



## Entwicklung einer analytischen Methode zum Nachweis von Reifenabrieb in Boden- und Wasserproben

# Inhalt

1. Grundlegende Herangehensweise
2. Probenahme und Vorbereitung
3. Bestimmung anorganischer Parameter
4. Exkurs: kleiner Korrelationstest Zn-Konzentration - Menge RA im Boden
5. Bestimmung organischer Analyten
6. Weiteres

## Grundlegendes

### Ziel: Entwicklung einer Bestimmungsmethode für RA im Boden

#### Derzeitige Versuchsplanung:

Markerbasiertes, indirektes Verfahren → Vergleich der Ergebnisse mit etablierten Methoden

- Versuche zur Bestimmung der Konzentration verschiedener anorganischer und organischer Marker aus Boden und Schneeproben
- Auswahl 2-3 Markersubstanzen; Spezifität beachten!
- Überprüfung ob Korrelation zur extern best. Reifenabrieb-Konz. gegeben ist: diese wird mittels direkter, partikelbasierter Analytik bestimmt (Kombination  $\mu$ -FTIR und REM/EDX)
- Modellierung der Zusammenhänge für indirekte Konzentrationsbestimmung

# Grundlegende Herangehensweise

## Versuche zur Quantifizierung

### Experimentelles:

- Extraktionsversuche: organische u. anorganische Analyten, sowohl Wasser als auch Boden
- Organische (2-Hydroxybenzothiazol, **6-PPD(-Chinon)**, **1,3-Diphenylguanidin (DPG)**) und anorganische Analyten (**Zn**, Cu oder Pb) möglich
- Auswahl und Quantifizierung: zwei-drei unabhängige Parameter (1x anorganisch; 2x organisch) für Modellierung
- Analytik:
  - Atomemissionsspektroskopie (AES): Zink-Konzentration u. andere Schwermetalle
  - HPLC-MS: alle organischen Analyten

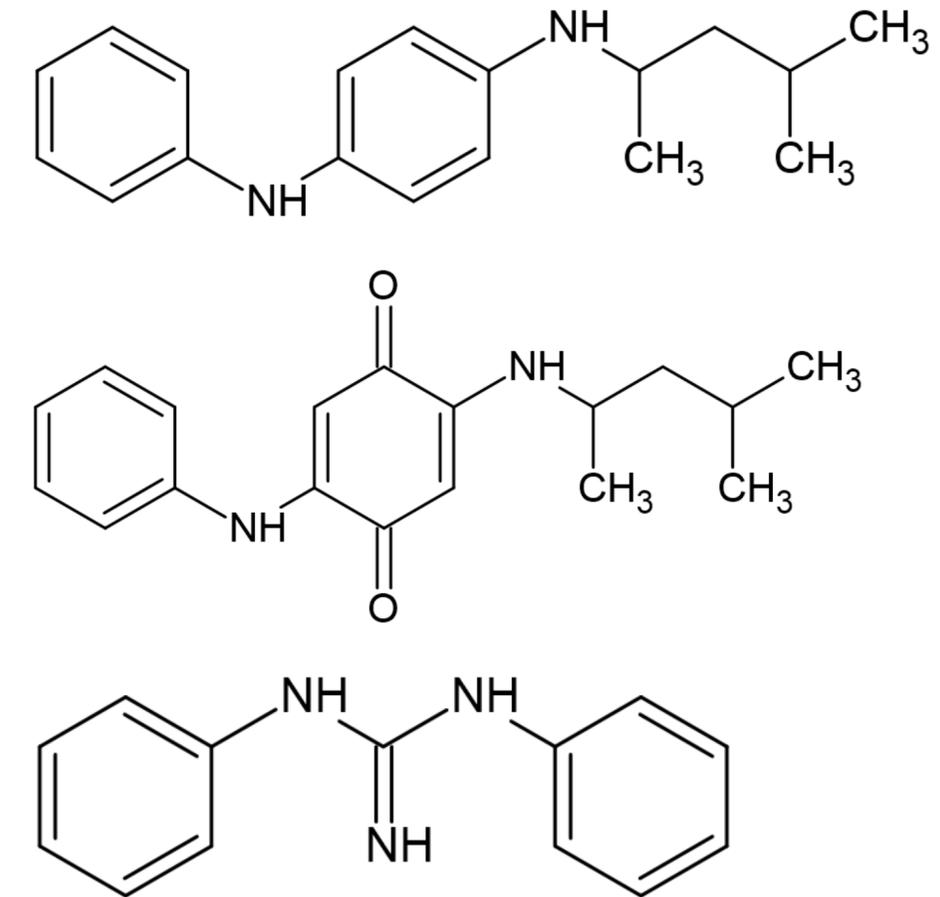


Abb.1: Strukturen: 6-PPD (o), 6-PPD-Chinon (m), 1,3-DPG (u)

## Probenahme und Vorbereitung

### Erste Proben (Entnahme Januar und März 2023):

- Schnee: entnommen an **3 Orten mit hohem** u. 2 mit niedrigem erwarteten Eintrag → Proben A, B und C (Straßenrand S133), sowie K1 u. K2 (abgelegene Punkte im Zittauer Gebirge)
- Boden: Entnahme an **2 Orten mit hohem** u. 4 mit niedrigem erwarteten Eintrag
  - B6 LÖB-Nechen u. BAB14; AS 35 – AS 36
  - Buttermilchwasser („**BMW**“) und Löbauer Wasser („**LW**“) + im LSG Jahnatal („**HAU-1**“) u. auf Acker in Käbschütztal („**HAU-2**“)

