

Rapport

Identifikasjon av plastpellets i forbindelse med aksjon Trans Carrier

Sammenligning av prøver fra felt med kildeprøve

Forfatter(e)

Lisbet Sørensen
Kjersti Almås



Foto: Fredrikstad kommune/Oslofjorden Friluftsråd

EMNEORD:
Mikroplast
Fingerprint
Utslipp
Polypropylen
Pyrolyse
GC-MS

Rapport

Identifikasjon av plastpellets i forbindelse med aksjon Trans Carrier

Sammenligning av prøver fra felt med kildeprøve

VERSJON 1	DATO 2020-08-25
FORFATTER(E) Lisbet Sørensen Kjersti Almås	
OPPDRAGSGIVER(E) Kystverket	OPPDRAGSGIVERS REF. Hilde Dolva
PROSJEKTNR 302005639	ANTALL SIDER OG VEDLEGG: 14+ vedlegg

SAMMENDRAG

Prøver av plastpellets fra totalt ni feltlokasjoner ble analysert med pyrolyse koblet til gaskromatografi og massespektrometri (GC-MS), og sammenlignet med tilsvarende analyse av kildeprøven av pellets beslaglagt på Trans Carrier. Polymertype ble bestemt ved hjelp av sammenligning av kromatogram (pyrogram), massespekter og diagnostiske ratioer mellom isomere forbindelser.

Av totalt ni prøver av pellets fra ulike feltlokasjoner, ble pellets fra sju lokasjoner funnet å bestå av isotaktisk polypropylen, tilsvarende kildeprøven. Utseendet av disse pelletene (størrelse, form og farge) stemte også overens med kildeprøven. Kildeprøven har en karakteristisk form (runde pellets med et trykk inn på hver side). Et samsvar både i størrelse, farge, fasong og type polymer anses derfor å være en sterk indikasjon på at pelletene fra de sju lokasjonene har samme opphav. Sett i sammenheng med modellerte drivbaner fra utslippspunktet anses det som overveiende sannsynlig at påslaget av denne typen pellets på disse lokasjonene stammer fra Trans Carrier.

Prøver av pellets fra de to siste lokasjonene bestod av polyetylen. Disse prøvene bestod også av pellets med avvikende form og farge, noe som demonstrerer at disse to lokasjonene er preget av variert plastforurensing med annet opphav enn det aktuelle sølet.

UTARBEIDET AV Lisbet Sørensen	SIGNATUR
---	-----------------

KONTROLLERT AV Liv-Guri Faksness	SIGNATUR
--	-----------------

GODKJENT AV Aleksander Handå	SIGNATUR
--	-----------------

RAPPORTNR 0302005639	ISBN 978-82-574-2061-0	GRADERING 1	GRADERING DENNE SIDE 1
--------------------------------	----------------------------------	-----------------------	----------------------------------

Historikk

VERSJON	DATO	VERSJONSBESKRIVELSE
1	2020-08-26	

Innholdsfortegnelse

1	Bakgrunn.....	4
2	Metodikk	4
3	Prøver	5
4	Resultater	8
	4.1 Bestemmelse av polymertype ved pyrolyse GC-MS	8
5	Konklusjon	12
6	Referanser.....	13

BILAG/VEDLEGG

Ingen

1 Bakgrunn

Vi refererer til en henvendelse fra Kystverket, hvor de informerte SINTEF Ocean om en hendelse 23. februar 2020, hvor anslagsvis > 13 tonn polypropylen (PP) pellets (2-3 mm diameter) ble tapt fra lasteskipet Trans Carrier utenfor Esbjerg i Danmark. Meteorologisk institutt har modellert drivbaner for pellets fra utslippspunktet, og det er forventet påslag på i et stort område. Senere er tilsvarende pellets funnet strandet på flere lokasjoner i Oslofjorden og i Sverige.

SINTEF Ocean har tidligere analysert en prøve av kildematerialet beslaglagt fra container og rapportert polymertype og innhold av metaller og organiske forbindelser i plastpelletene (SINTEF rapport OC2020 A-072).

I denne rapporten beskrives resultater av analyser av prøver fra ni feltlokasjoner hvor det ble funnet plastpellets. Basert på kjemiske analyser, sett i sammenheng med de prøvetatte pelletenes fysiske utseende, gis det en vurdering av samsvar med kildeprøven.

