



(10) **AT 519548 A4 2018-08-15**

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50072/2017
 (22) Anmeldetag: 31.01.2017
 (43) Veröffentlicht am: 15.08.2018

(51) Int. Cl.: **G01N 31/12** (2006.01)
G01N 5/04 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
 EP 2270492 B1
 EP 1715339 B1
 WO 0075569 A1
 FR 3042870 A1

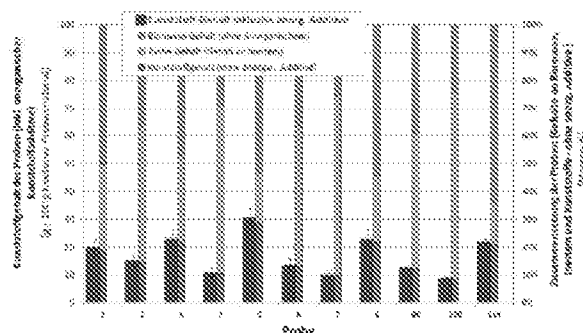
(71) Patentanmelder:
 Technische Universität Wien
 1040 Wien (AT)

(72) Erfinder:
 Rechberger Helmut Dr.
 1070 Wien (AT)
 Cencic Oliver Dipl.Ing.
 2404 Petronell-Carnuntum (AT)
 Fellner Johann Dr.
 1140 Wien (AT)
 Mallow Ole Dr.
 1160 Wien (AT)
 Spacek Stefan Dipl.Ing.
 1200 Wien (AT)
 Schwarzböck Therese MSc
 1200 Wien (AT)

(74) Vertreter:
 Barger W. Dipl.Ing., Piso E. Dr., Israiloff P.
 Dipl.Ing. Dr. techn.
 WIEN (AT)

(54) **Verfahren zur Bestimmung des Kunststoffgehaltes in Gewässer- und Abwasserproben**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Ermittlung des Gehaltes an Kunststoffen (Mikroplastik) in Gewässer- bzw. Abwasserproben unter definierten und kontrollierbaren Laborbedingungen. Um eine genaue Bestimmung des Kunststoffgehaltes zu ermöglichen, erfolgt die Ermittlung durch die Bestimmung von zumindest der Massenbilanz und einer der folgenden Stoffbilanzen: der Kohlenstoffbilanz, der Wasserstoffbilanz, der Sauerstoffbilanz, der Schwefelbilanz, und der Stickstoffbilanz.



Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Ermittlung des Gehaltes an Kunststoffen (Mikroplastik) in Gewässer- bzw. Abwasserproben unter definierten und kontrollierbaren
5 Laborbedingungen.

Um eine genaue Bestimmung des Kunststoffgehalts zu ermöglichen, erfolgt die Ermittlung durch die Bestimmung von zumindest der Massenbilanz und einer der folgenden Stoffbilanzen: der Kohlenstoffbilanz, der Wasserstoffbilanz, der Sauerstoffbilanz, der
10 Schwefelbilanz, und der Stickstoffbilanz.

Verfahren zur Bestimmung des Kunststoffgehaltes in Gewässer- und Abwasserproben

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ermittlung des Gehalts an Kunststoffen in Gewässer- und Abwasserproben (z.B. Schwebstoffproben aus Flüssen, oder Schwebstoffproben aus dem Ablauf von Kläranlagen oder Industrieabwässern), deren Feststoffe zumeist aus einem unbekannten Gemisch aus Biomasse, Inertem und Kunststoffen besteht, entsprechend dem Oberbegriff des Anspruches 1.

10 Kunststoffe gehören zu den wichtigsten Materialien unserer Volkswirtschaften. Mit einem jährlichen Pro Kopf Verbrauch von nahe 100 kg innerhalb der Europäischen Union stellen sie massenmäßig hinter mineralischen Baustoffen, Stahl und Holz (Zellulose) den bedeutendsten Werkstoff unserer Zeit dar.

15 Ähnliches gilt für die erzeugten Abfälle. Innerhalb der EU fallen pro Jahr knapp 50 kg/Person an Kunststoffabfällen an, wobei ein Großteil bereits recycelt oder thermisch verwertet (Verwertungsquote für 2011 von knapp 70%) wird. Trotzdem zeigen jüngste Studien, dass selbst Volkswirtschaften mit hohen Umweltstandards (Österreich, Deutschland) signifikante Mengen an Kunststoffpartikeln diffus in Gewässer emittieren. Von besonderer Bedeutung hierbei sind Mikroplastikpartikel (Größenordnung 1 µm - 5 mm), welche entweder aus größeren Fragmenten durch Umwelteinflüsse entstehen oder direkt eingetragen werden. Obwohl das Bewusstsein für die Umweltbelastung sowohl auf Erzeuger- als auch auf Konsumentenseite vorhanden ist, fehlt es bis dato an praxistauglichen und kosteneffizienten Quantifizierungsmethoden.

25

Generell wurden zur Bestimmung des Kunststoff- bzw. Mikroplastikgehalts in Gewässerproben bisher folgende Methoden eingesetzt:

Detektion mittels Lichtmikroskop

Detektion mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Raman-
30 spektroskopie (konventionell und mittels Mikroskopie).

All diese Methoden basieren auf der Auszählung von Partikeln und bei Verwendung spektroskopischer Methoden ebenfalls auf der Identifikation der Kunststoffart. Bei

kleineren Partikeln im Bereich kleiner 100 µm erfordert die Auszählung einen gesteigerten technischen und personellen Aufwand, da nur noch kleine Ausschnitte der Probe mit einem entsprechend ausgestatteten (IR oder Raman) Mikroskop gerastert werden können und die Anzahl der identifizierten Teilchen auf die Gesamtprobe hochgerechnet werden müssen.

- 5 Problematisch ist bei der Lichtmikroskopie weiters, dass insbesondere bei kleineren Partikeln die Unterscheidung zwischen natürlichen Partikeln und Kunststoffpartikeln sehr schwer ist (Lenz, et al. 2015). Neuere Studien, sprechen in diesem Zusammenhang von Fehlerquoten von fast 70 % bei Partikeln mit einem Durchmesser kleiner als 50 µm (Hidalgo-ruz, et al. 2012).