### Entnahme von neuen Bodenproben (Exkursion am 11. Juli 2023)

- Boden: an 4 Orten an der Bundesstraße 2 bei Gera (8599 Kfz/d) u. 2 an der BAB4 AS „Gera“ (58b) (35 701Kfz/d)
  - BAB 4: AS 58b (4 je Fahrbahn und Beschl.-str. [=‘BST’])
  - und B2 bei Gera-*Dorna* (‘GD’ / je 2 Sätze Proben nördl. u. südl. Brahmatalbrücke)
- Abstandsprofil zum Fahrbahnrand: 5 cm – 1,0 m – 2,0 m – Straßengraben (Boden)
- 500g – 1,0kg Probe

# Probenahme und Vorbereitung

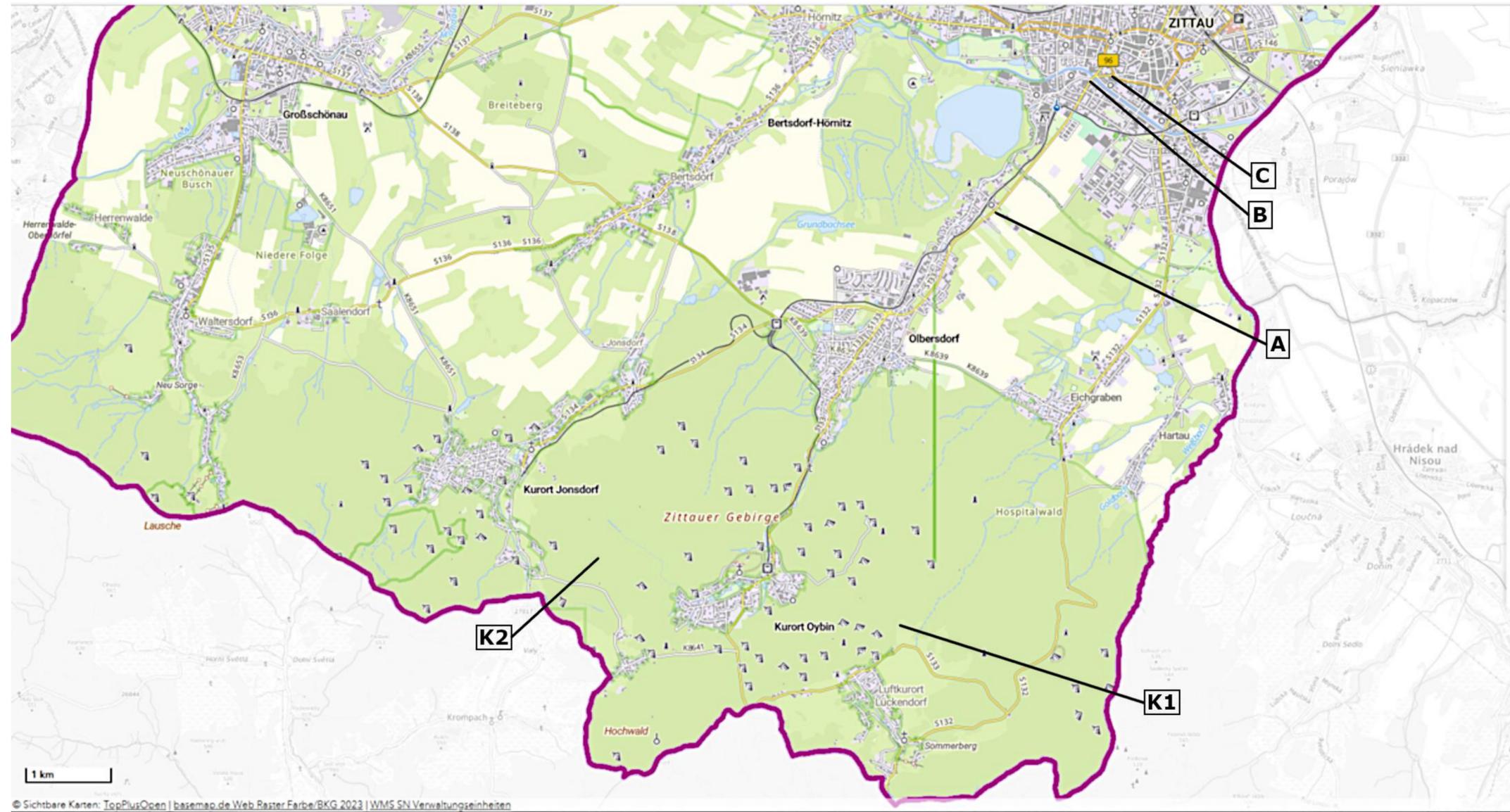


Abb.2: Entnahmeorte Schneeproben

# Probenahme und Vorbereitung



Abb.3 - 5: Entnahmeorte Proben BAB 4 und B2 bei Gera

# Probenahme und Vorbereitung

## Allgemeine Vorbereitung

### Schnee:

- Lagern bei  $-18^{\circ}\text{C}$
- Schmelzen der Probe bei RT
- Ansäuern auf 0,5%  $\text{HNO}_3$

### Boden:

- Trocknung bei  $70^{\circ}\text{C}$  für mind. 24h
- Mörsern und Sieben der Proben auf  $\text{KG} < 1,6 \text{ mm}$
- Trocken und dunkel lagern