2 Metodikk

Pyrolyse koblet til gasskromatografi (GC) og massespektrometri (MS) (nivå 1-2) ble benyttet til identifikasjon av polymertype for hver prøve, hvor oppnådd kromatogram og massespekter sammenlignes med et referansebibliotek for polymerer [1, 2]. Hver prøve ble analysert i duplikater for verifikasjon av resultater. Diagnostiske ratioer mellom utvalgte pyrolyseprodukter benyttes til å skille mellom ulike typer polypropylen. Etter avtale med Kystverket ble prøver analysert i to serier. Analyseinstrumentet ble oppgradert mellom seriene. For verifikasjon og sammenlignbarhet ble derfor kildeprøven analysert sammen med begge prøveserier.

Tabell 1 Oversikt over analysemetoder for karakterisering og identifisering/sammenligning av plastpellets. Valgt metodikk benyttet i denne rapporten er uthevet.

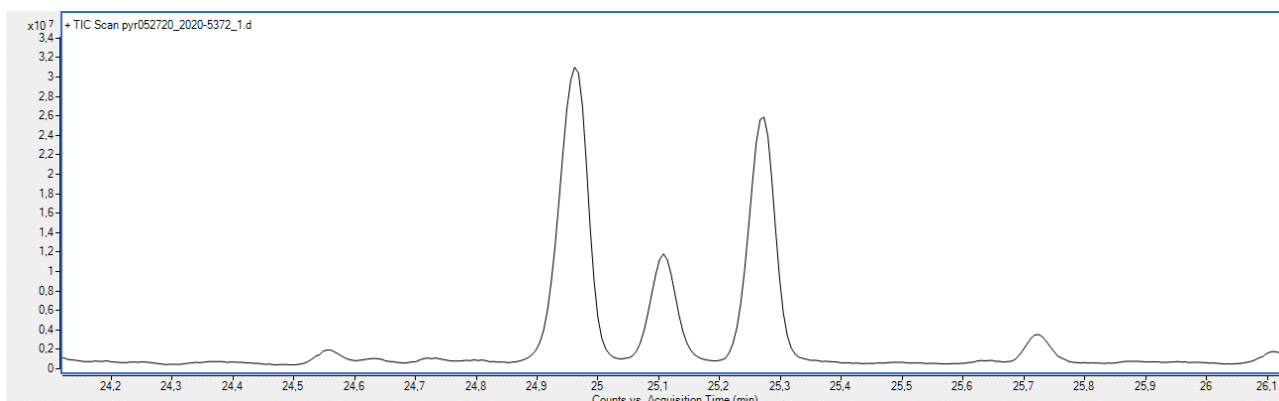
	Formål	Analysemetode	Resultat
Nivå 1-1	Screening av polymertype	ATR-FTIR	PP eller annen polymer
Nivå 1-2	Verifisering av polymertype	Pyrolyse GC-MS	PP eller annen polymer
Nivå 2	Innhold av additivkjemikalier og elementer	Termisk desorpsjon GC-MS eller ekstraksjon GC-MS i kombinasjon med ICP-MS	'Fingerprint' av additivkjemikalier og elementer for sammenligning av prøver

Tre ulike typer polypropylen (isotaktisk, ataktisk og syndiotaktisk) kan skilles fra hverandre med å sammenligne ratioer av pyrolyseprodukter i pyrogrammene. Her demonstrerer vi dette ved to ratioer:

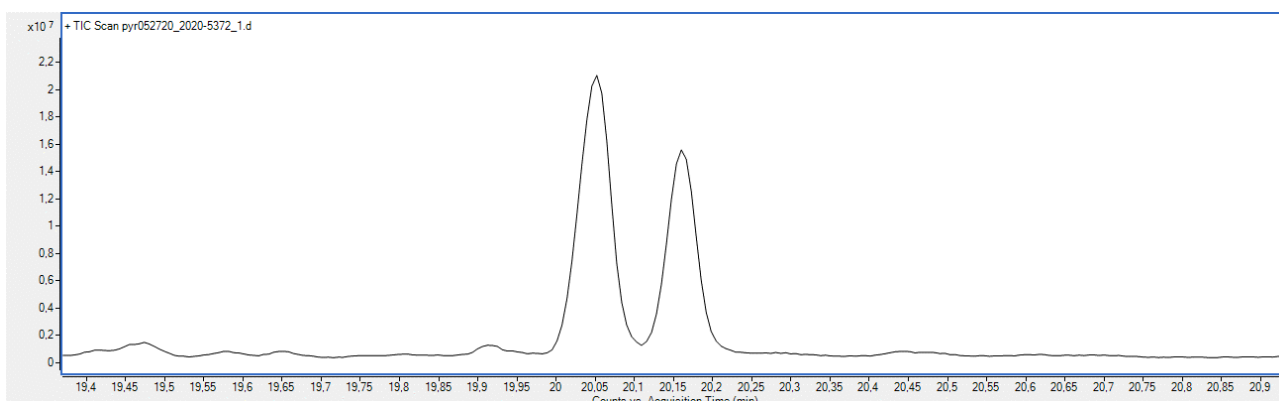
- A. Ratio mellom isotaktisk, heterotaktisk og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetrametyl-1-undecene (Figur 1). Diagnostiske (relative) ratioer beregnes som areal av heterotaktisk og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetrametyl-1-undecene delt på isotaktisk 2,4,6,8-tetrametyl-1-undecene. Dersom størrelsesorden av disse toppene er isotaktisk>syndiotaktisk>heterotaktisk er polymeren isotaktisk. Dersom størrelsesorden av disse toppene er isotaktisk~heterotaktisk>syndiotaktisk er polymeren ataktisk. Dersom størrelsesorden av disse toppene er syndiotaktisk>isotaktisk>heterotaktisk er polymeren syndiotaktisk.

