

# **Onderzoek naar verspreiding, effecten en risico's van microplastics in het Vlaamse oppervlaktewater**

Deelrapport 2 : Monitoring en analyse van  
bandenslijtage:

Aanpak, vergelijking van methoden en richtlijnen voor  
toekomstig onderzoek

# Onderzoek naar verspreiding, effecten en risico's van microplastics in het Vlaamse oppervlaktewater

**Opdrachtgever:** Vlaamse Milieumaatschappij

## **Partners:**

VMM

Universiteit Gent

VITO

**Dr. Maaïke Vercauteren**

**Ilias Semmouri**

**Emmanuel Van Acker**

**Emmy Pequeur**

**Leen Van Esch**

**Inge Uljee**

**Prof. Dr. ir. Jana Asselman**

**Prof. Dr. Colin Janssen**

Ghent University (UGent)

Laboratory of Environmental Toxicology and Aquatic Ecology

Environmental Toxicology Unit (GhEnToxLab)

E Colin.Janssen@UGent.be

T +32 9 264 89 19 (secretary) or +32 9 264 37 75 (direct line)

Campus Coupure, Building F, 2nd Floor

Coupure Links 653, 9000 Ghent

[www.ugent.be](http://www.ugent.be)

<http://www.ecotox.ugent.be/>



# Voorwoord

Dit deelrapport beschrijft de analyse van bandenslijtage als bron van microplastics in de omgeving. Aan de hand van vier verschillende methoden, werden de bandenpartikels en microplastics in de stalen afkomstig van de afvloeiing van de autostrade geanalyseerd en gekarakteriseerd. Op basis van de resultaten van dit eerste verkennende onderzoek, kunnen een aantal lessen getrokken worden voor toekomstig onderzoek naar bandenslijtage in Vlaanderen en de aangeraden methode. Deze studie kadert in een allesomvattende studie naar microplastic verontreiniging in Vlaanderen. Dit deelrapport is dus onlosmakelijk verbonden met het kernrapport getiteld 'Onderzoek naar verspreiding, effecten en risico's van microplastics in het Vlaamse oppervlaktewater' dat de belangrijkste resultaten van run-off analyse uitgebreid beschrijft. Dit kernrapport is terug te vinden via: [www.vmm.be/publicaties](http://www.vmm.be/publicaties).

Deze studie kwam tot stand door een nauwe samenwerking tussen de Vlaamse milieumaatschappij (VMM), Universiteit Gent (GhEnToxLab) en de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO).

# Inhoudstafel

<u>Lijst van tabellen</u>	p.5
<u>Lijst van figuren</u>	p.5
<u>Afkortingen</u>	p.6
<u>Hoofdstuk 1: Introductie</u>	p.7
<u>Hoofdstuk 2: Methode</u>	p.10
2.1 Staalname	
2.2 Analyse van de stalen	
<u>Hoofdstuk 3: Resultaten</u>	p.12
3.1 Plastic partikels (FTIR)	
3.2 Rubber partikels	
3.2.1 Massa rubber per staal	
3.2.2 Grootteverdeling van de partikels	
3.3 Zn als merker voor bandenslijtage	
3.3.1 Kalibratiecurve	
3.3.2 Berekening massa bandenpartikels in de stalen	
<u>Hoofdstuk 4: Discussie en conclusie</u>	p.17
<u>Dankwoord</u>	p.19
<u>Referenties</u>	p.20

## Lijst van tabellen

Tabel 1: Merkers voor rubber detectie via Pyrolyse-GC/MS. ....	13
--	----

## Lijst van figuren

Figuur 1: Microscopische foto van een bandenpartikel. Deze figuur toont de typische heterogene samenstelling van de partikels. De opname werd genomen door gebruik van een Scanning Elektronen Microscop (SEM) die de partikels vele malen kan vergroten zodat de structuur van de partikels geanalyseerd kan worden. ....	8
Figuur 2: Inschatting van de verdeling van geproduceerde bandenpartikels en hun uiteindelijke bestemming. Gebaseerd op de resultaten van Kaufmann et al. (2007) en Hillenbrand et al. (2005). ...	9
Figuur 3: Overzicht van de locaties waar stalen verzameld werden voor analyse van run-off transport en atmosferische depositie van bandenpartikels en ander microplastics. ....	11
Figuur 4: Grootteverdeling van bandenpartikels op basis van metingen via Scanning Elektronen Microscopie (SEM).....	14
Figuur 5: Gerapporteerde partikelgroottes in de literatuur (aanpassingen vanuit Wagner et al. (2018)). ....	15
Figuur 6: Kalibratiecurve voor ICP-MS analyse .....	16
Figuur 7: Correlatie tussen metingen gebaseerd op ICP-MS en Pyr-GC/MS.....	16

## Afkortingen

24-MoBT	2-(4-morpholiny)benzothiazole
6-PPD	(N-(1,3-dimethylbutyl)-N0-phenyl-1,4-phenylenediamine
DHA	dehydroabietic zuur
DPG	1,3-diphenylguanidine
EDX	Energy-dispersive X-ray
FTIR	Fourier-transformatie infrarood spectroscopie
ICP-MS	Inductie-gekoppelde plasma – massa spectrometrie
KOH	Kaliumhydroxide
MP	Microplastic
NCBA	N-cyclohexyl-2-benzothiazolamine
PE	Polyethyleen
PET	Polyethyleentereftalaat
PP	Polypropyleen
PS	Polystyreen
Pyr-GC/MS	Pyrolyse gekoppeld aan gaschromatografie en massa spectrometrie
SEM	Scanning Elektronen Microscopie
Zn	Zink

## Hoofdstuk 1: Introductie

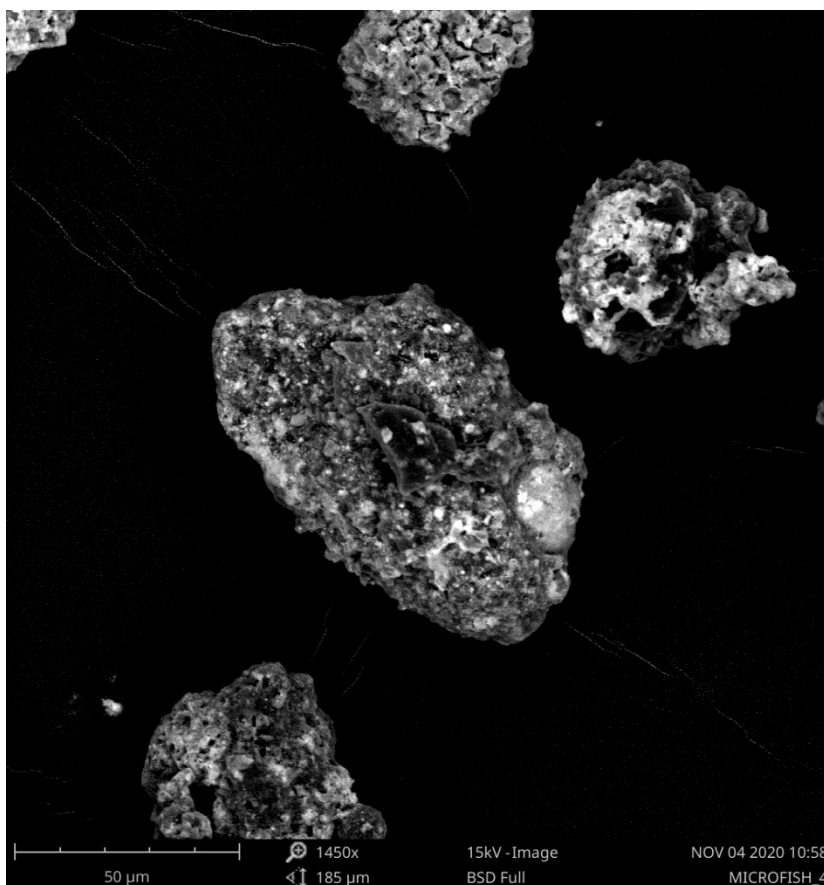
Uit recent internationaal onderzoek wordt steeds duidelijker dat micropartikels ook worden gevormd door slijtage van banden, en een belangrijke bron van microplastics (MP) vormen (Lassen et al., 2015). Microscopisch kleine partikels kunnen ontstaan door de frictie of weerstand tussen een autoband en het wegdek. De rubber-eigenschappen van deze partikels maken ze kneedbaar en door de interacties met de weg, het verkeer en andere partikels op de weg (afkomstig van het wegdek, wegmarkering, slijtage van remschijven of natuurlijk materiaal) worden heteroaggregaten gevormd. Deze zijn heel herkenbaar (Figuur 1).