10

- Eine weitere Methode, Kunststoffpartikel aufgrund ihrer, in diesem Fall chemischen, Eigenschaften abzutrennen, besteht in einer selektiven Lösemethode. Hierbei werden oxidativ wirkende Chemikalien zugesetzt, die den biogenen Teil der Probe im Idealfall zu CO₂ oxidieren, den Kunststoffanteil jedoch nicht angreifen. In der Literatur beschrieben sind Methoden mit Schwefelsäure (H₂SO₄), Salpetersäure (HNO₃), Wasserstoffperoxid (H₂O₂) oder auch alkalische Varianten mit konzentrierten Laugen wie Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH) (Liebmann 2015, van Dijk und Steketee 2002, van Dijk und de Boer 2005). Der Nachteil dieser Methoden besteht in der unterschiedlichen Stabilität der verschiedenen Polymertypen gegenüber den eingesetzten Chemikalien. So sind gerade gealterte Partikel oder Polykondensationsprodukte (wie Polyester und Polyamide), die vorrangig in der Textilindustrie eingesetzt werden, nur bedingt stabil gegenüber stark oxidativer Säuren.
- 15
20

- Als weitere Methode zur Analyse des Kunststoffanteils in einer Probe kann die Radiokarbonmethode (¹⁴C-Methode) genutzt werden, die wissenschaftlich hauptsächlich zur Altersdatierung von fossilen Fundstücken genutzt wird. Die Methode beruht auf dem Isotopenverhältnis der beiden Kohlenstoffisotope ¹⁴C und ¹²C, wobei das am häufigsten vorkommende natürliche Isotop ¹²C ist. ¹⁴C wird in der Atmosphäre gebildet und findet sich durch Photosynthese zu einem spezifischen Prozentsatz in lebenden Organismen und Biomaterie wieder. Bei alten Proben bzw. nicht mehr am Austausch beteiligter Biomaterie nimmt der ¹⁴C-Gehalt hingegen entsprechend der Halbwertszeit von 5730 ± 40 Jahren stetig ab. Entsprechend weisen Kunststoffe, die aus fossilem Erdöl hergestellt wurden, keinen Gehalt an ¹⁴C mehr auf und besitzen damit ein Verhältnis ¹⁴C/¹²C von Null (Mohn,
- 25
30

et al. 2008). Angewendet wird diese Methode aktuell zur Bestimmung des Verhältnisses von biogenen/fossilen Anteilen in Ersatzbrennstoffen, wobei sich der Sachverhalt technisch und theoretisch ebenfalls auf Gewässerproben anwenden lassen müsste, jedoch die Anwendung mit der gleichen Problematik wie sie für Abfälle existiert, konfrontiert
5 wäre (siehe Fellner und Rechberger 2009).

Bei allen genannten Verfahren ist die Anwendung somit entweder mit hohen Unsicherheiten oder mit hohen Kosten, oft beidem, verbunden, und es besteht ein Bedarf an einem Verfahren, das bei einfacher und kostengünstiger Anwendung zuverlässig ist.

10

Erfindungsgemäß werden diese Ziele durch ein Verfahren erreicht, das die im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebenen Merkmale aufweist.

Diese Methode beruht somit letztlich auf der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung von Biomasse und Kunststoffen. Während in biogenen Materialien der Gehalt
15 an Kohlenstoff und Sauerstoff (in Gewichtsprozent) in etwa ähnlich ist, dominiert in den meisten Kunststoffen der Gehalt an Kohlenstoff. Ähnliche Unterschiede sind auch für Wasserstoff bemerkbar.

20 Im Konkreten beruht die entwickelte Bestimmungsmethode auf folgendem Ablaufschema, wobei die Reihenfolge einzelner Schritte, wie im Folgenden noch erläutert, abgeändert werden kann:

- 25 I) Aus der Gewässerprobe (Schwebstoffprobe) wird eine repräsentative Probe entnommen
- II) Das Probenmaterial wird bis zur Gewichtskonstanz (vorzugsweise bei 105°C) getrocknet
- III) Anschließend wird die Korngröße des Materials durch unterschiedliche Mahl- bzw. Schneidverfahren verringert. Die benötigte Korngröße, auf die das Material
30 zerkleinert werden muss, wird primär von der Analyseneinwaage des Elementaranalysators (siehe Punkt VI) bestimmt.
- IV) In Abhängigkeit der Probenart kann optional neben bzw. auch vor der Korngrößenverkleinerung eine selektive Oxidation (z.B. mittels Wasserstoff-

peroxid) biologisch leichtabbaubarer Substanzen durchgeführt werden. Dieser Aufbereitungsschritt empfiehlt sich besonders dann, wenn die in der Probe enthaltene Biomasse sehr heterogen zusammengesetzt ist und durch die Behandlung einerseits eine homogenere Biomasse (hinsichtlich ihres C, H, O, S und N Gehaltes) zurückbleibt und andererseits sichergestellt ist, dass enthaltene Kunststoffpartikel nicht oxidiert werden. Nach diesem Schritt ist die Probe jedenfalls wieder bis zur Gewichtskonstanz (vorzugsweise bei 105°C) zu trocknen und die oxidierte Biomasse $m_{Biomasse_Oxidiert}$ durch Wägung festzustellen.

- V) An einem Teil des zerkleinerten bzw. oxidativ vorbehandelten Probenmaterials wird der Aschegehalt bzw. Glühverlust bestimmt (im Allgemeinen wird die Probe bei Temperaturen von über 500°C so lange geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr festzustellen ist).
- VI) Mit Hilfe eines Elementaranalysators wird im Batch-Betrieb der Gehalt an C, H, O, N und S bzw. C, H, O und N bzw. C, H und O bzw. H und O bzw. C und O bzw. C und H des (trockenen) Probenmaterials (Schwebstoffprobe) sowie des Glührückstandes bestimmt.
- VII) Unter Verwendung der im Folgenden angeführten Gleichungen wird der Anteil an biogenen bzw. fossilen Materialien im zu untersuchenden Brennstoff bzw. Sekundärrohstoff bestimmt.

Massenbilanz

Die Summe der Massenanteile von wasser- und aschefreier Biomasse $m_{Biomasse}$ und Kunststoffen m_{KST} ergibt 1.

$$m_{Biomasse} + m_{KST} = 1$$

Kohlenstoffgleichung:

Die Summe des organischen Kohlenstoffs biogener Materialien und der enthaltenen Kunststoffe ($TOC_{Biomasse} * m_{Biomasse}$ bzw. $TOC_{KST} * m_{KST}$) entspricht dem organischen Gesamtkohlenstoffgehalt der trockenen Gewässerprobe TOC_{Probe} (z.B. Schwebstoff), wobei $m_{Biomasse}$ und m_{KST} die Massenanteile an wasser- und

aschefreier Biomasse und Kunststoffen in den Proben darstellen, die es zu bestimmen gilt.

5 Bereiche für die organischen Kohlenstoffgehalte von Biomasse in Gewässern bzw. von Kunststoffen in Gewässern ($TOC_{Biomasse}$ bzw. TOC_{KST}) lassen sich aus separaten Analysen oder aus Literaturangaben ableiten.

$$\begin{aligned} TOC_{Biomasse} * m_{Biomasse} + TOC_{KST} * m_{KST} &= TOC_{Probe} = \\ &= TC_{Probe} - TC_{Asche} * m_{Asche} \end{aligned}$$

Sauerstoffgleichung:

10 Die Summe des organischen Sauerstoffs biogener Materialien und der enthaltenen Kunststoffe ($TOO_{Biomasse} * m_{Biomasse}$ bzw. $TOO_{KST} * m_{KST}$) entspricht dem organischen Gesamtsauerstoffgehalt der trockenen Gewässerprobe TOO_{Probe} (z.B. Schwebstoff), wobei $m_{Biomasse}$ und m_{KST} die Massenanteile an wasser- und aschefreier Biomasse und Kunststoffen in den Proben darstellen, die es zu bestimmen gilt.

