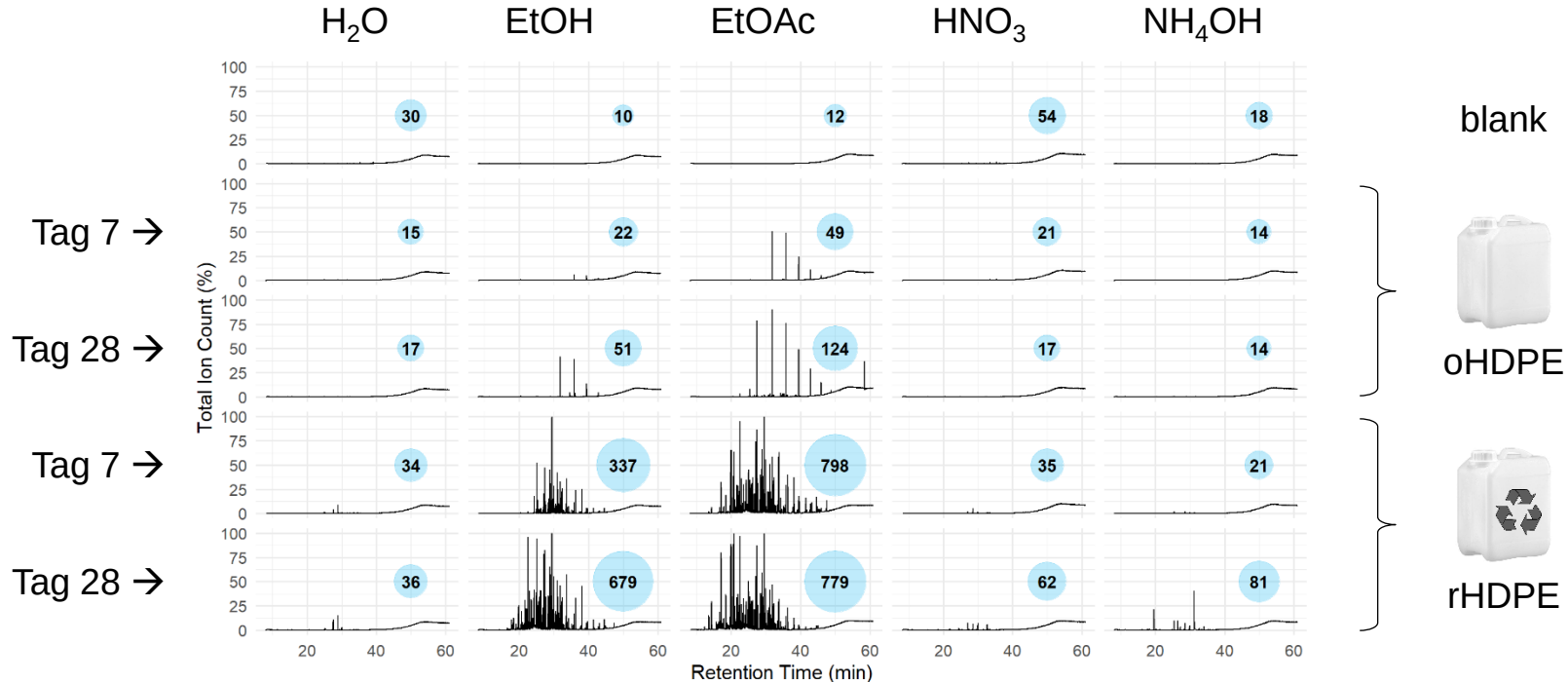
oHDPE

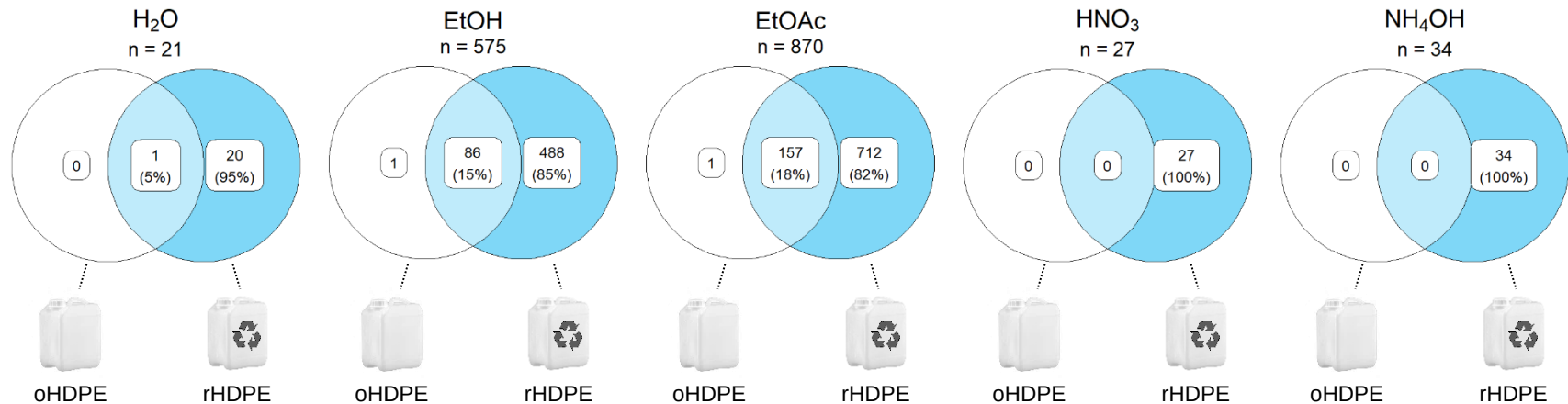


rHDPE