Autobanden hebben een (vaak ongekende) complexe samenstelling die grotendeels afhankelijk is van de producent (Sommer et al., 2018). De belangrijkste componenten van een autoband zijn:

- Basis materiaal (40 – 50 % van de totale massa): natuurlijk of synthetisch rubber (Sommer et al., 2018; Wagner et al., 2018).
- Opvulmiddel (30-35 % van de totale massa): koolstof (C), silica (SiO<sub>2</sub>) of kalk (CaCO<sub>3</sub>)
- Weekmakers (15 % van de totale massa): olie en hars
- Vulkanisatiemiddelen (2 - 5 % van de totale massa): zwavel (S) en zinkoxide (ZnO)
- Additieven: de samenstelling hiervan is meestal onbekend en specifiek per producent.

Natuurlijk rubber is een lineair polymeer van isopreen (2-methyl-butadieen), dat voornamelijk gebruikt wordt voor high-performance banden zoals banden van vrachtwagens (Thaptong et al., 2014; Wagner et al., 2018), deze bevatten gemiddeld 80 % natuurlijk rubber in tegenstelling tot banden van personenwagens die slechts 15 % natuurlijk rubber bevatten (Camatini et al., 2001; Wagner et al., 2018). Synthetisch rubber wordt vaak gebruikt als vervanging voor natuurlijk rubber en is voornamelijk styreen-butadieen rubber (Wagner et al., 2018).

Rubber is volgens de ISO richtlijnen geen plastics (ISO, 2013; Wagner et al., 2018) maar andere wetenschappelijke bronnen beschouwen plastics als materialen gemaakt door mensen, waar rubbers dus ook onder vallen (Verschoor, 2015). In deze studie worden rubbers en bandenpartikels ook als microplastics beschouwd maar de concentratie rubber-partikels en andere microplastics (typische plastics zoals polyethyleen (PE), polypropyleen (PP), enz.) worden wel afzonderlijk gerapporteerd. We doen dit omdat de rubber-partikels bijna uitsluitend afkomstig zullen zijn van de slijtage van de autobanden, in tegenstelling tot andere plastics soorten die een meer diffuse afkomst kunnen hebben. Deze microplastics kunnen afkomstig zijn van wegmarkeringen maar ook van afval gestort langs de snelwegen of van zwerfvuil uit de stad. Bovendien worden beiden via andere methoden geanalyseerd.



*Figuur 1: Microscopische foto van een bandenpartikel. Deze figuur toont de typische heterogene samenstelling van de partikels. De opname werd genomen door gebruik van een Scanning Elektronen Microscop (SEM) die de partikels vele malen kan vergroten zodat de structuur van de partikels geanalyseerd kan worden.*

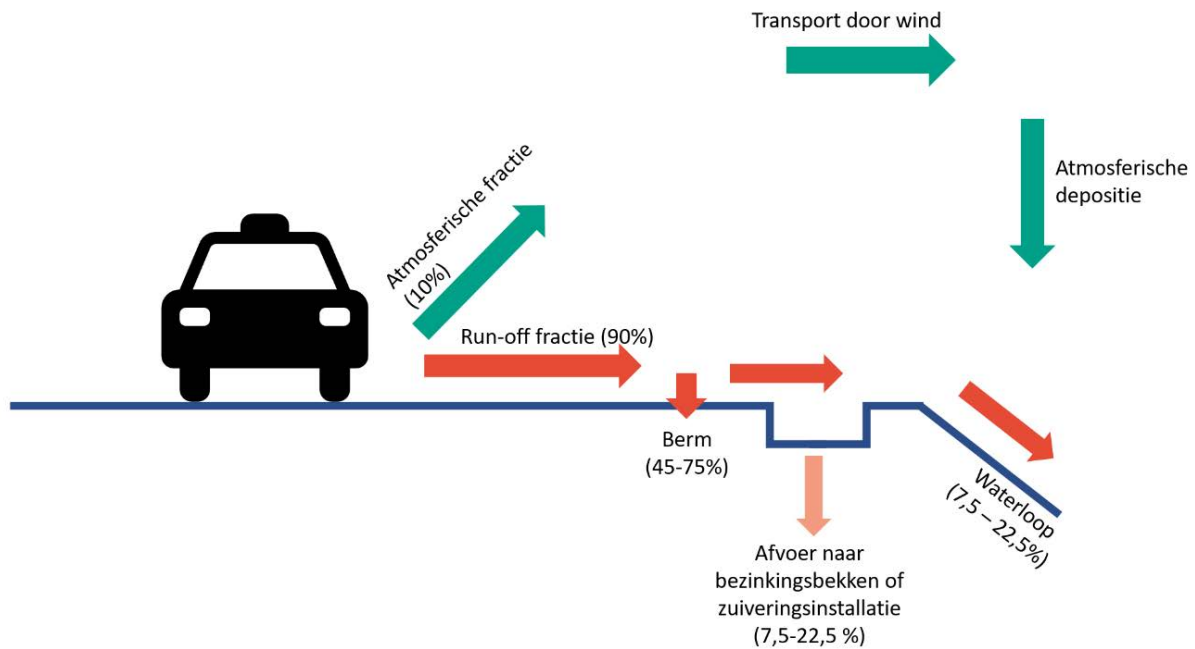
De emissie afkomstig van bandenslijtage wordt weergegeven als de hoeveelheid partikels die gegenereerd wordt per gereden voertuigkilometer (mg/km). Deze emissie kan afhankelijk zijn van de karakteristieken van de banden, eigenschappen van het voertuig, de staat van het wegdek en een aantal factoren gerelateerd aan snelheid, versnelling en rem-activiteit (Wagner et al., 2018).

Onderzoek naar de emissie van partikels veroorzaakt door bandenslijtage is complex door de beschreven interactie met de weg en andere partikels waardoor specifieke staalname- en analysemethoden noodzakelijk zijn. Verschillende staalname methoden werden reeds toegepast:

1. Partikels kunnen rechtstreeks op de weg verzameld worden door mobiele eenheden (bv. (Hussein et al., 2008; Kwak et al., 2014). *Michelin Engineering Services* ontwikkelde een apparaat dat vlak naast de band van een auto werd geïnstalleerd om partikels afkomstig van bandenslijtage onmiddellijk op te zuigen (Kreider et al., 2010).
2. Simulaties onder gecontroleerde laboratorium omstandigheden kunnen ook relevante informatie opleveren (Dahl et al., 2006; Kreider et al., 2010), hoewel deze simulaties niet altijd in staat zijn de interactie met het wegdek en andere partikels op een juiste manier na te bootsen (Kreider et al., 2010).
3. Staalname van partikels in de nabijheid van de weg of autostrade (Harrison et al., 2012; Panko et al., 2013) en/of staalname van de fractie die door natuurlijke processen afgespoeld worden van het wegdek. Hierbij moet het mogelijk verlies van rubber-partikels in rekening gebracht worden.