15 Bereiche für die organischen Sauerstoffgehalte von Biomasse in Gewässern bzw. von Kunststoffen in Gewässern ($TOO_{Biomasse}$ bzw. TOO_{KST}) lassen sich aus separaten Analysen oder aus Literaturangaben ableiten.

$$\begin{aligned} TOO_{Biomasse} * m_{Biomasse} + TOO_{KST} * m_{KST} &= TOO_{Probe} = \\ &= TO_{Probe} - TO_{Asche} * m_{Asche} \end{aligned}$$

20

Wasserstoffgleichung:

25 Die Summe des organischen Wasserstoffs biogener Materialien und der enthaltenen Kunststoffe ($TOH_{Biomasse} * m_{Biomasse}$ bzw. $TOH_{KST} * m_{KST}$) entspricht dem organischen Gesamtwasserstoffgehalt der trockenen Gewässerprobe TOH_{Probe} (z.B. Schwebstoff), wobei $m_{Biomasse}$ und m_{KST} die Massenanteile an wasser- und aschefreier Biomasse und Kunststoffen in den Proben darstellen, die es zu bestimmen gilt.

Bereiche für die organischen Wasserstoffgehalte von Biomasse in Gewässern bzw. Kunststoffen in Gewässern ($TOH_{Biomasse}$ bzw. TOH_{KST}) lassen sich aus separaten Analysen oder aus Literaturangaben ableiten.

$$TOH_{Biomasse} * m_{Biomasse} + TOH_{KST} * m_{KST} = TOH_{Probe} = \\ = TH_{Probe} - TH_{Asche} * m_{Asche}$$

5

Schwefelgleichung:

Die Summe des organischen Schwefels biogener Materialien und der enthaltenen Kunststoffe ($TOS_{Biomasse} * m_{Biomasse}$ bzw. $TOS_{KST} * m_{KST}$) entspricht dem organischen Gesamtschwefelgehalt der trockenen Gewässerprobe TOS_{Probe} (z.B. Schwebstoff), wobei $m_{Biomasse}$ und m_{KST} die Massenanteile an wasser- und aschefreier Biomasse und Kunststoffen in den Proben darstellen, die es zu bestimmen gilt.

15 Bereiche für die organischen Schwefelgehalte von Biomasse in Gewässern bzw. Kunststoffen in Gewässern ($TOS_{Biomasse}$ bzw. TOS_{KST}) lassen sich aus separaten Analysen oder aus Literaturangaben ableiten.

$$TOS_{Biomasse} * m_{Biomasse} + TOS_{KST} * m_{KST} = TOS_{Probe} = \\ = TS_{Probe} - TS_{Asche} * m_{Asche}$$

20

Stickstoffgleichung:

Die Summe des organischen Stickstoffs biogener Materialien und der enthaltenen Kunststoffe ($TON_{Biomasse} * m_{Biomasse}$ bzw. $TON_{KST} * m_{KST}$) entspricht dem organischen Gesamtstickstoffgehalt der trockenen Gewässerprobe TON_{Probe} (z.B. Schwebstoff), wobei $m_{Biomasse}$ und m_{KST} die Massenanteile an wasser- und aschefreier Biomasse und Kunststoffen in den Proben darstellen, die es zu bestimmen gilt.

25

Bereiche für die organischen Stickstoffgehalte von Biomasse in Gewässern bzw. Kunststoffen in Gewässern ($TON_{Biomasse}$ bzw. TON_{KST}) lassen sich aus separaten Analysen oder aus Literaturangaben ableiten.

$$TON_{Biomasse} * m_{Biomasse} + TON_{KST} * m_{KST} = TON_{Probe} = \\ = TN_{Probe} - TN_{Asche} * m_{Asche}$$

5

Vorzugsweise werden für die Auswertungen die Massenbilanz und drei Stoffbilanzen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verwendet. Allerdings sind Fälle denkbar wo zusätzlich auch die Schwefel und/oder die Stickstoffbilanz miteinbezogen werden sollten, oder lediglich die Massenbilanz und eine Stoffbilanz (Kohlenstoff-,
10 Sauerstoff-, oder Wasserstoffgleichung) ausreichend für eine gesicherte Bestimmung sind.

Zusätzlich zu den angeführten Stoffgleichungen sind im Rahmen der Berechnung folgende Nebenbedingungen in Form von Gleichungen zu berücksichtigen:

15

Für Biomasse kann angenommen werden, dass die Summe aus TOC-, TOH-, TOO-, TON- und TOS-Gehalte näherungsweise 1000 g/kg (bezogen auf wasser- und aschefreie biogene Substanz) ergibt, während für Kunststoffe, je nach dem Anteil an chlorierten bzw. fluorierten Kunststoffen und damit dem Fluor- bzw. Chlorgehalt) ein etwas geringerer
20 Wert als 1000 g/kg angenommen werden kann.

$$TOC_{Biomasse} + TOO_{Biomasse} + TOH_{Biomasse} + TON_{Biomasse} + TOS_{Biomasse} \approx \leq 1000$$

$$TOC_{KST} + TOO_{KST} + TOH_{KST} + TON_{KST} + TOS_{KST} \approx 975 \pm 25$$

Ebenso muss die Summe der aus Analysedaten berechneten TOC-, TOH-, TOO-, TON-
25 und TOS-Gehalte der aschefreien organischen Substanz der Gewässerprobe näherungsweise 1000 g/kg ergeben, wobei wiederum je nach dem Anteil an chlorierten bzw. fluorierten Kunststoffen ein etwas geringer Wert als 1000 g/kg angenommen werden kann.