- B. Ratio mellom meso og rasemisk form av 2,4,6-trimethyl-1-nonene (Figur 2). Diagnostisk (relativ) ratio beregnes som areal av rasemisk 2,4,6-trimethyl-1-nonene delt på areal av meso 2,4,6-trimethyl-1-nonene.

Dersom størrelsesorden av disse toppene er meso >> rasemisk er polymeren isotaktisk. Dersom størrelsesorden av disse toppene er meso ~ rasemisk er polymeren ataktisk. Dersom størrelsesorden av disse toppene er rasemisk >> meso er polymeren syndiotaktisk.



Figur 1 Triplet med isotaktisk, heterotaktisk og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene



Figur 2 Dublett med meso og racemisk form av 2,4,6-trimethyl-1-nonene





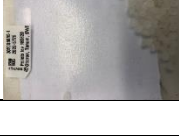




3 Prøver

En oversikt over mottatte prøver er gitt i Tabell 2. Prøver utvalgt til analyse etter korrespondanse med Hilde Dolva (Kystverket) er gitt i Tabell 3.

Tabell 2 Oversikt over alle mottatte prøver. Prøver med fet skrift ble analysert. Prøver merket *bestod ikke av plastpellets

SINTEF-ID	Mottatt dato	Prøvedato Prøvested/koordinater	Avsender
2020-5372	27.05.20	Plastpellets fra container Tananger, del av politibeslag. Sak 15083469. Besl.nr: 1-2020/2768/20	Politiet
2020-5411	27.05.20	08.05.2020 59°8,52N 10°29,86Ø Leistein sør, Færder NP	IUA Vestfold
2020-5412	27.05.20	08.05.2020 59°4,88N 10°28,33Ø Sandøya sør, Færder NP	IUA Vestfold
2020-5413	27.05.20	08.05.2020 Stangskjæra, Kragerø kommune, Telemark	Reidar Strand, SNO
2020-5414	27.05.20	08.05.2020 Indre Stråholmstein, Kragerø kommune, Telemark	Reidar Strand, SNO
2020-5415	27.05.20	08.05.2020 32V Ø601826 N6552083 Søndre Søster	Ruud/Liljefors, SNO
2020-5416	27.05.20	08.05.2020 32V Ø612212 N6540066 Tangenbukta, TISLER	Ruud/Liljefors, SNO
2020-5417	27.05.20	08.05.2020 32V Ø612461 N6539316 Vest Hestebukta, TISLER	Ruud/Liljefors, SNO
*		08.05.2020 32V Ø612461 N6539316 Vest Hestebukta, TISLER	Ruud/Liljefors, SNO
2020-5418	27.05.2020	08.05.2020 32V Ø608087 N6546556 Akerøy	Ruud/Liljefors, SNO
*		08.05.2020 32V Ø608087 N6546556 Akerøy	Ruud/Liljefors, SNO
*		08.05.2020 32V Ø608087 N6546556 Akerøy	Ruud/Liljefors, SNO
*		08.05.2020 32V Ø613310 N6540002 Møren	Ruud/Liljefors, SNO
2020-5718	17.06.2020	19.05.2020 Karlsvika, Tønsberg kommune	IUA Vestfold
2020-5724	18.06.2020	Hollandaruden, Tanum, Sverige	Oslofjordens Friluftsråd
2020-5725	18.06.2020	Hustrand, Tanum, Sverige	Oslofjordens Friluftsråd
2020-5726	18.06.2020	08.05.2020 Otterøy, Tanum, Sverige	Oslofjordens Friluftsråd
2020-5727	18.06.2020	Musøy, Tanum, Sverige	Oslofjordens Friluftsråd
2020-6018	01.07.2020	Telemarkskysten, Telemark	Jan Kristoffersen, IUA Telemark
2020-6019	01.07.2020	Frierfjorden, Telemark	Jan Kristoffersen, IUA Telemark
2020-6033	29.06.2020	Tvedestrand, Arendal kommune	Dag Svindeseth, IUA Aust-Ager
2020-6154	14.07.2020	14.05.2020 59°16,529N 10°43,476Ø Skjeløy, Østfold	Hilde Dolva, Kystverket