## Bestimmung Anorganische Parameter

### Aufarbeitung der Proben:

- Anorganische Analyten (Schwermetalle):
  - Bodenproben:
    - Königswasser-Aufschluss: 21ml HCl ( $\beta=37\%$ ) + 7ml HNO<sub>3</sub> ( $\beta=69\%$ ) (DIN EN 16174: 20h bei RT → 3h sieden unter Rückfluss)
    - Filtration über Glasfaser-Filter → Auffüllen auf 100ml (mit 0,5% HNO<sub>3</sub>)
    - Verdünnung für AES-Analyse: 1:20 bzw. 1:100 (für Fe) mit 0,5% HNO<sub>3</sub> (+2,0 g/l CsNO<sub>3</sub>)
  - Schneeproben:
    - Allg. Vorbereitung (Folie 8)
    - Überdruck-Filtration,  $\varnothing_{\text{pore}}: 2,0 \mu\text{m}$
    - Ansäuern auf  $\beta=0,5\%$  HNO<sub>3</sub> für AES-Analyse, Verdünnung bei Bedarf
    - Neutralisierung für externe Analysen

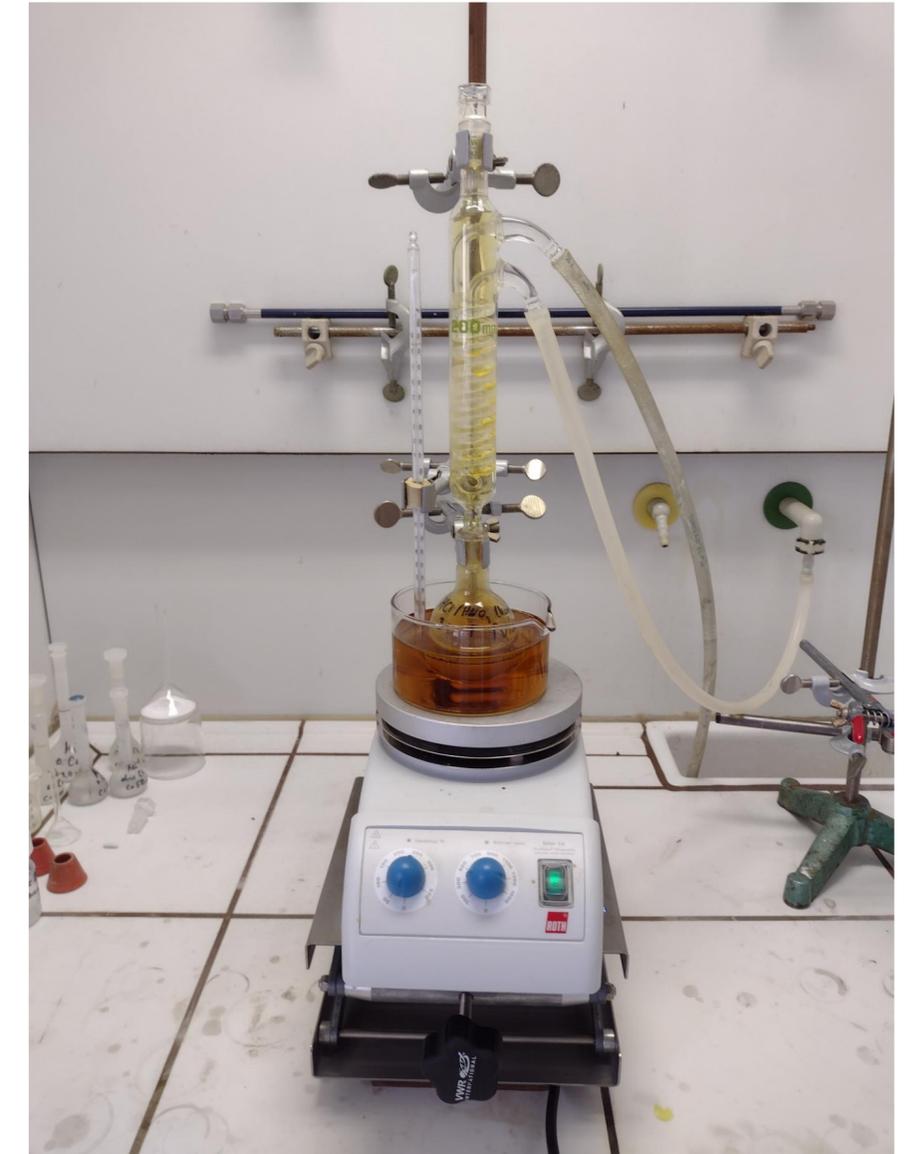


Abb.6: Königswasserextraktion

## Bestimmung Anorganische Parameter

### AES-Analyse der RA- und verkehrsrelevanten Elemente der ersten Probenserie

- Schwermetalle in Schnee und Boden; assoziiert mit Reifenabrieb (**Zn**) und i. w. S. Straßenverkehr (Cu, Mn, Cr, Pb, Cd)

[Alexakis et al. (2021), Sysalova et al. (2006), Kabadayi et al. (2010)]:

Schneeproben					
Probe	c (Zn) [ppm] (213,86nm)	c (Pb) [ppm] (408,78nm)	c (Cu) [ppm] (327,40nm)	c (Mn) [ppm] (403,08nm)	c (Cr) [ppm] (425,43nm)
A	1,41	0,10	0,17	0,94	0,02
B	0,92	0,13	0,18	0,62	0,03
C	1,88	0,16	0,39	1,20	0,03
K1	0,25	0,02	0,01	0,01	<DL
K2	0,06	0,01	0,01	<DL	<DL