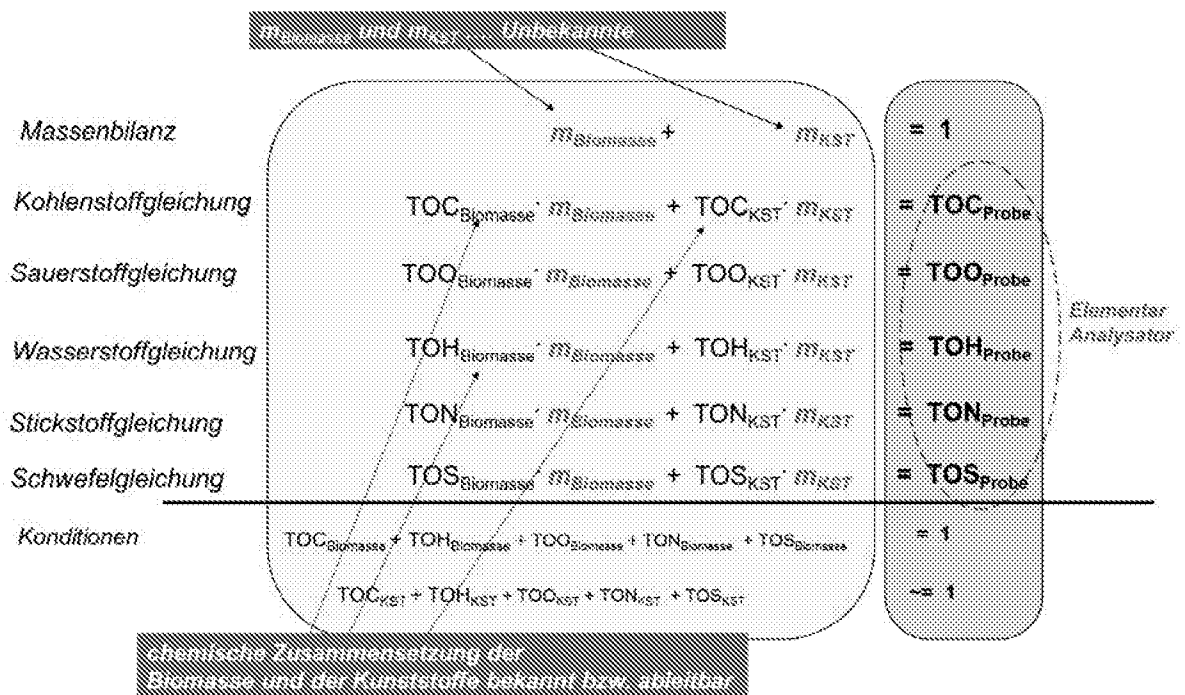
$$\frac{TC_{Probe} + TO_{Probe} + TH_{Probe} + TN_{Probe} + TS_{Probe}}{1 - m_{Asche}} - (TC_{Asche} + TO_{Asche} + TH_{Asche} + TN_{Asche} + TS_{Asche}) * m_{Asche} \approx \leq 1000$$

Mathematische Lösung der Gleichungen

Ein Zusammenführen der vorgestellten Gleichungen führt zu einem Gleichungssystem bestehend aus mehreren Gleichungen mit 2 Unbekannten (Massenanteile biogener bzw. fossiler wasser- und aschefreier Materialien $m_{Biomasse}$ bzw. m_{KST}). Für den Fall, dass zumindest 3 Bilanzgleichungen (beispielsweise Massen-, Kohlenstoff- und Wasserstoffbilanz) verwendet werden, handelt es sich um ein überbestimmtes System, dessen Lösung über nichtlineare Ausgleichsrechnung (Narasimhan et al, 2000) ermittelt werden muss. Die Anwendung der nichtlinearen Ausgleichsrechnung begründet sich in der Tatsache, dass die Koeffizienten der Unbekannten und die Ergebnisse der Laboranalysen durch Mittelwerte (wahrscheinlichste Werte) und Unsicherheitsbereiche gegeben sind, und die Fortpflanzung der Fehler für das Endresultat zu berücksichtigen ist, wie in der folgenden Übersicht 1 dargestellt:

15

Übersicht 1



Berechnung des Kunststoffgehalts in der Gewässerprobe (Schwebstoffprobe):

- Aus den ermittelten Massenanteilen der wasser- und aschefreien Biomasse und Kunststoffen ($m_{Biomasse}$ bzw. m_{KST}) lässt sich unter Kenntnis/Abschätzung eines entsprechenden anorganischen Additivanteils $m_{Additiv}$ in den Kunststoffen, der
- 5 Kunststoffgehalt KST_{Gehalt} (gegeben in g Kunststoff pro g trockener Probe) in der gezogenen Probe ermitteln:

Für den Fall, dass keine oxidative Vorbehandlung gewählt wurde:

$$KST_{Gehalt} = \frac{m_{KST} * (1 - m_{Asche})}{1 - m_{Additiv}}$$

- 10 Für den Fall, dass die Probe mit Oxidationsmittel vorbehandelt wurde um leicht abbaubare biogene Substanzen zu oxidieren:

$$KST_{Gehalt} = \frac{m_{KST} * (1 - m_{Asche})}{1 - m_{Additiv}} * (1 - m_{Biomasse_Oxidiert})$$

- Die angegebene Formel gilt für den Fall, dass der in den Proben vorhandene Anteil an Anorganischem (Inerten) durch die Vorbehandlung mit einem Oxidationsmittel massenmäßig nicht verändert wird. Im Fall einer signifikanten Massenzu- bzw. -
- 15 abnahme des Inertanteils (bestimbar durch die Analyse des Aschengehalts vor und nach der Behandlung mittels Oxidationsmittel und unter Berücksichtigung der Massenveränderung der Gesamtprobe durch die Oxidation biogener Substanzen) ist die Formel zur Berechnung des Kunststoffgehalts KST_{Gehalt} entsprechend zu adaptieren.

20 Chemische Zusammensetzung von wasser- und aschefreier Biomasse bzw. Kunststoffen in den Proben

Zur Bestimmung des organischen Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffgehaltes von Biomasse und Kunststoffen

$$TOC_{Biomasse}, TOO_{Biomasse}, TOH_{Biomasse}, TON_{Biomasse}, TOS_{Biomasse}, \\ TOC_{KST}, TOO_{KST}, TOH_{KST}, TON_{KST}, TOS_{KST}$$

- 25 können

- a) Angaben aus der Literatur herangezogen werden (Zusammensetzungen von Kunststoffmischungen bzw. Biomasse in unterschiedlichen Gewässertypen), oder

- b) Sortierungen (saubere Trennung in biogene und fossile Materialien) mit anschließender Glührückstandsbestimmung und Elementaranalysen (C, H, O, N, und S Gehalt des getrockneten Probenmaterials sowie des Glührückstandes) der biogenen bzw. fossilen Materialien durchgeführt werden.