De bandenpartikels kunnen op verschillende locaties terecht komen in de omgeving (Figuur 2). De exacte hoeveelheid bandenpartikels die in oppervlaktewateren terecht komen, is nog niet volledig duidelijk maar er wordt geschat dat dit tussen 7,5 en 22,5% van de geproduceerde bandenpartikels is (Hillenbrand et al., 2005; Kaufmann, 2007; Wagner et al., 2018). Een ander wetenschappelijke paper berekende dat slechts 3 % van de geproduceerde bandenpartikels in het oppervlaktewater terecht zouden komen (Kole et al., 2017). De samenstelling en de staat van het wegdek kunnen een grote invloed hebben op de fractie die in de omgeving terecht komt (Kreider et al., 2010; Wagner et al., 2018), maar ook de aansluiting op een regenwaterafvoerleiding kan een verschil maken en een deel van de geproduceerde bandenpartikels opvangen.



*Figuur 2: Inschatting van de verdeling van geproduceerde bandenpartikels en hun uiteindelijke bestemming. Gebaseerd op de resultaten van Kaufmann et al. (2007) en Hillenbrand et al. (2005).*

Om de bandenslijtage in te schatten of de fractie bandenpartikels in stalen te bepalen kunnen twee methoden gevolgd worden:

1. Aangezien rubber de voornaamste component is van autobanden, lijkt het vanzelfsprekend om de hoeveelheid rubber te bepalen en dit te linken aan bandenslijtage. Desalniettemin, is rubber een polymeer met een hoog moleculair gewicht wat chemische analyse zoals via Fourier-transformatie infrarood (FTIR) spectroscopie moeilijk maakt (Wagner et al., 2018). Bovendien zal de heterogene samenstelling van een bandenpartikel gecombineerd met de gevormde heteroaggregaten (combinatie met partikels van het wegdek, remmen, omgeving) de gebruikelijke FTIR-analyse verder bemoeilijken. Het rubbergehalte kan wel bepaald worden door destructieve methoden zoals Pyrolyse gekoppeld aan gaschromatografie en massa spectrometrie (Pyr-GC/MS). Hierbij wordt het staal door verhitting bij hoge temperaturen (700°C) afgebroken in afzonderlijke componenten die gescheiden worden door gas chromatografie (helium gas) op basis van hun massa/ladingsverhoudingen die daarna gekarakteriseerd kunnen worden door middel van massa spectrometrie (Unice et al., 2012; Wagner et al., 2018). Stoffen die karakteristiek zijn voor rubber van autobanden zijn bijvoorbeeld styreen en butadien, kenmerkend voor SBR en isopreen kenmerkend voor natuurlijk rubber (Cadle and Williams, 1980; Lee et al., 1989; Saito, 1989; Unice

et al., 2012). Deze methode levert een massa concentratie op, over het aantal deeltjes (deeltjesconcentratie), hun vorm en grootte kunnen we op basis van deze analyse geen uitspraak doen.

2. Een alternatieve strategie kan zijn om de hoeveelheid rubber (oftewel bandenpartikels) te analyseren aan de hand van additieven die als merkers voor banden kunnen dienen. Ideale merkers zijn aanwezig in de banden, zijn onafhankelijk van de producent, zijn stabiel (ook in de omgeving) en zijn niet in andere verkeers-gerelateerde of omgevings-gerelateerde partikels terug te vinden (Wagner et al., 2018). Een aantal voorbeelden van mogelijke merkers zijn Zink (Zn), zwavelverbindingen (S; gereduceerde organische zwavelverbindingen). Verder werden ook benzothiazoles, zoals 2-(4-morpholinyl)benzothiazole (24-MoBT) en N-cyclohexyl-2-benzothiazolamine (NCBA), voorgesteld als merkers voor bandenslijtage (Kumata et al., 2002).

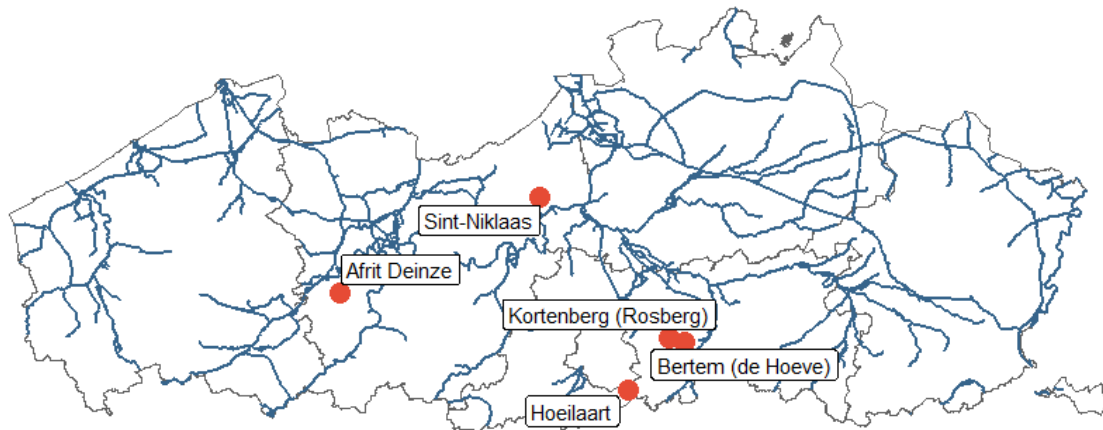
In dit onderzoek werden beide pistes onderzocht. Enerzijds werden de rubberpartikels rechtstreeks geanalyseerd met behulp van Pyr-GC/MS. Op basis hiervan kon een inschatting gemaakt worden voor de bruto en netto emissie van bandenslijtage naar de omgeving. De gevonden bandenpartikels werden bovendien geanalyseerd via Scanning Elektronen Microscopie met gekoppelde elementenanalyse (SEM - EDX) om de eigenschappen van deze bandenpartikels (vorm, grootte en samenstelling) te bestuderen. Verder werden de stalen gebruikt voor het karakteriseren van het Zn gehalte om de bruikbaarheid van Zn als merker voor rubber te onderzoeken. Indien dit het geval is zou het Zn gehalte in toekomstig onderzoek gebruikt kunnen worden als merker voor analyse van het aantal bandenpartikels aanwezig in een staal.

## Hoofdstuk 2: Methode

### 2.1 Staalname

Om de emissie van bandenpartikels op Vlaamse snelwegen in te schatten, werden op 5 locaties in Vlaanderen stalen verzameld naast de autosnelweg (Figuur 3). Er werd ook van de gelegenheid gebruik gemaakt om een inschatting te maken van de atmosferische depositie van rubber-partikels en de typische microplastics naast de snelwegen. Hiervoor werden op dezelfde staalname locaties depositiemetingen uitgevoerd (meer informatie over staalname voor *run-off* en atmosferische depositie is terug te vinden in Deelrapport 1 ([www.vmm.be/publicaties](http://www.vmm.be/publicaties))). De resultaten van de atmosferische depositie worden in dit deelrapport niet verder besproken, meer informatie hierover is te vinden in het Kernrapport (te vinden via [www.vmm.be/publicaties](http://www.vmm.be/publicaties)).