GC-HRMS-Analyse

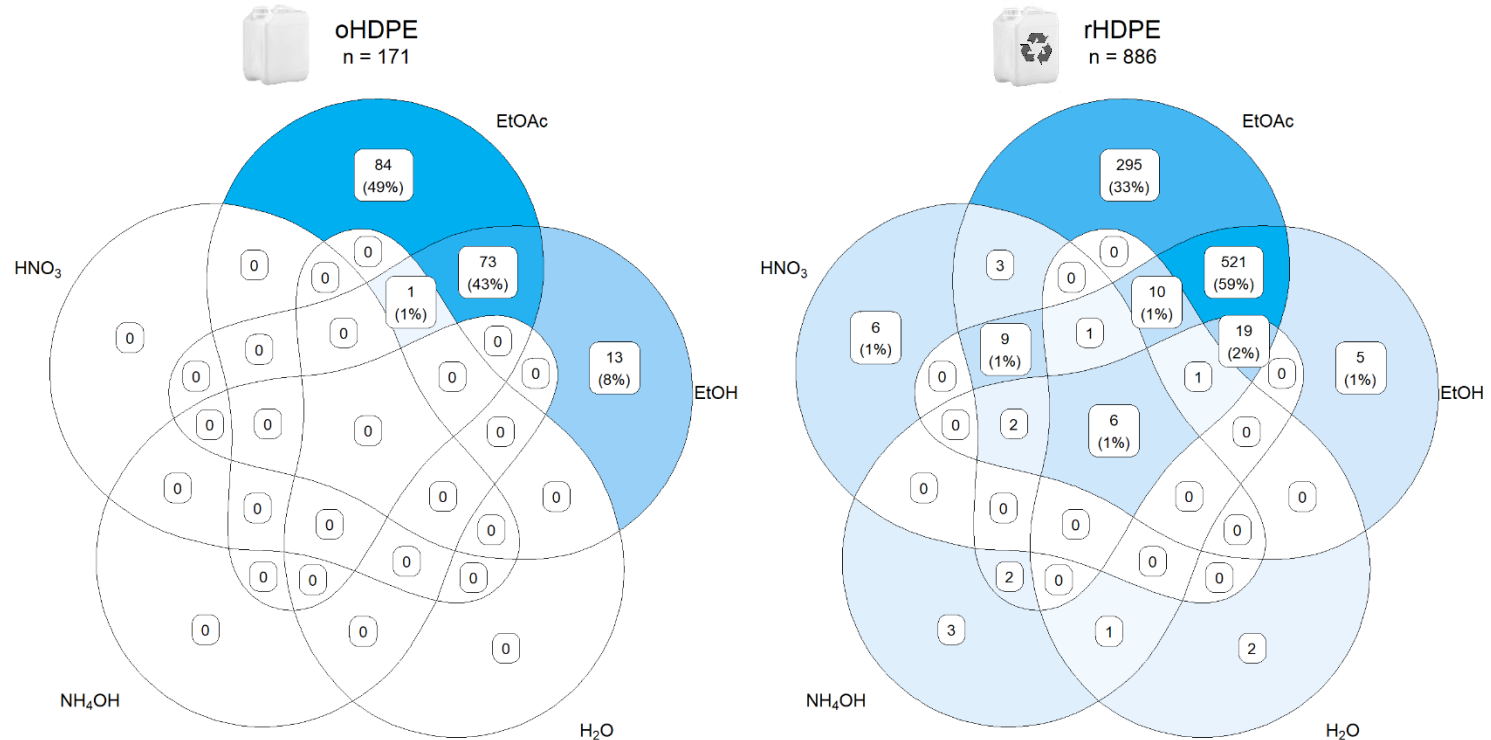
Verunreinigungen im Lösemittel nach Lagerung