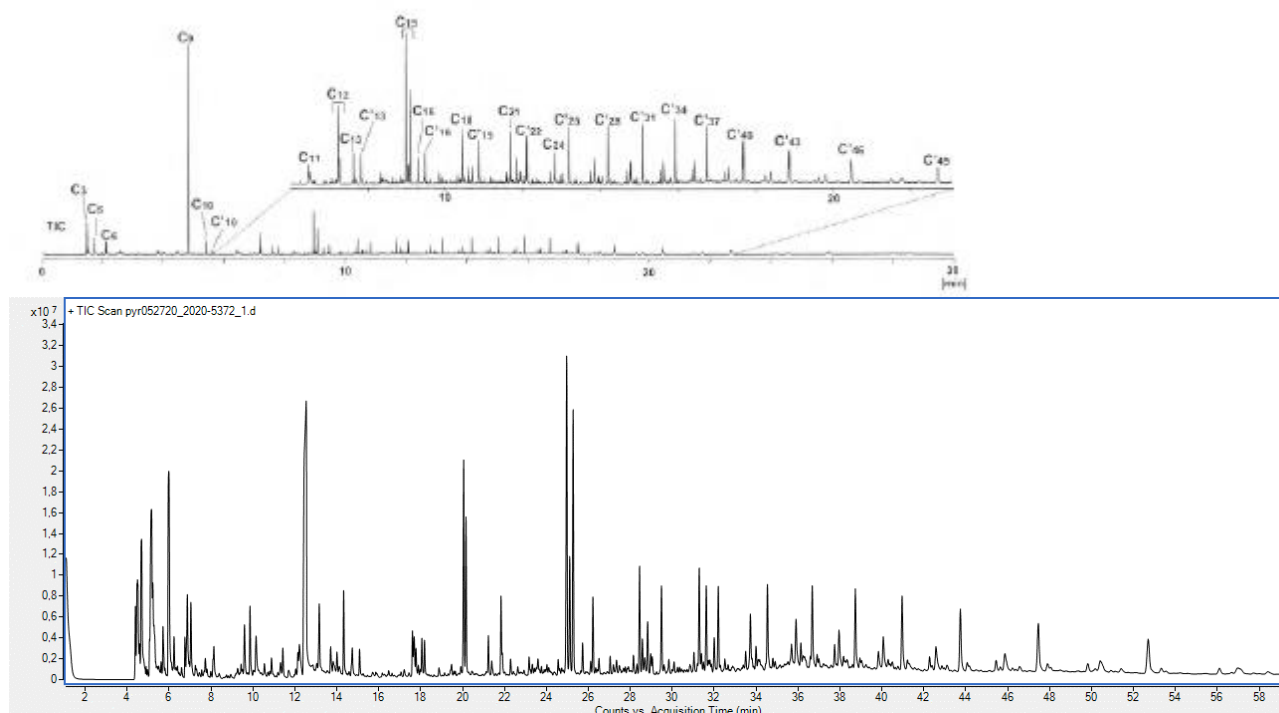
Tabell 3 Prøver utvalgt til analyse

SINTEF-ID	Prøvedato/lokasjon	Billedokumentasjon
Første analyseserie		
2020-5412	08.05.2020, 59°4,88N 10°28,33Ø, Sandøya sørbukt, Færder NP	
2020-5414	08.05.2020, Indre Stråholmstein, Kragerø kommune, Telemark	
2020-5419	08.05.2020, 32V Ø608087 N6546556, Akerøy	
2020-5718	19.05.2020, Karlsvika, Tønsberg kommune	
2020-5726	Otterøn, Tanum, Sverige	
Andre analyseserie		
2020-5416	08.05.2020, 32V Ø612212 N6540066, Tangenbukta, Tisler	
2020-6019	Frierfjorden, Telemark	
2020-6033	Tvedestrand, Arendal kommune	
2020-6154	14.05.2020, Skjeløy, Østfold	

4 Resultater

4.1 Bestemmelse av polymertype ved pyrolyse GC-MS

Tidligere undersøkelse av pelletsoverflaten ved ATR-FTIR og pelletsen som helhet ved pyrolyse GC-MS (Figur 3) bekreftet at pelletsene fra kildeprøven besto av polypropylen av typen isotaktisk [2].