Aangezien de duur van de staalname verschillend was per campagne, wordt telkens een gewogen gemiddelde gerapporteerd met een correctie voor de duur van de staalname.



Figuur 3: Overzicht van de locaties waar stalen verzameld werden voor analyse van run-off transport en atmosferische depositie van bandenpartikels en ander microplastics.

Vanwege de heterogene samenstelling van een bandenpartikel bestond het plan van aanpak voor het analyseren van deze stalen uit een combinatie van vier analytische methoden:

1. FTIR-analyse voor de analyse van de 'typische' plastics (PE, PP, polystyreen (PS), polyethyleentereftalaat (PET),...) in deze stalen
2. Pyrolyse Gas Chromatografie (GC/MS) werd ingezet om de massa van styreen-butadien rubber, butadien rubber en isopreen rubber te kwantificeren. Dit kunnen we terugkoppelen aan de massa bandenpartikels in een staal.
3. Een analyse op basis van Scanning Elektronenmicroscopie (SEM) werd uitgevoerd om een grootteverdeling op te stellen van de gevonden bandenpartikels.
4. Inductief gekoppelde plasmamassaspectrometer (ICP-MS) werd toegepast voor de kwantificatie (massa) van Zn.

## 2.2 Analyse van de stalen

Aan elk staal ( $\pm 10$  L) werd steeds 50 g kaliumhydroxide (KOH, AnalaR NORMAPUR, VWR) toegevoegd voor vertering van het aanwezige organisch materiaal (gebaseerd op Thiele et al., 2019). De stalen met toegevoegd KOH werden op een verwarmplaat (PZ44, Gestigheid Harry) van 60°C geplaatst gedurende 48 uur. Na digestie werd het bovenstaande water gefiltreerd over een cellulose nitraat filter (poriegrootte: 8,0  $\mu\text{m}$ , Whatman AE99) en verder behandeld alsof het om een oppervlaktewaterstaal zou gaan en tot slot geanalyseerd door het FTIR-toestel om het aantal microplastics in kaart te brengen. Het bezinksel (de bezonken rubberpartikels) werd vervolgens gedroogd in een oven (VENTI-Line 112 Prime, VWR) op 60°C tot stabiel gewicht gedurende ongeveer 72u.

Uit de resulterende droge stof, werd vervolgens een deelstaal verzameld (5 mg) om rubber partikels te identificeren en kwantificeren via de **Pyr-GC/MS-methode**. De Pyr-GC/MS (RIC BV, Kortrijk) was uitgerust met de pyrolyzer Thermal Desorption Unit (TDU-P, Gerstel) voor pyrolyse van de stalen (700 °C, 30 s). Een auto-shot sampler AS-1020E werd aan de pyrolyzer bevestigd en gekoppeld aan een Agilent 7890 gaschromatograaf gecombineerd met een Agilent MSD 5977 massaspectrometer. De split/splitless injector werd bedreven bij 250 °C met een split ratio van 1:50. De pyrolysatens werden gescheiden op een 30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  1  $\mu\text{m}$  HP-1MS-kolom (Agilent). De helium draaggasstroom werd ingesteld op een constante flow van 1,5 ml per minuut. De gaschromatograaf (GC) oven werd geprogrammeerd van 40 °C (5 min hold) tot 300 °C (1 min hold) met een toename van de temperatuur van 10°C per minuut. De transferleiding die de GC met de MS verbond, werd op 280 °C gehouden, en de MS opereerde in de range 29 tot 350 amu. De MS-ionen bron (elektronenionisatie, 70 eV) werd

verwarmd tot 230 °C. Gebaseerd op vier verschillende referentiestalen werd een eerste test uitgevoerd, op basis van 18 gedetecteerde merkers kon de concentratie rubber in de stalen ingeschat worden. Op basis van het pyrogram<sup>1</sup> kan geen onderscheid gemaakt worden tussen natuurlijk rubber en synthetisch rubber en dus is geen onderscheid tussen banden afkomstig van personenwagens en vrachtwagens mogelijk.

De kenmerkende vorm van bandenpartikels, bestaand uit heteroaggregaten, laat een visuele identificatie via **SEM** toe. Op basis van verzamelde beelden (min. 30 per staal) werd een preliminaire grootteverdeling van de bandenpartikels opgesteld. Verder werd van een selectie van vijf partikels per staal een bijkomende elementanalyse uitgevoerd op basis van Energy Dispersed X-ray analyse (EDX), de resultaten hiervan worden niet verder besproken.

Voor de zinkconcentratie bepaling werden de deelstalen ( $\pm 5$  g) eerst aangezuurd met 1 ml 12 mol/L HCl (Merck, analytical grade) en 2 ml 14 mol/L HNO<sub>3</sub> (Merck, analytical grade) en bewaard in polypropyleen buizen bij 4 °C voor analyse. Na digestie van 24 uur werden de stalen vervolgens 1/10 verdund en de zinkconcentratie werd vervolgens meteen gemeten met een hoge resolutie **ICP-MS** (iCAP; Thermofisher Scientific) volgens standaard instrumentinstellingen. Er werd een kalibratiecurve opgesteld aan de hand van vier verschillende referentiestalen.

## **Hoofdstuk 3: Resultaten**

### **3.1 Plastic partikels (FTIR)**

Microplastics werden teruggevonden in elke locatie, hoewel niet per se elk *run-off* staal microplastics bevatte (44 % van de stalen met microplastics). Gemiddeld werden  $0,91 \pm 2,83$  MP partikels per L per dag teruggevonden, met een maximale concentratie van 11,73 partikels per L per dag. Dit komt neer op een massa van  $0,48 \pm 1,35$  mg per L per dag, met een maximale concentratie van 3,82 mg per L per dag. In de *run-off* stalen werd enkel PP (81 %) en PE (19 %) gevonden. De grootteverdeling vertoont het typische patroon waarbij kleinere partikels meer aanwezig zijn dan de grotere. Meer informatie over deze analyse en de resultaten kan teruggevonden worden in het Kernrapport (te vinden via [www.vmm.be/publicaties](http://www.vmm.be/publicaties)).

### **3.2 Rubber partikels**

#### **3.2.1 Massa rubber per staal**

Op basis van de geanalyseerde referentiestalen kan rubber duidelijk geïdentificeerd worden op basis van de geselecteerde Pyr-GC/MS-methode. In deze stalen werden dezelfde merkers als reeds gerapporteerd teruggevonden die wijzen op de aanwezigheid van rubber (Tabel 1), en deze komen goed overeen met de typische styreen-butadieen profielen (Cadle and Williams, 1980; Lee et al., 1989; Saito, 1989; Unice et al., 2012). De aanwezigheid van isopreen, limoneen (=dipentaan) en een aantal sesquiterpenen wijst op de aanwezigheid van natuurlijk rubber. Op basis van het pyrogram is geen onderscheid mogelijk tussen de verschillende referentiestalen en kunnen we dus geen onderscheid maken tussen bandenpartikels afkomstig van personenwagens (winter/zomer/4-seizoenen) en deze afkomstig van vrachtwagens.

---

<sup>1</sup> Een pyrogram is het eindresultaat van de pyrolyse-GC/MS analyse. Deze data omvat een massaspectrum die de chemische structuur van elke molecule weergeeft. Dit spectrum kan vergeleken worden met een bibliotheek om de moleculen te identificeren.

Tabel 1: Merkers voor rubber detectie via Pyrolyse-GC/MS.