Bodenproben 1					
Probe	c (Zn) [ppm] (213,86nm)	c (Pb) [ppm] (405,78nm)	c (Cu) [ppm] (327,40nm)	c (Mn) [ppm] (403,08nm)	c (Cr) [ppm] (425,43nm)
B 6	12,8	0,90	3,40	1,07	0,34
BAB 14	13,2	2,80	1,80	1,70	0,15
BMW	2,20	0,04	0,20	1,20	0,07
LW	1,50	1,60	0,60	0,33	0,10
HAU-1	2,70	1,00	0,40	1,43	0,07
HAU-2	2,00	1,00	0,30	1,64	0,07



# Exkurs: kleiner Korrelationstest Zn-Konzentration - Menge RA im Boden

Charakterisierung des Reifenabriebs für Spike-Tests:

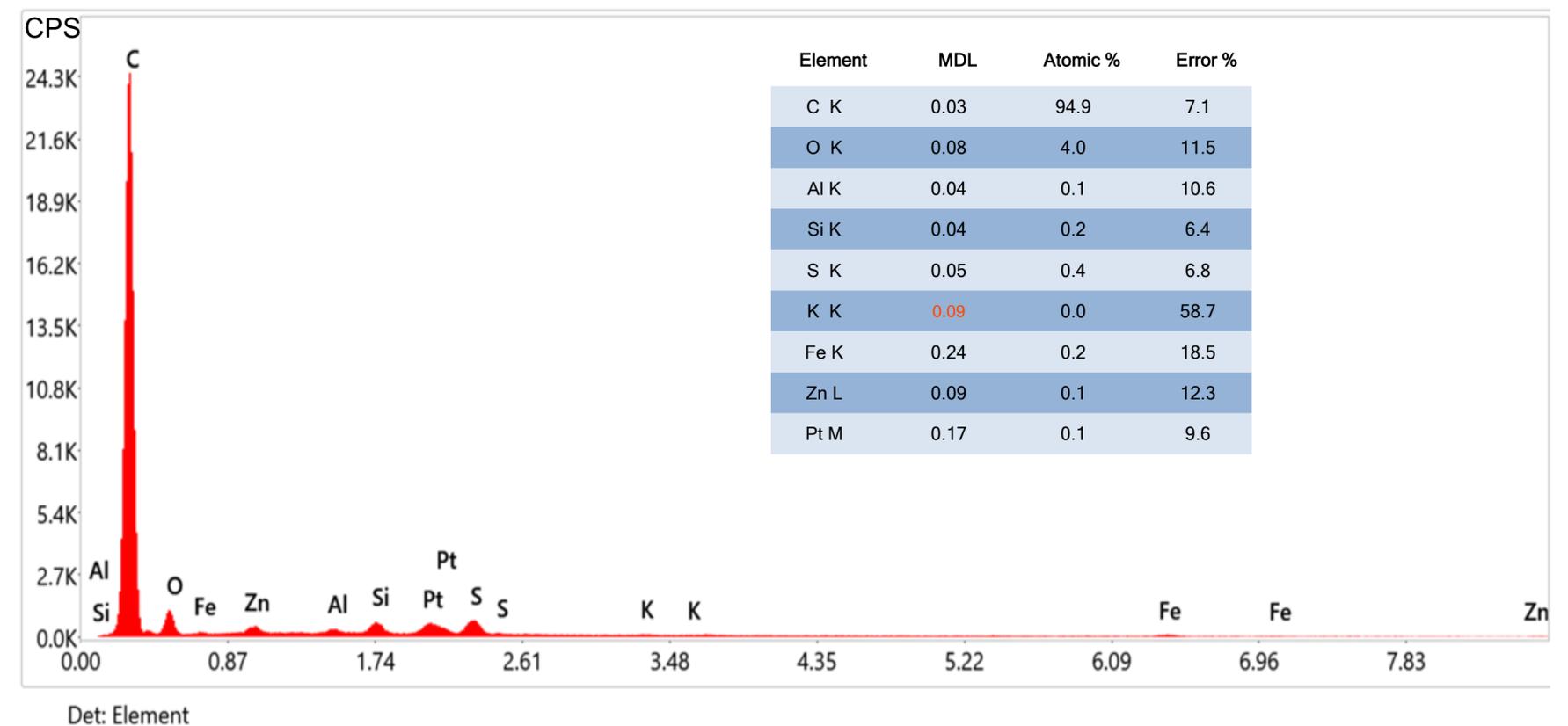
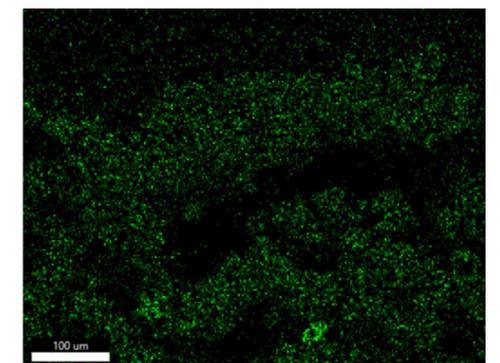
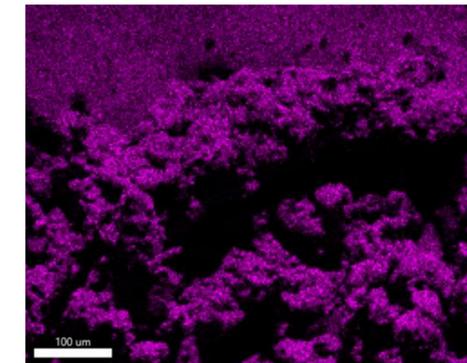
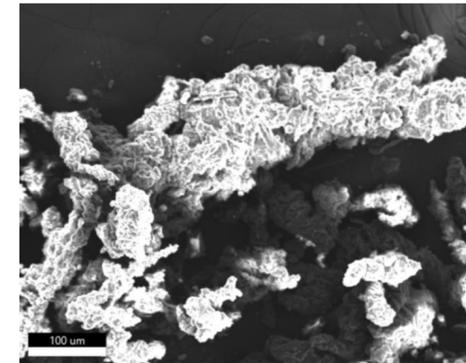
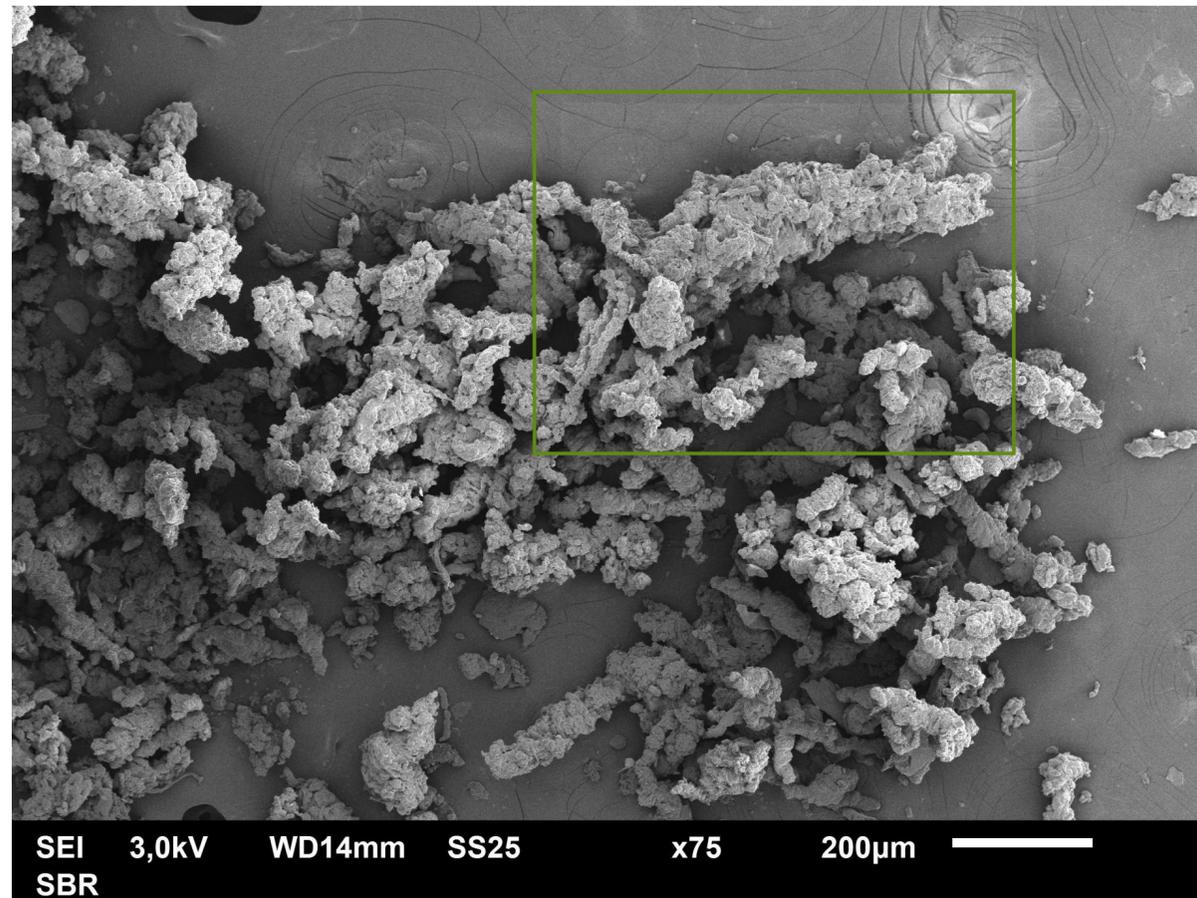