5

Für das im Folgenden beschriebene Anwendungsbeispiel (Industrieabwässer mit ausschließlicher Kontamination durch Polyolefine) wurden folgende Werte verwendet (siehe Tabelle 1 bzw. Tabelle 2), „Stabw.“ steht dabei im Folgenden stets für „Standardabweichung“

10

Tabelle 1 Elementarzusammensetzung biogener und fossiler Materialien (für Industrieabwässer mit ausschließlicher Kontamination durch Polyolefine) für den Fall, dass keine oxidative Vorbehandlung gewählt wird

	Einheit	Mittelwert	Stabw.
$TOC_{Biomasse}$	[g/kg wasser- und aschefrei]	487	30
$TOH_{Biomasse}$		74	7
$TOO_{Biomasse}$		380	35
$TOS_{Biomasse}$		10	8
$TON_{Biomasse}$		49	35
TOC_{KST}		856	4
TOH_{KST}		142	1
TOO_{KST}		0	0,5
TOS_{KST}		1	0,4
TON_{KST}		1	1

15

Tabelle 2 Elementarzusammensetzung biogener und fossiler Materialien (für Industrieabwässer mit ausschließlicher Kontamination durch Polyolefine) für den Fall, dass eine oxidative Vorbehandlung gewählt wird

	Einheit	Mittelwert	Stabw.
$TOC_{Biomasse}$	[g/kg wasser- und aschefrei]	473	2
$TOH_{Biomasse}$		60	0,5
$TOO_{Biomasse}$		449	14
$TOS_{Biomasse}$		5	3
$TON_{Biomasse}$		13	8
TOC_{KST}		856	4
TOH_{KST}		142	2
TOO_{KST}		0	0,5
TOS_{KST}		1	0,4
TON_{KST}		1	1

5

Ein Vergleich der Elementargehalte für Biomasse mit und ohne oxidative Vorbehandlung (Werte aus Tabelle 1 und Tabelle 2) zeigt, dass die oxidative Vorbehandlung die Standardabweichung der Elementargehalte deutlich reduziert und damit dazu führt, dass die in den Proben enthaltene Biomassematrix hinsichtlich ihres Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enger definiert ist (d.h. eine deutlich geringere Standardabweichung der Elementarzusammensetzung aufweist).

10

ANWENDUNGSBEISPIEL:

Charakterisierung von Schwebstoffen aus Industrieabwässern, die lediglich mit Polyolefinen belastet sind.

15

Im konkreten Anwendungsbeispiel wurden insgesamt 11 Schwebstoffproben aus Industrieabwässern auf ihren Kunststoffgehalt analysiert, wobei 8 Proben ohne oxidative Vorbehandlung (ohne Schritt IV) und 3 Proben mit oxidativer Vorbehandlung (inkl. Schritt IV) analysiert wurden. Im Konkreten wurden diese 3 Proben mit H_2O_2 (30 %, p.a.) versetzt und nach sieben Tagen der Masseverlust durch Oxidationsvorgänge bestimmt.

20

Anschließend wurde der verbleibende Rückstand (nunmehr ausschließlich Inertmaterial, Kunststoff, schwer oxidierbare Biomasse) mittels Ultrazentrifugalmühle auf eine Korngröße von <0,2 mm gemahlen, getrocknet und entsprechend analysiert.

- 5 Die Menge an verfügbarem Probenmaterial variierte zwischen 100 und 200 g Trockenmasse pro Probe. Im Labor wurden die Proben im ersten Schritt bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wurden die Proben entsprechend der auf Seite 3 bzw. 4 skizzierten Schritte aufbereitet und analysiert.

10 Analysen

- Das erhaltene Probenmaterial wurde geteilt, wobei ein Teil zur Bestimmung des Glühverlustes bzw. des Aschegehaltes herangezogen wurde (DIN EN 15935:2012-11). Der zweite Teil der gemahlenen Probe wurde mittels CHNSO Elementaranalysators auf den C, H, O, N, und S Gehalt analysiert. Analog dazu wurde auch der Glührückstand auf den C, H, O, N, und S Gehalt analysiert. Sowohl für den Glühverlust, als auch für die Elementaranalysen wurden Mehrfachbestimmungen durchgeführt.

3 Proben wurden zusätzlich noch mittels H_2O_2 über eine Woche vorbehandelt um leicht oxidierbare biogene Substanzen (im gegenständlichen Fall Algen) zu entfernen

Aschegehalt und Glühverlust

Die Aschegehalte und Glühverluste der entnommenen Proben sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

5

Tabelle 3 Aschegehalt sowie Glühverlust der Proben

Proben- nummer	Bezeichnung	Aschegehalt*		Glühverlust*	
		m_{Asche}		$(1 - m_{Asche})$	
		Massenprozent bezogen auf Trockensubstanz (TS) ^{a)}			
		MW	Stabw.	MW	Stabw.
1	Schwebstoff aus Industrieabwasser	31,1%	0,1%	68,9%	0,1%
2	Schwebstoff aus Industrieabwasser	49,0%	0,1%	51,0%	0,1%
3	Schwebstoff aus Industrieabwasser	31,0%	0,1%	69,0%	0,1%
4	Schwebstoff aus Industrieabwasser	60,2%	0,1%	39,8%	0,1%
5	Schwebstoff aus Industrieabwasser	17,7%	0,1%	82,3%	0,1%
6	Schwebstoff aus Industrieabwasser	50,9%	0,1%	49,1%	0,1%
7	Schwebstoff aus Industrieabwasser	65,0%	0,1%	35,0%	0,1%
8	Schwebstoff aus Industrieabwasser	24,0%	0,1%	76,0%	0,1%
9 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	73,8%	0,1%	26,2%	0,1%
10 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	83,0%	0,1%	17,0%	0,1%
11 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	34,0%	0,1%	66,0%	0,1%

* Für den Aschegehalt bzw. Glühverlust wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt

[#] Probe 9, 10 und 11 wurden mittels H_2O_2 vorbehandelt

^{a)} Im Fall der Proben 9 bis 11 (Vorbehandlung mit H_2O_2) bezieht sich der Aschehalt auf die Trockensubstanz der vorbehandelten Probe (des festen Behandlungsrückstands)

10

Gesamtgehalte an TC, -H, -O, -N und -S

Die C-, H-, O-, N- und S-Gesamtgehalte der entnommenen Proben sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

5

Tabelle 4 TC-, TH-, TO-, TS- und TN-Gehalte*

Probennummer	Probenbezeichnung	TC-Gehalt bzw. TC_{Probe}		TH-Gehalt bzw. TH_{Probe}		TO-Gehalt bzw. TO_{Probe}		TS-Gehalt bzw. TS_{Probe}		TN-Gehalt bzw. TN_{Probe}	
		[g/kg TS] ^{a)}									
		MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw
1	Schwebstoff aus Industrieabwasser	429,4	2,2	62,4	0,3	217,0	0,5	8,8	5,3	53,08	5,31
2	Schwebstoff aus Industrieabwasser	329,0	1,7	47,5	0,2	188,0	0,5	7,0	4,2	36,87	3,69
3	Schwebstoff aus Industrieabwasser	438,6	2,2	64,9	0,3	205,0	0,5	7,6	4,5	49,02	4,90
4	Schwebstoff aus Industrieabwasser	258	1,3	36,3	0,2	172,0	0,5	5,6	3,3	26,0	2,60
5	Schwebstoff aus Industrieabwasser	526	2,6	79,6	0,4	214,0	0,5	8,6	5,1	58,1	5,81
6	Schwebstoff aus Industrieabwasser	317	1,6	45,0	0,2	188,6	0,5	7,0	4,2	36,9	3,69
7	Schwebstoff aus Industrieabwasser	257	1,6	35,0	0,2	200,0	0,5	5,2	3,1	21,0	2,10
8	Schwebstoff aus Industrieabwasser	470	1,6	71,1	0,2	230,0	0,5	8,3	5,0	62,0	6,20
9 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	212,8	1,1	32,4	0,2	100,3	0,7	2,6	1,3	1,32	0,9
10 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	154	0,8	19,5	0,1	154,0	1,1	2,2	1,1	1,2	0,8
11 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	491	2,5	80,8	0,4	119,0	0,8	3,0	1,5	3,7	2,4