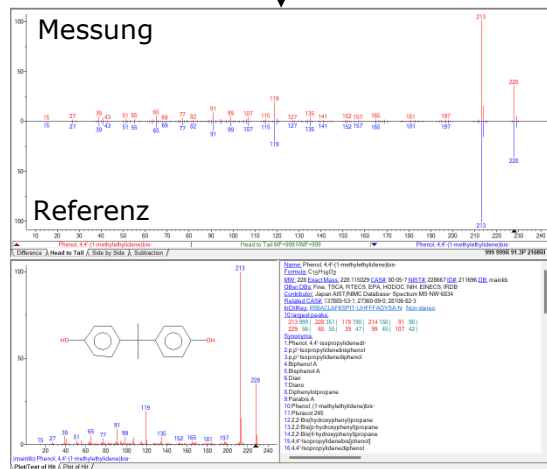
Datenanalyse

Gemeinsame und unterschiedliche Peaks

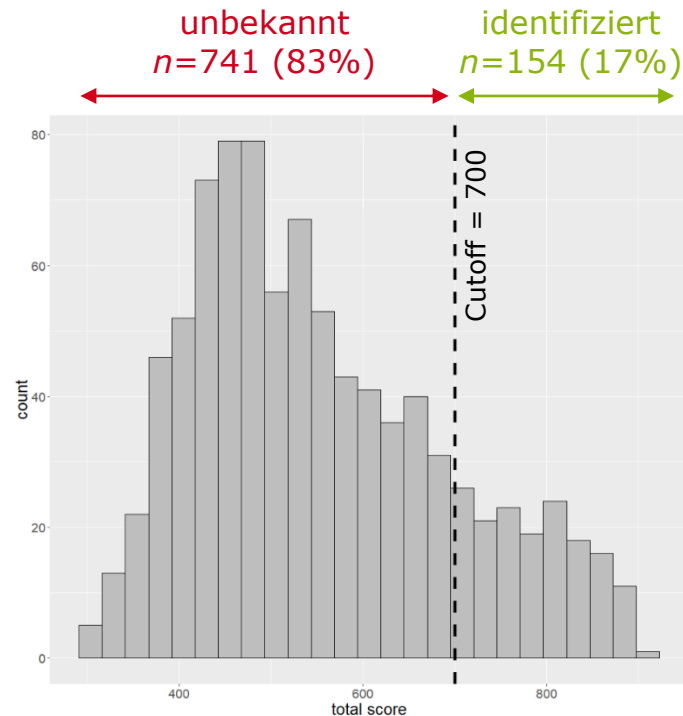


Identifizierung der LM-Verunreinigungen

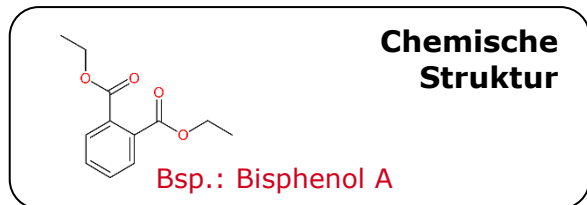
gemessene Spektren
 $n = 895$



NIST-Bibliothek
Öffentlich & In-house
306.602 spectra
32.642 spectra
339.244 spectra