RT (min)	Name
2,341	propene
2,55	butadiene (1,3-)
3,028	isoprene
3,153	2-pentene
3,291	cyclopentadiene (1,3-)
4,305	3-methyl-2-pentene
4,907	5-methyl-1,3-cyclopentadiene
4,999	1-methyl-1,3-cyclopentadiene
5,318	benzene
5,613	1,4-cyclohexadiene
8,026	toluene
9,738	4-vinylcyclohexene
10,23	ethylbenzene
10,423	m/p xylene
10,805	styrene
10,905	oxylene
12,620	methylstyrene (alpha-)
13,676	limonene
13,764	indene
15,575	2-methyl indene

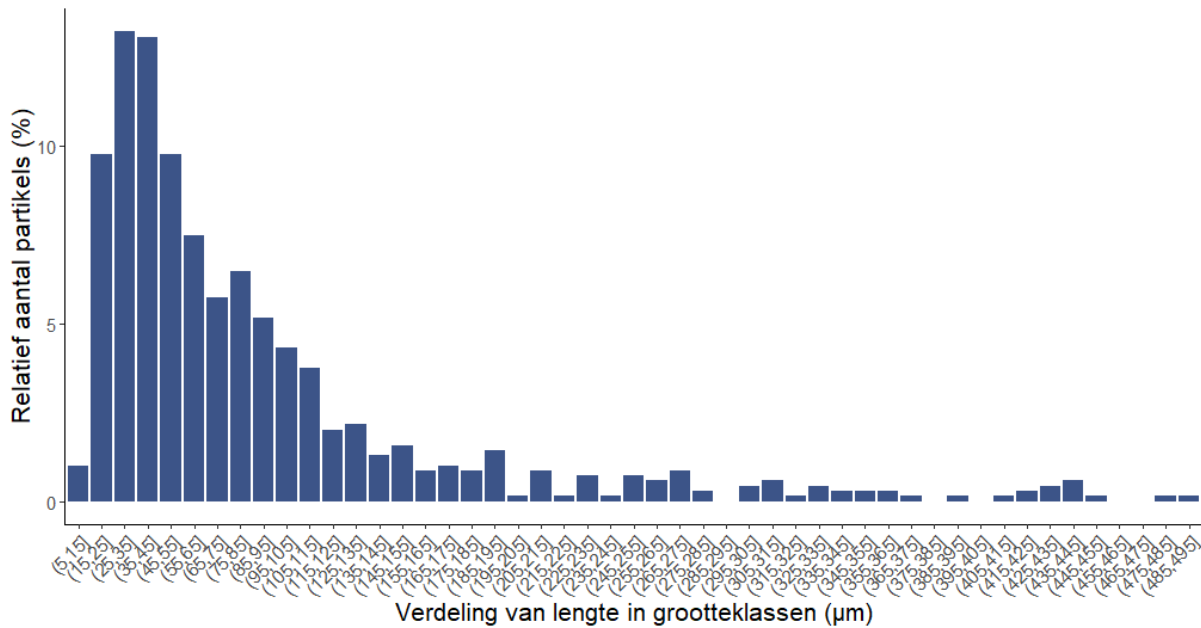
De stalen afkomstig van locatie Deinze en één van de stalen van Sint-Niklaas, werden niet geanalyseerd via Pyr-GC/MS, hier kan dus geen uitspraak gedaan worden over de concentratie rubber partikels. In alle andere stalen die geanalyseerd werden, werd rubber gevonden met gemeten massaconcentraties tussen 0,02 en 9,20 mg per L per dag en een gemiddelde concentratie van  $1,85 \pm 2,52$  mg per L *run-off* per dag. De afgeleide emissie-factor, berekend op basis van de *run-off* stalen, geeft een emissie van  $10,82 \pm 6,98$  mg rubber per gereden voertuigkilometer. Meer informatie over deze analyse en de resultaten kan teruggevonden worden in het Kernrapport (te vinden via [www.vmm.be/publicaties](http://www.vmm.be/publicaties)).

### 3.2.2 Grootteverdeling van de partikels

Partikels kleiner dan 5  $\mu\text{m}$  werden niet meegenomen in de analyse omdat hierbij onvoldoende duidelijke foto's bekomen konden worden en hierdoor onzekerheid bestaat rond de oorsprong.

In reeds gepubliceerde onderzoeken spreekt men vaak over bandenpartikels met een typische langgerekte, cilindrische vorm (Kreider et al., 2010; Sommer et al., 2018; Wang et al., 2017). Bij de partikels geanalyseerd in dit rapport werden eerder sferische heteroaggregaten waargenomen. De gerapporteerde langgerekte vorm werd wel voornamelijk bij de fijnere partikels beschreven, de vorm van een bandenpartikel zou dus afhankelijk kunnen zijn van de grootteklasse waartoe het behoort.

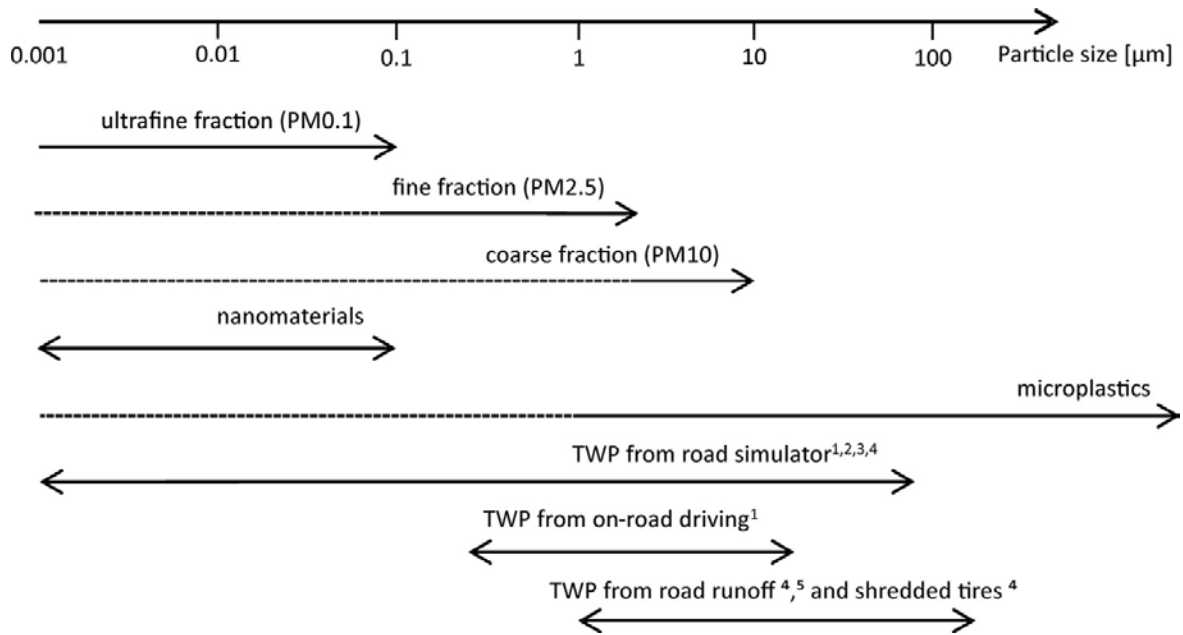
De partikels afkomstig van bandenslijtage zijn gemiddeld  $92,69 \pm 97,30 \mu\text{m}$  en variëren tussen  $8,75 \mu\text{m}$  en  $769,20 \mu\text{m}$ . Partikels tussen 25 en  $45 \mu\text{m}$  komen het vaakst voor in de stalen (Figuur 4). Partikels kleiner dan  $25 \mu\text{m}$  zijn minder frequent aanwezig maar dit kan ook gerelateerd zijn aan de gebruikte methode (moeilijker scherp te stellen).