Abb.: 7-11: REM und Mapping des verw. Reifenabriebs

## Exkurs: kleiner Korrelationstest Zn-Konzentration - Menge RA im Boden

### Versuch:

- Überprüfung ob gemessene Zink-Konzentration (AES) mit zugegebener Menge an RA ansteigt
- Ansatz: 3,0g geglühter Ackerboden + Reifenabrieb in definierten Konzentrationen
- Königswasseraufschluss der Proben (wie oben beschrieben)

Probe	Menge RA [mg/3,0g]	c (Zn) [ppm] (213,86nm; 1:10)	SD in %
LA	0	1,60	1,31
1	12,5	3,40	1,14
2	25	6,90	0,81
3	50	10,42	0,69
4*	75	10,48	1,58

\*Verlust von Abrieb in Apparatur während Extraktion, kein Einbezug in Diagramm

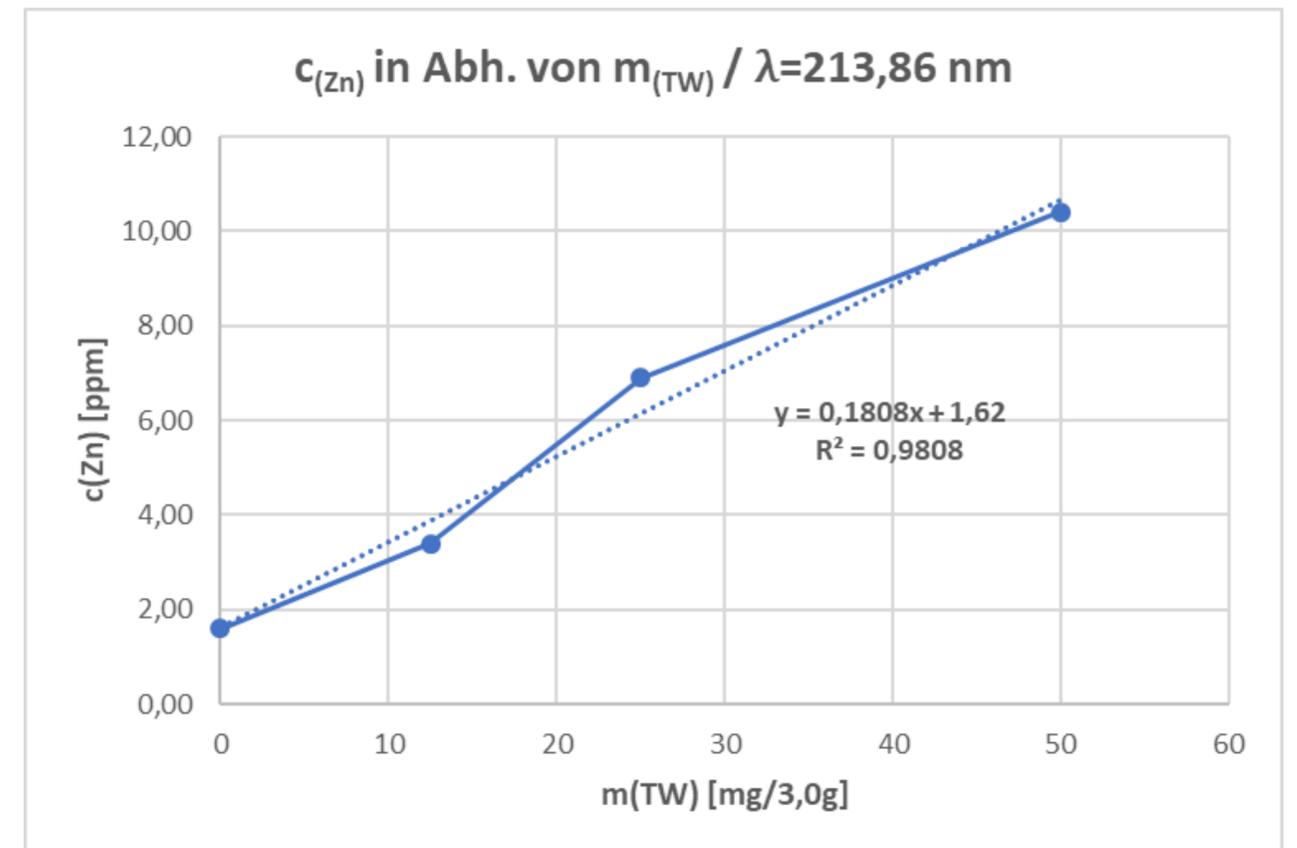


Diagramm 1: Regressionsgerade für die Korrelation  $c(Zn) - m(RA)$  bei  $\lambda=213,86 \text{ nm}$

# Bestimmung organischer Analyten

## Extraktion wässriger Proben:

- Überdruckfiltration der Probenwässer
- Chromatografische Anreicherung der Analyten: SPE-Extraktion
  - 6-PPD /6-PPD-Chinon u. 1,3-DPG: OASIS HLB-Cartridge (wasserbenetzbares Copolymer, großer pH-Bereich)
  - 5ml MTBE (Vorkonditionierung) → 5ml MeOH, danach 5ml Reinstwasser → Probenzugabe (ca. 15ml/min) → 1. Waschen mit Reinstwasser → Trocknung N<sub>2</sub>-Strom (30 min) → Elution (5ml 5,0% NH<sub>4</sub>OH in MeOH) → Eindampfen der Proben im N<sub>2</sub>-Strom → Elution mit 1.) 5ml MeOH und 2.) 5ml MeOH-MTBE-Gemisch (v/v=10:90) → Einengen im N<sub>2</sub>-Strom auf V<0,5ml → Zugabe 1,0 ml MeOH [Dos Santos et al. (2023) / Anumol et al. (2013)]
- Lagerung UV-geschützt bei  $\vartheta=4^{\circ}\text{C}$
- Erste Erfolgskontrolle mittels UV/VIS-Spektroskopie
- Variationen je nach Autor