Chemische Klassen der Leachables

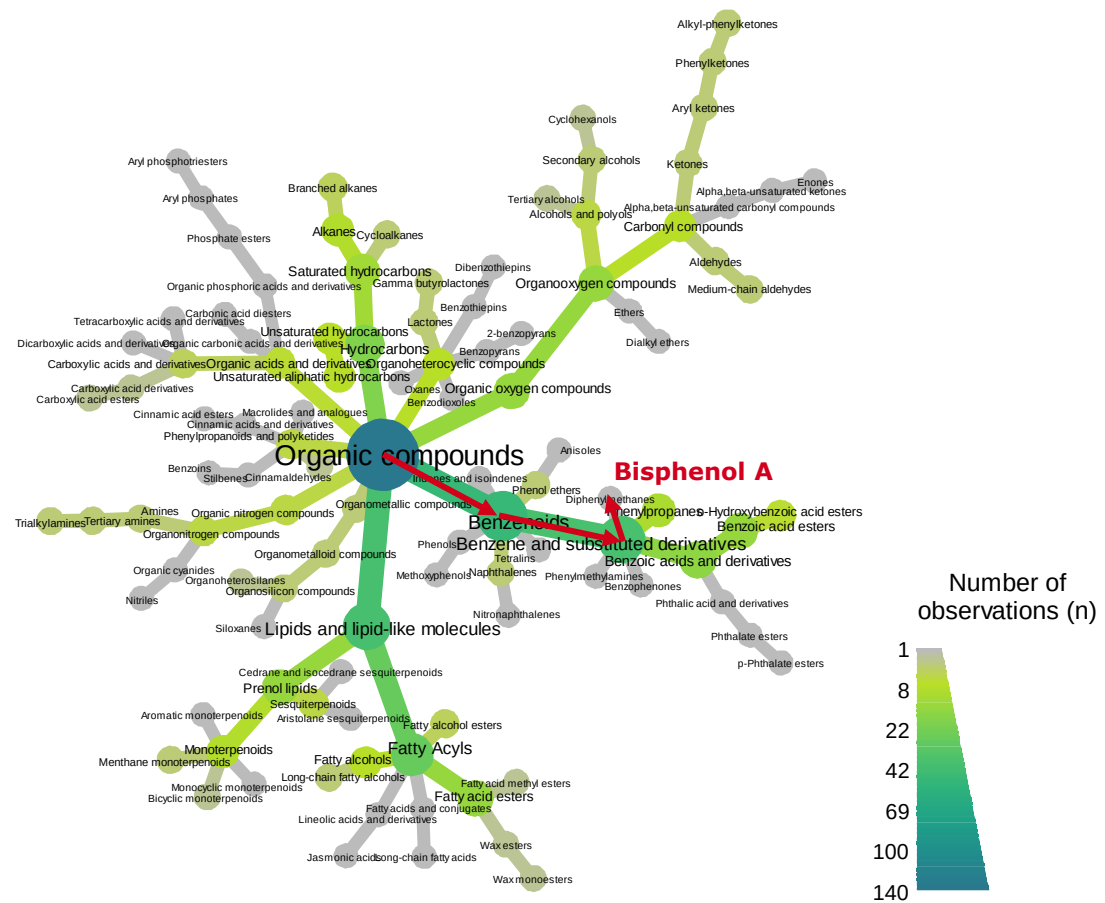


Automatische Klassifizierung
ClassyFire-Algorithmus

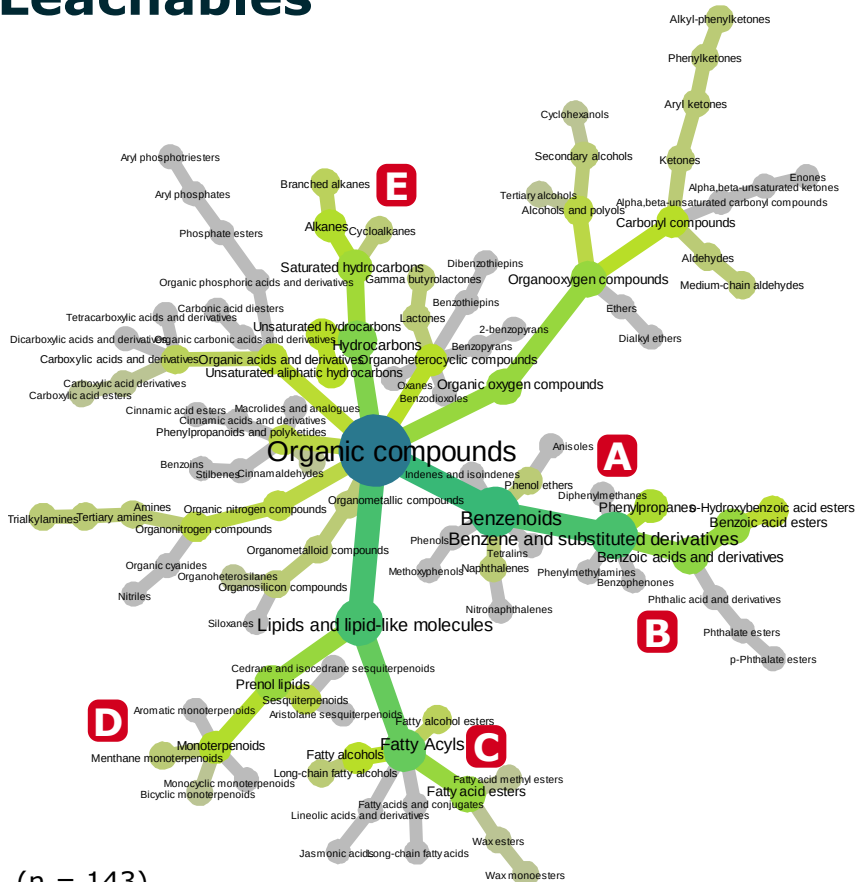
Berechnete Taxonomie der Verbindung

```

kingdom : Organic compounds
├── superclass : Benzenoids
│   ├── class : Benzene and substituted derivatives