Figuur 4: Grootteverdeling van bandenpartikels op basis van metingen via Scanning Elektronen Microscopie (SEM)

In de literatuur zien we een onderscheid tussen de ultrafijne ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ), fijne ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) en ruwe ( $< 10 \mu\text{m}$ ) fractie (Figuur 5). De bandenpartikels die gevonden werden in de run-off zijn vaak tussen 1 en  $100 \mu\text{m}$  (Figuur 4), vergelijkbaar met de resultaten van de literatuur. Kreider en collega's (2010), simuleerden de productie van partikels via bandenslijtage en vond partikels tussen 5 en  $200 \mu\text{m}$  met een maximale abundantie tussen 70 en  $80 \mu\text{m}$  (Kreider et al., 2010). Smolders en Degreyse (2002) vonden gelijkaardige grootteverdelingen. Veel onderzoek werd uitgevoerd naar bandenpartikels aanwezig in de lucht, waar eerder partikels kleiner dan  $0,1 \mu\text{m}$  verwacht worden, die dus niet via de methode gebruikt in deze studie waargenomen kunnen worden.

Er kan een discrepantie bestaan tussen verschillende onderzoeken op basis van verschillende onderzoeksmethoden (simulatie, run-off, ...) maar ook op basis van de gebruikte analytische methode (Kreider et al., 2010; Wagner et al., 2018). Dit maakt een vergelijking tussen verschillende studies opnieuw heel moeilijk.



Figuur 5: Gerapporteerde partikelgroottes in de literatuur (aanpassingen vanuit Wagner et al. (2018)).

### 3.3 Zn als merker voor bandenslijtage

De evaluatie van zink (Zn) als merker voor bandenslijtage werd geanalyseerd door

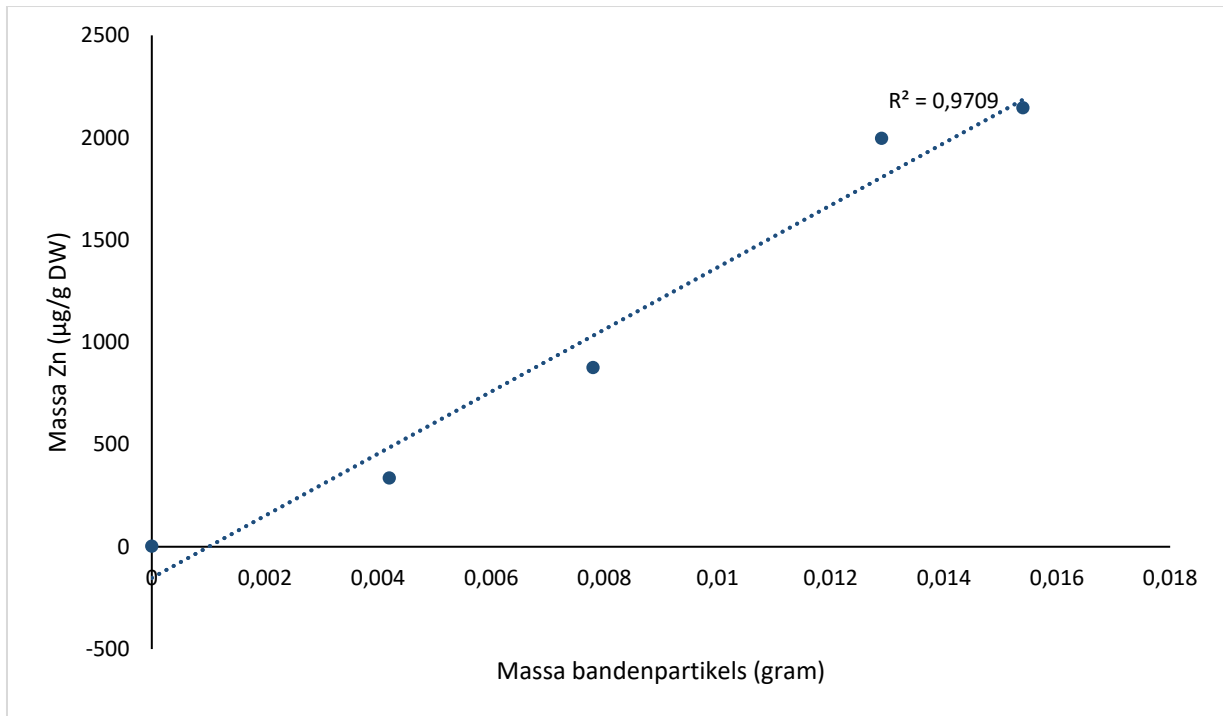
1. Het opstellen van een kalibratiecurve (i.e. hoeveel g Zn vinden we terug in een gekende hoeveelheid bandenpartikels)
2. Controle van de betrouwbaarheid van de meting

#### 3.3.1 Kalibratiecurve

Op basis van een mix van vier referentiebanden (gelijke verdeling) werd een kalibratiecurve opgesteld waarbij het Zn gehalte bepaald werd via ICP-MS met verschillende hoeveelheden bandenpartikels (Figuur 6). De gemeten Zn concentratie ( $\mu\text{g/g DW}$ ) en de hoeveelheid bandenpartikels (g) vertoonden een goede correlatie ( $R^2 = 0,9709$ ), waardoor we op basis van de gemeten Zn concentratie in de stalen, een berekening kunnen maken van de hoeveelheid bandenpartikels die op basis van het Zn gehalte aanwezig zouden kunnen zijn volgens de formule:

$$y = 151805 x - 152,38$$

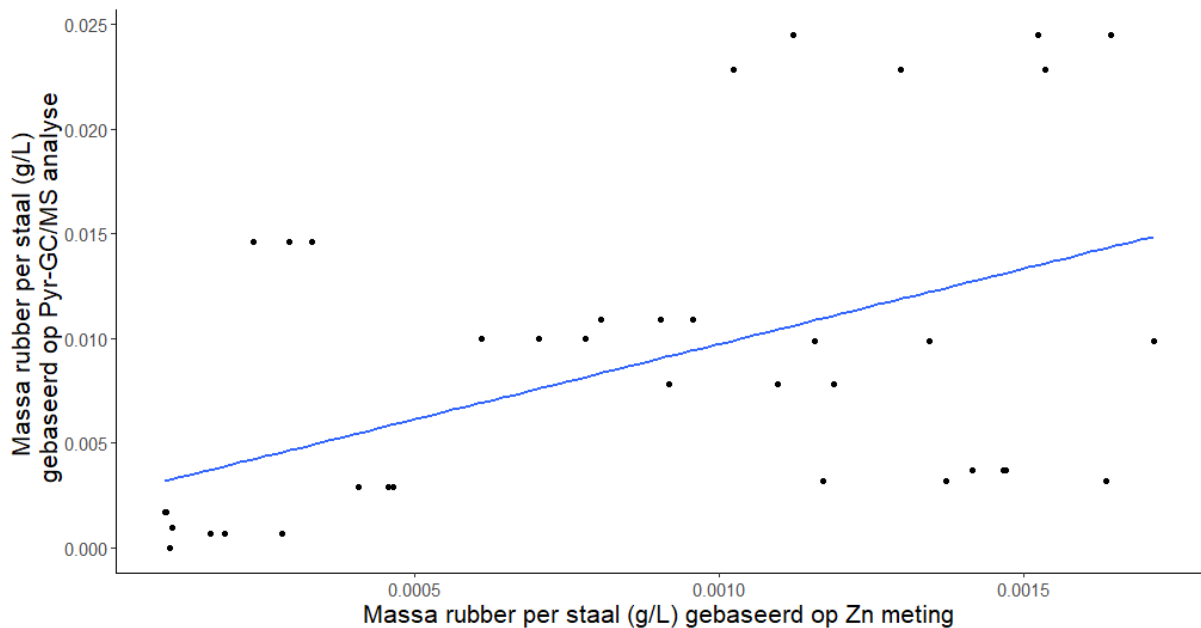
Waarbij  $y$  de massa Zn is per gram drooggewicht en  $x$  de massa bandenpartikels.