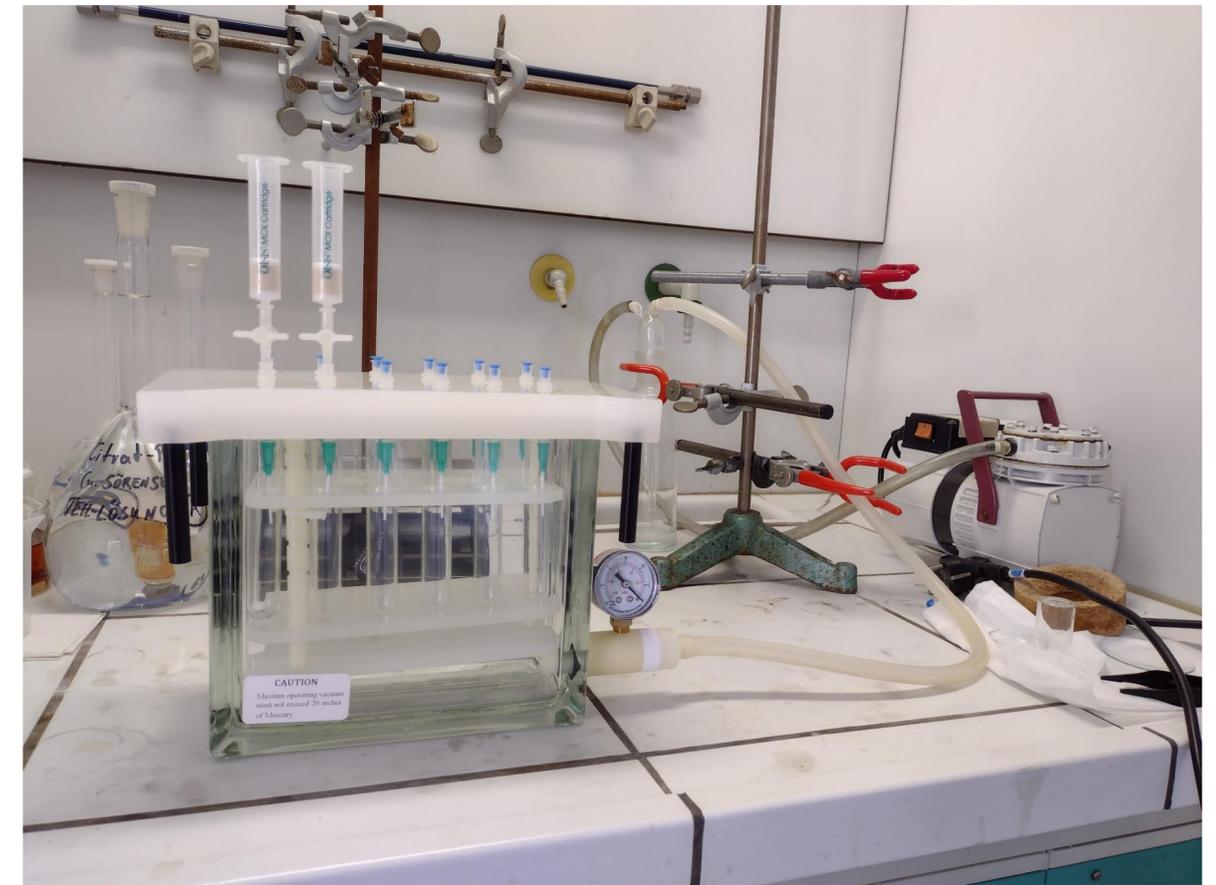


Abb.12: Aufbau Versuchsstand SPE-Extraktion mit OASIS HLB-Kartuschen

## Bestimmung organischer Analyten

### Versuche zur Extraktion von Bodenproben:

- US-gestützter Aufschluss v. Feststoffen in org. LM:
  - Zugabe 10ml Isopropanol (HPLC-grade) zu 1,0g Boden → US-Extraktion für 60 min → Zentrifugation (1000 U<sup>-1</sup>, 10 min) → Ü. bei 40°C in N<sub>2</sub> eindampfen → anlösen in 1ml MeOH-H<sub>2</sub>O [1:1] und 15 min US → Filtration (d<sub>(pore)</sub>=0,22µm) [Q. Xu et al 2023]
- Evtl. Anschließend Extraktion mittels SPE (autorenabhängig)
- Vorsorgliche Erfolgskontrolle mittels UV/VIS\* oder HPLC
- Danach: externe Analyse der Extrakte an der TU Liberec geplant