│       ├── subclass : Diphenylmethanes
│           └── level 5 : Bisphenols
    
```



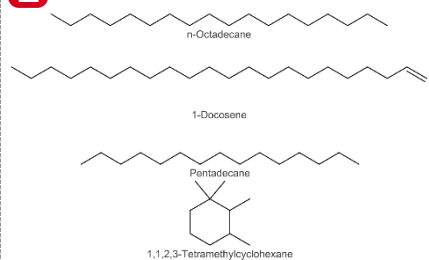
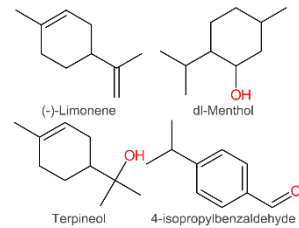
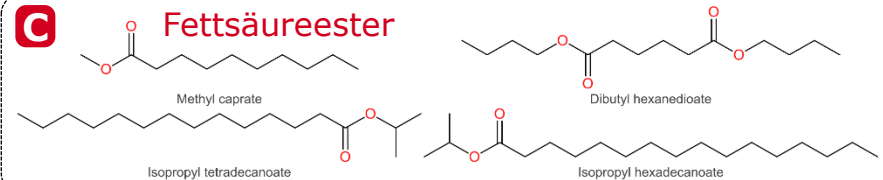
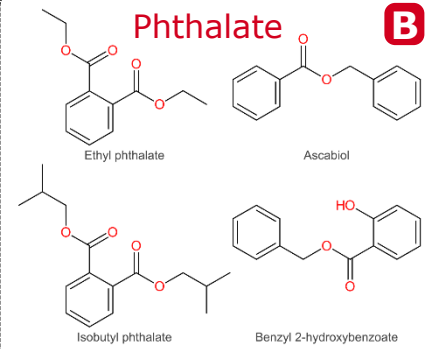
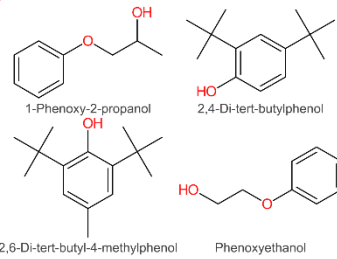
Chemische Klassen der Leachables