Figuur 6: Kalibratiecurve voor ICP-MS-analyse

### 3.3.2 Berekening massa bandenpartikels in de stalen

Wanneer we deze berekening maken en vergelijken met de geschatte massa bandenpartikels op basis van Pyr-GC/MS en Zn bepaling via ICP-MS, vertonen deze een zwakke maar significante, positieve correlatie ( $cor= 0,61$ ;  $p < 0,0001$ ) (Figuur 7).



Figuur 7: Correlatie tussen metingen gebaseerd op ICP-MS en Pyr-GC/MS



Gebaseerd op deze resultaten kunnen we een onvoldoende sterke correlatie waarnemen tussen beide metingen waardoor Zn een minder nauwkeurige merker voor bandenpartikels blijkt. Andere verkeersgerelateerde bronnen van Zn in de omgeving (zoals wegmarkeringen) kunnen voor een zwakkere correlatie zorgen omdat ze de specificiteit van Zn als maatstaf voor bandenpartikels (rubber) kunnen beïnvloeden (Councell et al., 2004). Bovendien werden in banden van personenwagens minder Zn gevonden dan in banden van trucks (Smolders and Degryse, 2002). Door een verschil in de verhouding tussen beide voertuigtypes kan de correlatie ook afzakken.






Verder onderzoek kan uitwijzen of andere merkers zoals 1,3-diphenylguanidine (DPG), N-(1,3-dimethylbutyl)-NO-phenyl-1,4-phenylenediamine (6-PPD) of dehydroabiëtic zuur (DHA) meer geschikt kunnen zijn voor de kwantificatie van bandenpartikels in omgevingsstalen (Wagner et al., 2018).

## **Hoofdstuk 4: Discussie en conclusie**

Op basis van de uitgevoerde analyses, lijkt Pyr-GC/MS een goede methode om de hoeveelheid bandenpartikels in een run-off staal te bestuderen. Desalniettemin, zal de detectielimiet waarschijnlijk beperkingen opleggen wanneer verder onderzoek uitgevoerd zal worden, zoals beschreven in de literatuur (Wagner et al., 2018). Door het gebruik van een interne standaard kan deze beperking (gedeeltelijk) verholpen worden (Unice et al., 2012). Meer onderzoek is noodzakelijk om lagere concentraties bandenpartikels met voldoende zekerheid te kunnen kwantificeren. Deze methode kan enkel concentratie op basis van massa berekenen, om meer informatie te verzamelen over het type van partikels en hun grootte kan SEM-analyse een nuttige aanvulling leveren. De combinatie van beide methoden werd ook reeds in andere wetenschappelijke publicaties beschreven (Sommer et al., 2018)

De merker Zn, lijkt onvoldoende de bevindingen van de Pyr-GC/MS te bevestigen, waardoor de geschiktheid als merker in vraag gesteld kan worden. Een andere mogelijke merker is 6-PPD, maar meer onderzoek is noodzakelijk om de bruikbaarheid van deze en andere merkers te bevestigen.

Op dit moment heersen nog veel vragen rond bandenslijtage, de effecten en de risico's. Toekomstig onderzoek zou volgende kennisleemten kunnen aanpakken:

-  Methoden voor kwantificatie van bandenpartikels moeten verder ontwikkeld worden, ofwel op basis van verfijning van de bestaande methoden voor kwantificatie van rubber ofwel door het zoeken naar een relevante merker. Enkel op deze manier kan een relevante inschatting gemaakt worden van de concentraties in het milieu en de bruto en netto emissies.
-  De route van bandenpartikels tot in het milieu moet verder gekarakteriseerd en/of verfijnd worden, waarbij de proportie van de geproduceerde bandenpartikels die in het milieu terecht komen bepaald wordt, alsook welke ingrepen dit aantal zou kunnen doen dalen (Wagner et al., 2018).
-  Het gedrag van rubberpartikels in de waterlopen. Door hun hogere dichtheid zouden rubberpartikels sneller kunnen bezinken en eerder in hoge concentraties in het sediment voorkomen. Hierdoor kunnen lokaal risicozones ontstaan. Maar dit kan ook mogelijkheden bieden voor mitigerende maatregelen zoals bezinkingsbekkens (Vollertsen et al., 2007).
-  Op basis van extra staalname campagnes, kan het effect van de afstand tot de bron bestudeerd worden. Hierdoor zou toekomstig onderzoek een beter beeld kunnen schetsen van de netto-emissie naar de waterlopen en de fractie die op het wegdek, in de riolering, in de lucht en in de run-off terecht zal komen. Deze informatie kan ook inzichten geven over mogelijke mitigerende maatregelen. Verder kan ook de invloed van de omgeving verder bestudeerd worden.
-  Efficiëntie van bezinkingsbekkens en andere passieve zuiveringsmethoden moet onderzocht worden om de zuivering van het water afkomstig van afvloeiing van het wegdek te optimaliseren en de emissie naar het milieu te verminderen.

- ♻️ Meer experimentele data is nodig om de effecten en risico's van bandenpartikels in te kunnen schatten. Hierbij moeten relevante bandenpartikels gebruikt worden, aangezien de bandenpartikels geproduceerd in een labo niet overeen lijken te komen (op basis van vorm en samenstelling) met deze gevonden in de natuur (Wagner et al., 2018).
- ♻️ De productie van microplastics in andere verkeers-gerelateerde bronnen zoals remmen en wegmarkeringen moet verder onderzocht worden om op die manier een totale inschatting van de microplastic emissie te bekomen

De bezorgdheid rond de vervuiling via bandenslijtage stijgt, een algemene onderzoeksinspanning zal noodzakelijk zijn om de tot nu toe onbekende maar belangrijke vragen te kunnen beantwoorden. Deze informatie is noodzakelijk om een relevante inschatting te kunnen maken van de huidige concentraties, de effecten en de risico's gerelateerd aan bandenpartikels in het aquatische milieu (Wagner et al., 2018).

## Dankwoord

Dit project is het resultaat van een samenwerking tussen meerdere partners. Een dankwoord is dan ook op zijn plaats voor alle mensen die ons geholpen hebben om tot dit resultaat te komen.

We willen de Vlaamse overheid bedanken voor de financiële ondersteuning vanuit Technisch Wetenschappelijk Onderzoek Leefmilieu (TWOL).

Eerst en vooral willen we de medewerkers van VMM bedanken voor hun zorgvuldig werk in het voorbereiden van dit project en het verzamelen van kwaliteitsvolle stalen voor dit project: Steven Vanderwaeren, Joost Mertens, Evelien Van de Vyver, Sandra De Smedt, Maarten De Jonge, Marc Gielen, Laurens Vervoort, Ann De Meester, Wynton Reunes, Jurgen Dewolf, Alexander Desmet, Kurt Peelaers, Elien Vandenbroeck, Anneke Dezwarte, Raf Elst, Patrick De Boeck, Pieter Janssens, Gunter Vandenbroeck, Iris Mahieu, Dorine Quicke, Joost Lux, Tim Mertens, Kris Van der Auwera, Rutger Demuyndck, Geert Meganck, Leo De Kempeneer, Jan De Pril, Liesbet Poppe, Dorien Goossens en Deni Winarni.