\* mgl. Probleme: Spektrenüberlagerung und geringe Spezifität

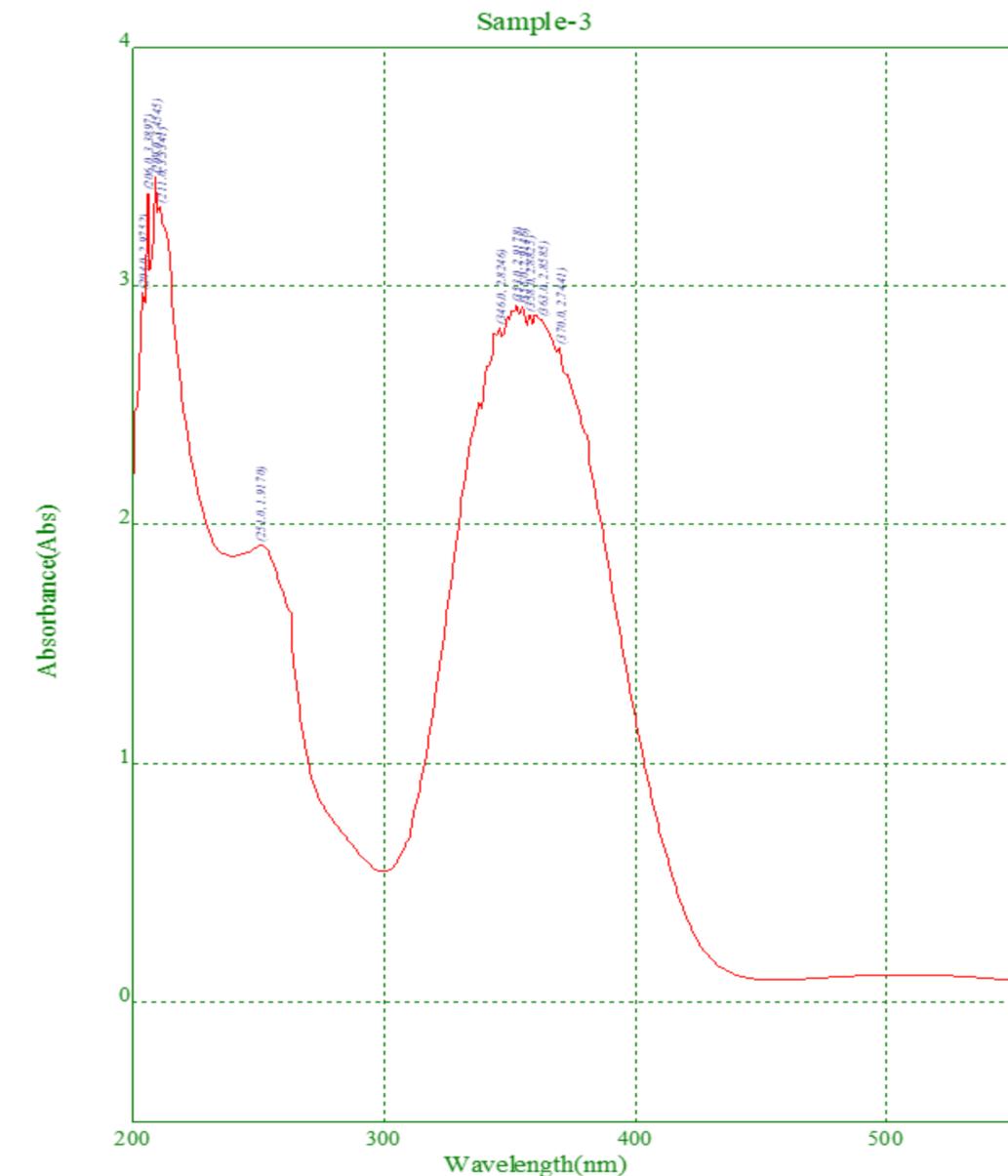


Abb.13: UV/VIS Spektrum 6-PPD-Chinon in Methanol

## Weiteres

### Kooperationen zur Entwicklung einer analytischen Methode

- SGS-Institut Fresenius: Quantitative Vergleichsanalyse Reifenabrieb aus Schneeproben (Auftrag vergeben)
  - Proben angeliefert am 11. Okt. 2023 (+ Laborbesichtigung)
- TU-Liberec: Dr. Stanisław Waclawek u. Dr. Tereza Sázavská → GC- und HPLC-MS Analysen von Probenmaterialien (Reifen- und Gummiabrieb) und Extrakten → Interesse an gemeinsamer Forschung, ggf. Publikation

 SGS

 INSTITUT  
FRESENIUS



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
[www.tul.cz](http://www.tul.cz)

#### Vergleich der Methode:

Abgleich zur direkten Bestimmung der Partikelzahl mittels mikroskopischer Methoden an externen Instituten (z.B.: SGS Institut FRESENIUS)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



**ZIRKON**

Hochschule Zittau/Görlitz

Friedrich-Schneider-Str. 26

02763 Zittau

<http://zirkon.hszg.de>

*Gefördert durch:*



Europäische Union

Europa fördert Sachsen.



Europäischer Sozialfonds



Diese Maßnahme wird mitfinanziert durch Steuermittel auf der Grundlage des vom Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.

# Quellen und Referenzen

## **Inhalte:**

(Folien 6-9)

- [1] ADEKOLA, F.A. et al.; (2002); Determination of the Levels of some Heavy Metals in Urban Run-Off Sediments in Ilorin and Lagos, Nigeria; Journal Applied Science and Environmental Management, 2002, Vol.6 (2) 23-26
- [2] MÜLLER, A. et al.; (2022); Determination of tire wear markers in soil samples and their distribution in a roadside soil; Chemosphere 294 (2022) 133653
- [3] KNIGHT, L.J. et al.; (2020); Tyre wear particles: an abundant yet widely unreported microplastic?; Environmental Science and Pollution Research (2020) 27:18345–18354
- [4] KLÖCKNER, P. et al.; (2021); Organic Markers of Tire and Road Wear Particles in Sediments and Soils: Transformation Products of Major Antiozonants as Promising Candidates;
- [5] LOI, C.H. et al.; (2013); Development of a solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry method for benzotriazoles and benzothiazoles in wastewater and recycled water; Journal of Chromatography A, Volume 1299, 19 July 2013, Pages 48-57
- [6] JOHANNESSEN, C. et al.; (2022); Runoff of the Tire-Wear Compound, Hexamethoxymethyl-Melamine into Urban Watersheds, Archives of Environmental Contamination and Toxicology (2022) 82:162–170
- [7] WAGNER, S. et al.; (2018); Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects; Water Research, Volume 139, 1 August 2018, Pages 83-100
- [8] Kyoshiro Hiki et al.; (2021); Acute Toxicity of a Tire Rubber-Derived Chemical, 6PPD Quinone, to Freshwater Fish and Crustacean Species; Environmental Science & Technology Letters 2021 8 (9), 779-784

(Folien 8-15)

- [9] Sungur & Gülmez (2015) Determination of Metal Contents of Various Fibers Used in Textile Industry by MP-AES.pdf
- [10] Herrero & Pocerull et al (2014) A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method of Benzothiazoles