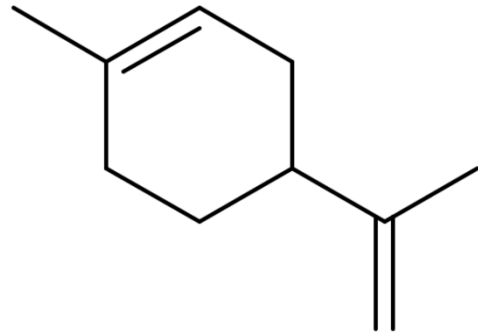
(n = 143)

17.09.2024

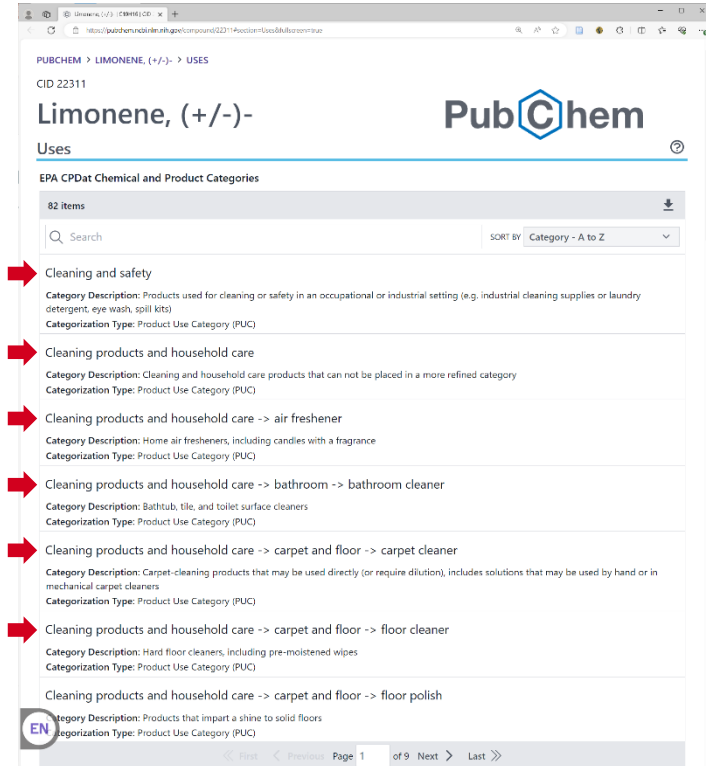
Umfassende Analyse von Leachables aus rHDPE-Kanistern