* es wurden Fünffachbestimmungen durchgeführt

[#] Probe 9, 10 und 11 wurden mittels H_2O_2 vorbehandelt

^{a)} Im Fall der Proben 9 bis 11 (Vorbehandlung mit H_2O_2) beziehen sich die Gesamtgehalte an C, H, O, S und N auf die Trockensubstanz der vorbehandelten Probe (des festen Behandlungsrückstands)

10

Gehalt an TIC, -H, -O, -N und -S in den Glührückständen der Proben

Die C-, H-, O-, N- und S-Gehalte der Aschen der Proben sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

5

Tabelle 5 TIC-, TIH-, TIO-, TIS- und TIN-Gehalte*

Probennummer	Probenbezeichnung	TIC-Gehalt		TIH-Gehalt		TIO-Gehalt		TIS-Gehalt		TIN-Gehalt	
		bzw. TC_{Asche}		bzw. TH_{Asche}		bzw. TO_{Asche}		bzw. TS_{Asche}		bzw. TN_{Asche}	
		[g/kg Asche] ^{a)}									
		MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw
1	Schwebstoff aus Industrieabwasser	31,8	0,2	1,23	0,01	99,4	0,5	4,2	2,53	3,4	2,0
2	Schwebstoff aus Industrieabwasser	25,9	0,1	1,05	0,01	99,4	0,5	4,4	2,62	2,4	1,4
3	Schwebstoff aus Industrieabwasser	30,1	0,2	0,82	0,00	99,4	0,5	3,4	2,03	1,6	1,0
4	Schwebstoff aus Industrieabwasser	25,9	0,1	0,8	0,0	99,4	0,5	2,3	1,37	1,0	0,6
5	Schwebstoff aus Industrieabwasser	24,8	0,1	1,2	0,0	99,4	0,5	5,6	3,34	4,7	2,8
6	Schwebstoff aus Industrieabwasser	29,1	0,2	0,7	0,0	99,4	0,5	2,5	1,51	1,0	0,6
7	Schwebstoff aus Industrieabwasser	52,0	0,2	1,1	0,0	150,0	0,5	2,3	1,38	1,0	0,6
8	Schwebstoff aus Industrieabwasser	31,7	0,2	1	0,0	99,4	0,5	4	2,40	6	3,6
9 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	26,5	0,1	0,9	0,04	87	0,4	0,8	0,4	0,8	0,5
10 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	51,5	0,3	0,8	0,04	157	0,8	0,6	0,3	0,7	0,4
11 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	31,3	0,2	2,1	0,10	115	0,6	1,3	0,7	0,9	0,5

* es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt

[#] Probe 9, 10 und 11 wurden mittels H_2O_2 vorbehandelt

^{a)} Im Fall der Proben 9 bis 11 (Vorbehandlung mit H_2O_2) bezieht sich der Aschehalt auf die Trockensubstanz der vorbehandelten Probe (des festen Behandlungsrückstands)

10

Resultate

Anteil an Kunststoffen in den Proben

Basierend auf dem beschriebenen Verfahren wurden die Anteile an biogenen bzw. fossilen Materialien berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 und der Fig. 1
5 zusammengefasst.

Tabelle 6 Massenanteil biogener bzw. fossiler Materialien (wasser- und aschefrei)

Probennummer	Probenbezeichnung	fossiler Massenanteil m_{KST}		Mittels H_2O_2 oxidierter Anteil		Kunststoffanteil in den Proben ^{b)} KST_{Gehalt}	
		Massenprozent bezogen auf wasser- und aschefreie organische Substanz ^{a)}		Massenprozent bezogen auf die Trockensubstanz		[g/100g TS]	
		MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw
1	Schwebstoff aus Industrieabwasser	27,5%	4,0%	-	-	19,9	2,9
2	Schwebstoff aus Industrieabwasser	28,7%	4,0%	-	-	15,4	2,1
3	Schwebstoff aus Industrieabwasser	31,9%	3,8%	-	-	23,2	2,8
4	Schwebstoff aus Industrieabwasser	26,3%	4,1%	-	-	11,0	1,7
5	Schwebstoff aus Industrieabwasser	35,5%	3,6%	-	-	30,8	3,1
6	Schwebstoff aus Industrieabwasser	26,8%	4,1%	-	-	13,8	2,1
7	Schwebstoff aus Industrieabwasser	27,7%	4,1%	-	-	10,2	1,5
8	Schwebstoff aus Industrieabwasser	28,8%	3,9%	-	-	23,0	3,2
9 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	70,9%	0,6%	34%	0,7%	12,9	0,3
10 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	61,3%	1,0%	19%	0,4%	8,9	0,2
11 [#]	Schwebstoff aus Industrieabwasser	72,5%	0,5%	56%	1,1%	22,2	0,7

[#] Probe 9, 10 und 11 wurden mittels H_2O_2 vorbehandelt

^{a)} Im Fall der Proben 9 bis 11 (Vorbehandlung mit H_2O_2) bezieht sich der fossiler Massenanteil m_{KST} auf die wasser- und aschefreie Substanz des festen Behandlungsrückstands

^{b)} Gemäß Informationen des Emittenten des Industrieabwassers und eigener Analysen größerer Kunststoffpartikel wurde ein anorganischer Additivgehalt $m_{Additiv}$ von $0,05 \pm 0,02$ g/g Kunststoff abgeschätzt

Die Fig. 1 zeigt den Gehalt an Kunststoffen (inkl. anorganischer Additive) und Massenanteile von fossilen, biogenen und inerten Materialien (Kunststoffgehalt ohne anorganische Additive, Biomasse-Gehalt und Asche-Gehalt). Im Detail zeigt sie

5 Kunststoffgehalte in aus Industrieabwässern abfiltrierten Schwebstoffproben (neben den Kunststoffgehalten inkl. anorganischem Additivanteil werden auch die Gehalte an biogenen Materialien, inerten Materialien und Kunststoffen exklusive anorganischer Additive ausgewiesen), wobei die Proben 9 bis 11 mittels H_2O_2 vorbehandelt wurden, wodurch die Unsicherheit des Ergebnisses (Standardabweichung des Kunststoffgehalts) im