Daarnaast bedanken we ook alle medewerkers van VMM uit de stuurgroep en lectoren voor hun adviezen: Marc Gielen, Ann De Meester, Greet Vos, Wim Gabriels, Jurgen Meirlaen, Ingrid Temmerman, Sofie Cattoir, Martin Verdievel (projectleider) en Rudy Cautaerts (afdelingshoofd Rapportering Water).

Bedankt aan alle contactpersonen en verantwoordelijken op de RWZI's, KWZI's en WPC die ons de mogelijkheid gaven om de staalnames te laten doorgaan. Bedankt aan Ann de Swaef en Koen de Becker van Aquafin voor het voorzien van de metadata van de RWZI's. We willen graag Mattias Bossaer en Gert Everaert van het Vlaams Instituut voor de Zee (VLIZ) bedanken voor hun advies rond het gebruik van het FTIR toestel en toegang tot de SEM voor de analyse van de bandenpartikels. Bedankt aan Thermo Fisher voor de ondersteuning bij de installatie en gebruik van het FTIR toestel. Bedankt aan het *Research Institute for Chromatography* (RIC) in Kortrijk voor de analyse van de *run-off* stalen met de Pyr-GC/MS techniek. Bedankt aan VITO en alle betrokken medewerkers voor hun waardevol werk met het WEISS model.

Bedankt, Nancy De Saeyer (UGent), voor het helpen uitwerken van de staalname protocollen en de praktische ondersteuning. De stalen werden vakkundig verwerkt door Emmy Pequeur, Jolien Depecker en Zehlia Zaman, en met de technische ondersteuning van Mark Van der Borgh (UGent). Ook danken wij hier Thomas Osier en Thomas Blondeel. Bedankt voor jullie inspanningen. Tot slot willen we Marianne Van den Hove (UGent), Eveline D'hoossche (VMM) en Gudrun Goeman (VMM) bedanken voor de administratieve en logistieke ondersteuning.

## Referenties

Cadle, S.H., Williams, R.L., 1980. ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF TIRE-WEAR PARTICLES. *Rubber Chemistry and Technology* 53.

Camatini, M., Crosta, G.F., Dolukhanyan, T., Sung, C., Giuliani, G., Corbetta, G.M., Cencetti, S., Regazzoni, C., 2001. Microcharacterization and identification of tire debris in heterogeneous laboratory and environmental specimens. *Materials Characterization* 46, 271–283.  
[https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(00\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(00)00098-X)

Cuncell, T., Duckenfield, K., Landa, E., Callender, E., 2004. Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment | *Environmental Science & Technology* [WWW Document]. URL  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es034631f> (accessed 4.27.21).

Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G., Gustafsson, M., 2006. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement–tire interface. *Atmospheric Environment* 40, 1314–1323.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.029>

Harrison, R.M., Jones, A.M., Gietl, J., Yin, J., Green, D.C., 2012. Estimation of the Contributions of Brake Dust, Tire Wear, and Resuspension to Nonexhaust Traffic Particles Derived from Atmospheric Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6523–6529. <https://doi.org/10.1021/es300894r>

Hillenbrand, T., Toussaint, D., Boehm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A., Hoffmann, M., 2005. Discharges of copper, zinc and lead to water and soil. Analysis of the emission pathways and possible emission reduction measures; Eintraege von Kuper, Zink und Blei in Gewaesser und Boeden. Analyse der Emissionspfade und moeglicher Emissionsminderungsmaßnahmen.

Hussein, T., Johansson, C., Karlsson, H., Hansson, H.-C., 2008. Factors affecting non-tailpipe aerosol particle emissions from paved roads: On-road measurements in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment* 42, 688–702. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.064>

ISO, 2013. ISO 472:2013(en), *Plastics — Vocabulary* [WWW Document]. URL  
<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:472:ed-4:v1:en> (accessed 3.25.21).

Kaufmann, P., 2007. *Strassenabwasser Filterschacht*.

Kole, P.J., Löhr, A.J., Van Belleghem, F.G.A.J., Ragas, A.M.J., 2017. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *Int J Environ Res Public Health* 14.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>

Kreider, M.L., Panko, J.M., McAtee, B.L., Sweet, L.I., Finley, B.L., 2010. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Science of The Total Environment* 408, 652–659.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.016>

Kumata, H., Yamada, J., Masuda, K., Takada, H., Sato, Y., Sakural, T., Fujiwara, K., 2002. Benzothiazolamines as tire-derived molecular markers: sorptive behavior in street runoff and application to source apportioning. *Environ Sci Technol* 36, 702–708.  
<https://doi.org/10.1021/es0155229>

- Kwak, J., Lee, Sunyoup, Lee, Seokhwan, 2014. On-road and laboratory investigations on non-exhaust ultrafine particles from the interaction between the tire and road pavement under braking conditions. *Atmospheric Environment* 97, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.014>
- Lassen, C., Hansen, S.F., Magnusson, K., Noren, F., Bloch Hartmann, N.I., Jensen, P.R., Nielsen, T.G., Brinch, A., 2015. Microplastics, occurrence, effects and source of release to the environment in Denmark.
- Lee, Y.-K., Kim, M.G., Whang, K.-J., 1989. Simultaneous determination of natural and styrene-butadiene rubber tire tread particles in atmospheric dusts by pyrolysis-gas chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, 49–55. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(89\)80035-X](https://doi.org/10.1016/0165-2370(89)80035-X)
- Panko, J.M., Chu, J., Kreider, M.L., Unice, K.M., 2013. Measurement of airborne concentrations of tire and road wear particles in urban and rural areas of France, Japan, and the United States. *Atmospheric Environment* 72, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.040>
- Saito, T., 1989. Determination of styrene-butadiene and isoprene tire tread rubbers in piled particulate matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 15, 227–235. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(89\)85036-3](https://doi.org/10.1016/0165-2370(89)85036-3)
- Smolders, E., Degryse, F., 2002. Fate and Effect of Zinc from Tire Debris in Soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3706–3710. <https://doi.org/10.1021/es025567p>
- Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S., Maschowski, C., Gieré, R., 2018. Tire Abrasion as a Major Source of Microplastics in the Environment. *Aerosol and Air Quality Research* 18. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0099>
- Thaptong, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U., Sae-Oui, P., 2014. Properties of Natural Rubber Reinforced by Carbon Black-based Hybrid Fillers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 53, 818–823. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.886047>
- Unice, K.M., Kreider, M.L., Panko, J.M., 2012. Use of a Deuterated Internal Standard with Pyrolysis-GC/MS Dimeric Marker Analysis to Quantify Tire Tread Particles in the Environment. *Int J Environ Res Public Health* 9, 4033–4055. <https://doi.org/10.3390/ijerph9114033>
- Verschoor, A.J., 2015. Towards a definition of microplastics 42.
- Vollertsen, J., Lange, K.H., Nielsen, A.H., Nielsen, N.H., Hvitved-Jacobsen, T., 2007. Treatment of urban and highway stormwater runoff for dissolved and colloidal pollutants [WWW Document]. URL [http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/2042/25288/0877\\_113vollertsen.pdf?sequence=1](http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/2042/25288/0877_113vollertsen.pdf?sequence=1) (accessed 4.27.21).
- Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., Reemtsma, T., 2018. Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water Research* 139, 83–100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.051>
- Wang, Q., Zhang, Q., Wu, Y., Wang, X.C., 2017. Physicochemical conditions and properties of particles in urban runoff and rivers: Implications for runoff pollution. *Chemosphere* 173, 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.066>