Bekannte Anwendungen der detektierten Leachables



(-)-limonene
XMGQYMWWDOXHJM-SNVBAGLBSA-N



PUBCHEM > LIMONENE, (+/-)- > USES
CID 22311

Limonene, (+/-)-

Uses

EPA CPDat Chemical and Product Categories

82 Items

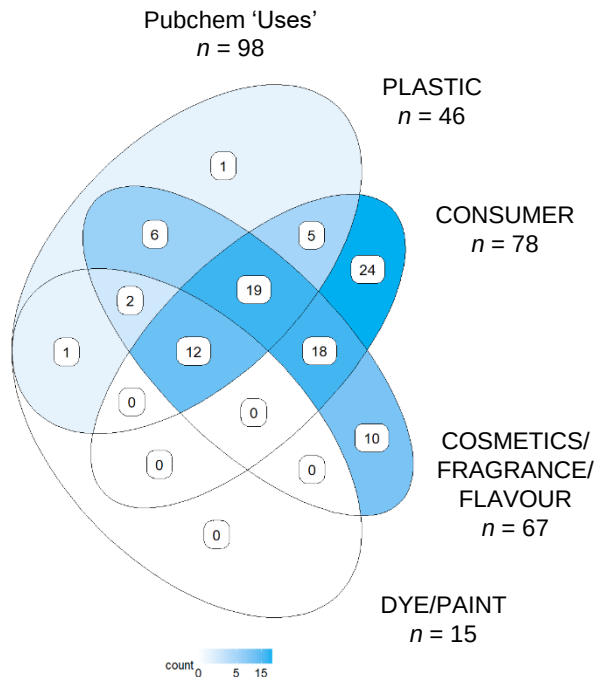
Search

SORT BY Category - A to Z

- Cleaning and safety**
Category Description: Products used for cleaning or safety in an occupational or industrial setting (e.g. industrial cleaning supplies or laundry detergent, eye wash, spill kits)
Categorization Type: Product Use Category (PUC)
- Cleaning products and household care**
Category Description: Cleaning and household care products that can not be placed in a more refined category
Categorization Type: Product Use Category (PUC)
- Cleaning products and household care -> air freshener**
Category Description: Home air fresheners, including candles with a fragrance
Categorization Type: Product Use Category (PUC)
- Cleaning products and household care -> bathroom -> bathroom cleaner**
Category Description: Bathtub, tile, and toilet surface cleaners
Categorization Type: Product Use Category (PUC)
- Cleaning products and household care -> carpet and floor -> carpet cleaner**
Category Description: Carpet-cleaning products that may be used directly (or require dilution), includes solutions that may be used by hand or in mechanical carpet cleaners
Categorization Type: Product Use Category (PUC)
- Cleaning products and household care -> carpet and floor -> floor cleaner**
Category Description: Hard floor cleaners, including pre-moistened wipes
Categorization Type: Product Use Category (PUC)
- Cleaning products and household care -> carpet and floor -> floor polish**
Category Description: Products that impart a shine to solid floors
Categorization Type: Product Use Category (PUC)

Page 1 of 9

Welche Leachables sind Einträge aus Vornutzung?



Problem: viele Stoffe werden für zahlreiche Zwecke eingesetzt!

PLASTIC

Compounds known to be associated with 'plastics', 'plastic packaging', 'plastic additive' etc.
(sources: PubChem, ECHA, CPPdb)

CONSUMER

Compounds known to be associated with 'consumer products' including household articles, personal care products etc.
(see doi:10.1021/acs.est.7b04781)

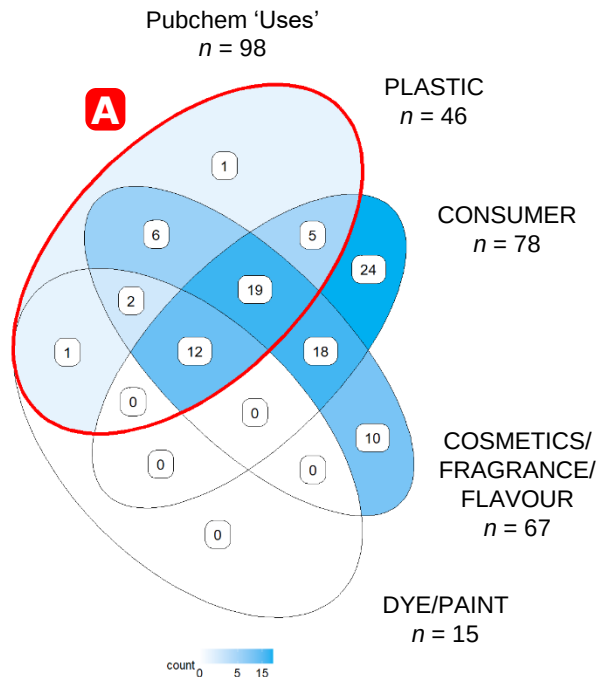
COSMETICS/FRAGRANCES/FLAVOUR

Compounds known to be associated with 'cosmetics', 'fragrances', 'flavours'
(sources: EU Combined Cosmetics Inventory; PubChem)

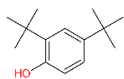
DYE/PAINT

Compounds known to be associated with 'dye', 'paint', 'ink' etc.
(source: PubChem)