10 Vergleich zu den analysierten Proben 1 bis 8 (ohne H_2O_2 Vorbehandlung) reduziert werden konnte – Eine nähere Beschreibung der einzelnen Proben findet sich in den Tabellen 3 bis 6

Literatur

- DIN EN 15935:2012-11, Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall - Bestimmung des Glühverlusts; Deutsche Fassung EN 15935:2012
- 5 Fellner, J., und H. Rechberger. „Abundance of ^{14}C in biomass fractions of wastes and solid recovered fuels.“ Waste Management, 2009: 1498-1503.
- Hidalgo-ruz, Valeria, Lars Gutow, Richard C. Thompson, und Martin Thiel. „Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification.“ Environmental Science & Technology, 2012.
- 10 Lenz, Robin, Kristina Enders, Colin A. Stedmon, David M. A. MacKenzie, und Torkel Gissel Nielsen. „A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement.“ Marine Pollution Bulletin 100 (2015): 82-91.
- Liebmann, Bettina. MIKROPLASTIK IN DER UMWELT - Vorkommen, Nachweis und Handlungsbedarf. Wien: Umweltbundesamt GmbH, 2015.
- 15 Mohn, J., et al. „Determination of biogenic and fossil CO_2 emitted by waste incineration based on $^{14}\text{CO}_2$ and mass balances.“ Bioresour Technol., 2008: 6471-6479.
- Narasimhan, S., Jordache C., 2000. Data Reconciliation & Gross Error Detection. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- 20 van Dijk, E. A., und J. J. Steketee. „Feasibility study of three methods for determining the biomass fraction in secondary fuels.“ Tech. rep., 2002.
- van Dijk, E. A., und R. C. de Boer. „Pre-normative research on SRF.“ Tech. rep., 2005.

Verwendete Formelzeichen

	$m_{Biomasse_Oxidiert}$	Oxidierbarer Biomassenanteil der wasserfreien Gesamtmenge der Probe [<i>kg oxidierte Biomasse/kg Trockensubstanz der Probe</i>]
5		
	$m_{Biomasse}$	Massenanteil der wasser- und aschefreien biogenen Substanz (bezogen auf die gesamte wasser- und aschefreie organische Substanz der Probe bzw. des nach der Vorbehandlung verbleibenden festen Rückstands der Probe) [<i>kg wasser- und aschefreie biogene Substanz /kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
10		
	m_{KST}	Massenanteil der wasser- und aschefreien Kunststoffe (bezogen auf die gesamte wasser- und aschefreie organische Substanz der Proben bzw. des nach der Vorbehandlung verbleibenden festen Rückstands der Probe) [<i>kg wasser- und aschefreie biogene Substanz /kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
15		
	m_{Asche}	Aschegehalt (bezogen die Trockensubstanz ¹) [<i>kg Asche/kg TS</i>], bestimmt durch Glühversuch
20		
	$TOC_{Biomasse}$	Organischer Kohlenstoffgehalt der biogenen Substanz [<i>g C/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
	TOC_{KST}	Organischer Kohlenstoffgehalt des Kunststoffanteils [<i>g C/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
25	TOC_{Probe}	Organischer Kohlenstoffgehalt der Probe [<i>g C/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]

¹ Im Fall der Vorbehandlung mit H₂O₂ bezieht sich der Aschengehalt auf die nach der Vorbehandlung zurückbleibende trockene Probenmassen

	TC_{Probe}	Gesamter Kohlenstoffgehalt der Probe (organischer und anorganischer) [<i>g C/kg TS</i>] ²
	TC_{Asche}	Kohlenstoffgehalt der Asche (anorganisch) [<i>g C/kg Asche</i>]
5	$TOO_{Biomasse}$	Organischer Sauerstoffgehalt der biogenen Substanz [<i>g O/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
	TOO_{KST}	Organischer Sauerstoffgehalt des Kunststoffanteils [<i>g O/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
10	TOO_{Probe}	Organischer Sauerstoffgehalt der Probe [<i>g O/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
	TO_{Probe}	Gesamter Sauerstoffgehalt der Probe (organischer und anorganischer) [<i>g O/kg TS</i>]
	TO_{Asche}	Sauerstoffgehalt der Asche (anorganisch) [<i>g O/kg Asche</i>]
15	$TOH_{Biomasse}$	Organischer Wasserstoffgehalt der biogenen Substanz [<i>g H/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
	TOH_{KST}	Organischer Wasserstoffgehalt des Kunststoffanteils [<i>g H/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
20	TOH_{Probe}	Organischer Wasserstoffgehalt der Probe [<i>g H/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
	TH_{Probe}	Gesamter Wasserstoffgehalt der Probe (organischer und anorganischer) [<i>g H/kg TS</i>]
	TH_{Asche}	Wasserstoffgehalt der Asche (anorganisch) [<i>g H/kg Asche</i>]
25	$TOS_{Biomasse}$	Organischer Schwefelgehalt der biogenen Substanz [<i>g S/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
	TOS_{KST}	Organischer Schwefelgehalt des Kunststoffanteils [<i>g S/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
30	TOS_{Probe}	Organischer Schwefelgehalt der Probe [<i>g S/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]

² Im Fall der Vorbehandlung mit H₂O₂ beziehen sich die Gehalte an TC, TH, TO, TS und TN in der Probe auf die nach der Vorbehandlung zurückbleibende trockene Probenmassen

	TS_{Probe}	Gesamter Schwefelgehalt der Probe (organischer und anorganischer) [<i>g S/kg TS</i>]
	TS_{Asche}	Schwefelgehalt der Asche (anorganisch) [<i>g S/kg Asche</i>]
5	$TON_{Biomasse}$	Organischer Stickstoffgehalt der biogenen Substanz [<i>g N/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
	TON_{KST}	Organischer Stickstoffgehalt des Kunststoffanteils [<i>g N/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
	TON_{Probe}	Organischer Stickstoffgehalt der Probe [<i>g N/kg wasser- und aschefreie organische Substanz</i>]
10	TN_{Probe}	Gesamter Stickstoffgehalt der Probe (organischer und anorganischer) [<i>g N/kg TS</i>]
	TN_{Asche}	Stickstoffgehalt der Asche (anorganisch) [<i>g N/kg Asche</i>]
15	$m_{Additiv}$	Massenanteil des anorganischen Additivanteils [<i>g anorganische Additive/g Kunststoff inkl. anorgan. Additiven</i>]
	KST_{Gehalt}	Kunststoffgehalt (inkl. anorganischen Additiven) der Probe [<i>g Kunststoff/g trockener Probe</i> ³]

20

Abkürzungen

	^{14}C -Methode	Radiokarbonmethode
	FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
25	H_2O_2	Wasserstoffperoxid
	TS	Trockensubstanz
	Stabw	Standardabweichung

³ Die Probenmasse bezieht sich auch im Fall der Vorbehandlung mit einem Oxidationsmittel auf die ursprüngliche Probe, dh. auf die trockene Probe vor der Vorbehandlung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ermittlung der Kunststoffgehalts im Schwebstoff (abfiltrierbarer bzw. ungelöster Anteil) von Gewässer- und Abwasserproben dadurch
5 gekennzeichnet, dass die Ermittlung der Anteile durch die Bestimmung von zumindest zwei der folgenden Bilanzen erfolgt: der Massenbilanz, der Kohlenstoffbilanz, der Wasserstoffbilanz, der Sauerstoffbilanz, der Stickstoffbilanz, und der Schwefelbilanz.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der
10 Anteile durch die Bestimmung von zumindest drei Bilanzen erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der Anteile durch die Bestimmung von zumindest vier Bilanzen erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der Anteile durch die Bestimmung von fünf Bilanzen erfolgt.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der Anteile durch die Bestimmung von sechs Bilanzen erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der zu analysierende Schwebstoff auf die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff analysiert wird und dass diese Gehalte bei den jeweiligen
20 Bilanzen verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Analyse im Labor im Batch-Betrieb unter genau definierten Bedingungen stattfindet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der zu analysierende Schwebstoff, beispielsweise durch Oxidation so aufbereitet wird,
25 dass die verbleibende Biomassematrix hinsichtlich ihres Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff eng definiert ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile mittels Ausgleichsrechnung ermittelt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile mittels
30 Monte Carlo Simulation ermittelt werden.

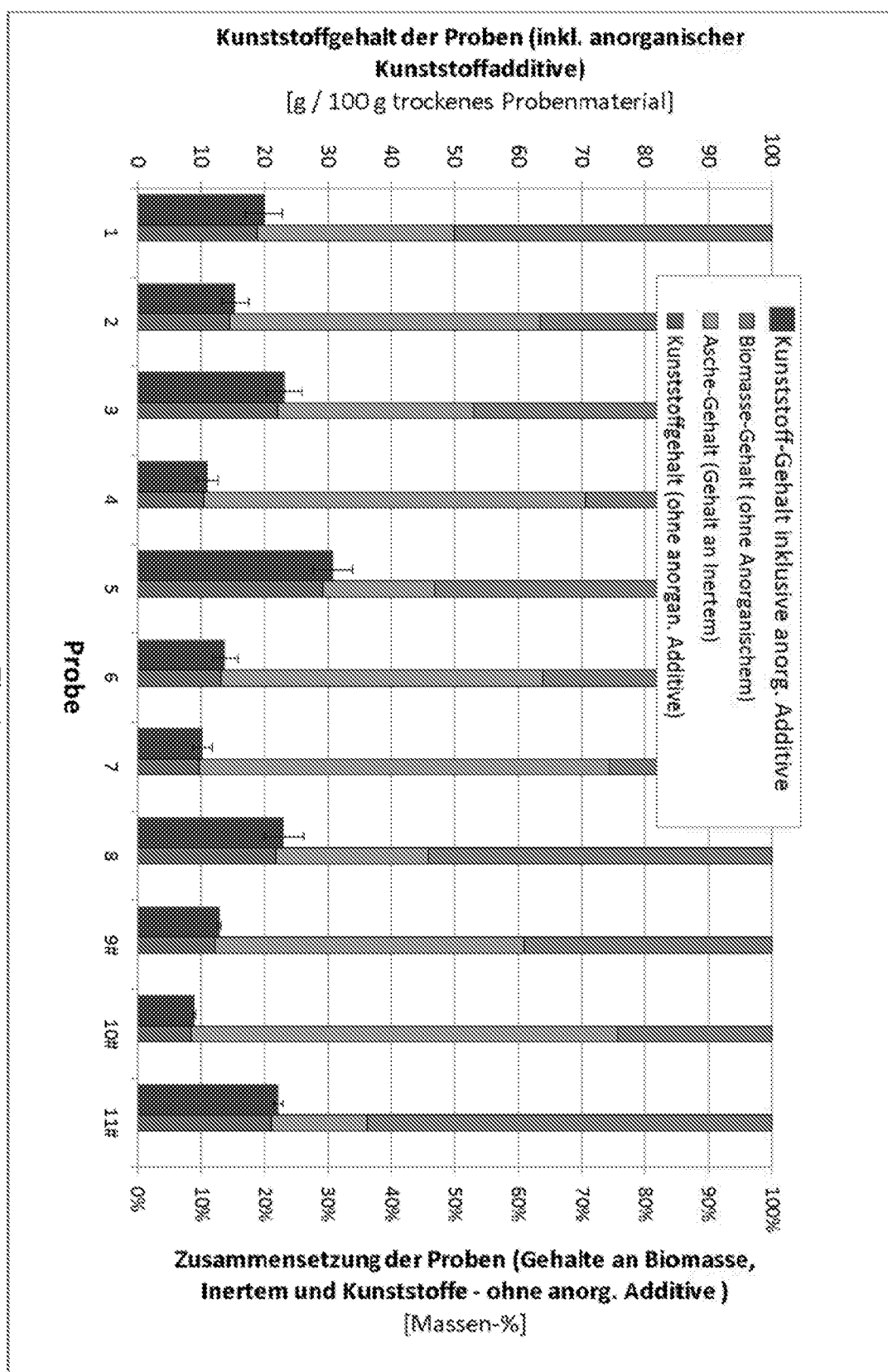


Fig. 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ermittlung der Kunststoffgehalts im Schwebstoff (abfiltrierbarer
bzw. ungelöster Anteil) von Gewässer- und Abwasserproben dadurch gekenn-
5 zeichnet, dass die Ermittlung der Anteile durch die Bestimmung der Massenbilanz
und zumindest einer der folgenden Bilanzen erfolgt: der Kohlenstoffbilanz, der
Wasserstoffbilanz, der Sauerstoffbilanz, der Stickstoffbilanz und der Schwefel-
bilanz.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der
10 Anteile durch die Bestimmung von zumindest drei Bilanzen erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der
Anteile durch die Bestimmung von zumindest vier Bilanzen erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der
Anteile durch die Bestimmung von fünf Bilanzen erfolgt.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der
Anteile durch die Bestimmung von sechs Bilanzen erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der zu
analysierende Schwebstoff auf die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff,
Schwefel und Stickstoff analysiert wird und dass diese Gehalte bei den jeweiligen
20 Bilanzen verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Analyse im Labor
im Batch-Betrieb unter genau definierten Bedingungen stattfindet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der zu
analysierende Schwebstoff, beispielsweise durch Oxidation so aufbereitet wird,
25 dass die verbleibende Biomassematrix hinsichtlich ihres Gehalts an Kohlenstoff,
Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff eng definiert ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die
Anteile mittels Ausgleichsrechnung ermittelt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile mittels
30 Monte Carlo Simulation ermittelt werden.