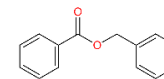
"Typische" Kunststoff-Leachables



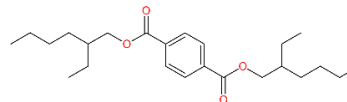
A



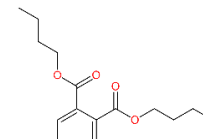
2,4-di-tert-butylphenol



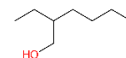
ascobiol



di(2-ethylhexyl) terephthalate



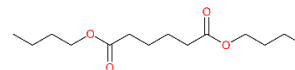
dibutyl phthalate



2-ethylhexan-1-ol



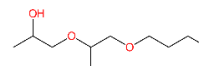
decan-1-ol



dibutyl hexanedioate



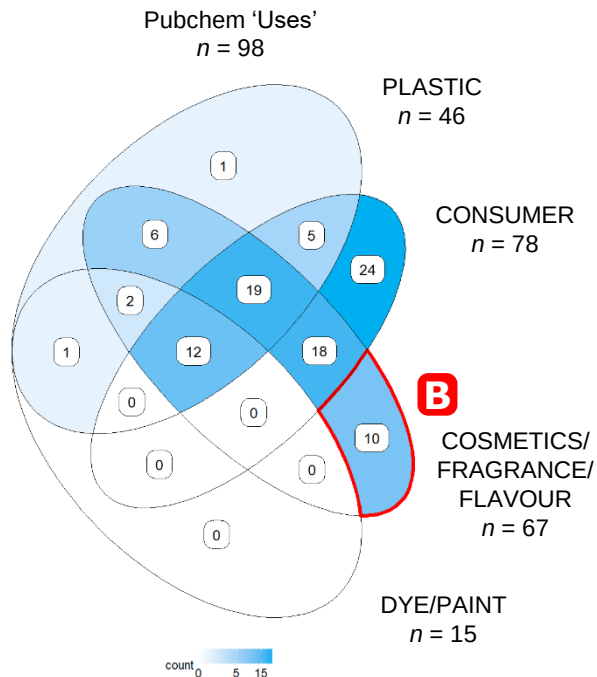
tridecanol



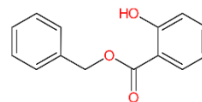
1-(2-butoxy-1-methylethoxy)propan-2-ol

- Weichmacher
- Ausgangsstoffe
- Lösemittel
- Antioxidantien

“Neue Leachables”: Einträge aus Vornutzung

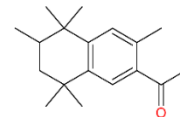


B



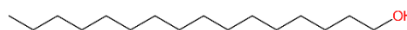
benzyl 2-hydroxybenzoate

→ Fixiermittel, Parfüms



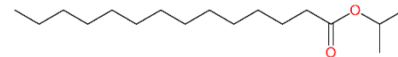
tonalide

→ Duftstoff, Seifen



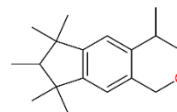
1-hexadecanol

→ Cremes, Parfüms



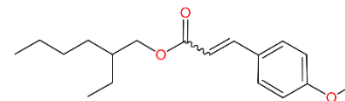
isopropyl tetradecanoate

→ Emulgator



galaxolide

→ Duftstoff



octinoxate

→ UV-Schutz

- In Abhängigkeit des gelagerten LMs wurden bis zu **870 Verunreinigungen** detektiert.
- Die überwiegende Mehrheit der Verunreinigungen trat **nur** bzw. in deutlich erhöhter Konzentration **in rHDPE-Kanistern** auf.
- 154 Verbindungen konnten identifiziert werden. Die Analyse der bekannten Nutzungen dieser Stoffe deuteten auf einen starken **Eintrag von Verunreinigungen aus Vornutzungen** in das Rezyklat hin.
- rHDPE wies damit **deutliche Nachteile** gegenüber oHDPE in der Nutzung als Gefahrgutbehälter auf.

- Weitere Tests mit Kanistern aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und Produktionsverfahren
- Vergleich Pellets <--> Endprodukt
- Untersuchung beschichteter Verpackungen: Test verschiedener Schichtdicken
- Weitere Kooperationspartner willkommen

Fachbereich 3.1 - Sicherheit von Gefahrgutverpackungen und Batterien

Anita Schmidt
Anja Geburtig
Thomas Werischak

Fachbereich 1.8 - Umweltanalytik

Christian Piechotta
Rudolf Schneider

Umfassende Analyse von Leachables aus rezyklierten HDPE-Kanistern

(1) Kanisterauswahl



- original, $n = 5$
- recycled, $n = 10$

(2) Einfüllen von Lösemitteln (LM)



+250 mL (Tag 0)

- Wasser (H_2O)
- Ethanol (EtOH)
- Ethylacetat (EtOAc)
- 30% Salpetersäure (HNO_3)
- 25% Ammoniak (NH_4OH)

40°C

(3) Probennahme



-50 mL (Tag 7, Tag 28)



(4) Chemische Analyse

Injektion 1 μL



(5) Datenprozessierung



- Detektion aller Peaks
- Gruppierung gleicher Peaks

(6) Statistik



- Chemische Identifizierung
- Klassifizierung
- Statistik