Figur 3 Pyrolyse GC-MS totalionechromatogram (pyrogram) av kildeprøve (2020-5372), innskutt over et referansepyrogram for isotaktisk polypropylen.

Pyrogrammer av de ni prøvene fra felt er vist i Tabell 4 og Tabell 5. Disse viser at sju av prøvene består av polypropylen, mens to av prøvene (2020-5419: prøve fra Akerøy og 2020-6019: prøve fra Frierfjorden i Telemark) består av polyetylen. For å utelukke feil identifisering på bakgrunn av forskjeller mellom pellets i prøvene, ble flere pellets (to ulike fra prøve 2020-5419 og tre ulike fra 2020-6019) analysert. Alle de analyserte pelletene fra disse to stasjonene er polyetylen, ikke polypropylen, disse utelukkes derfor å kan ha kommet fra det aktuelle utslippet. I disse prøvene var det også pellets av ulik farge og form, og dette indikerer at denne lokasjonen er forurenset med plastpellets av forskjellig opphav. Som et eksempel er her vist at de to analyserte pelletene fra prøve 2020-5419 (Figur 4) var av rimelig tilsvarende form som kildeprøven (2020-5372), men disse viser allikevel ulik kjemisk sammensetning.

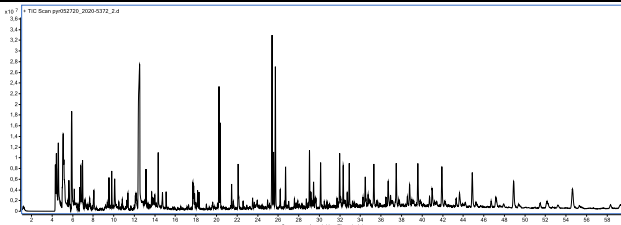
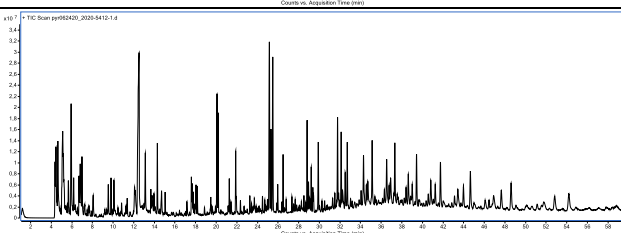
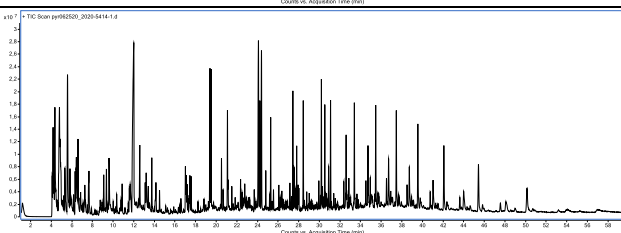
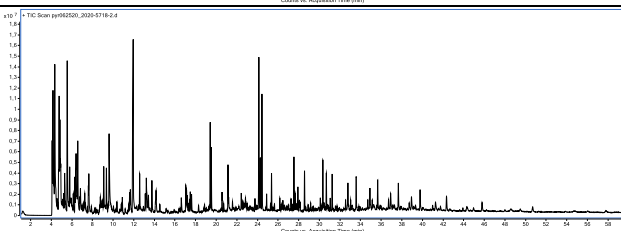
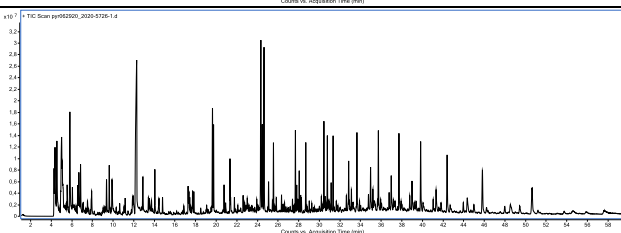
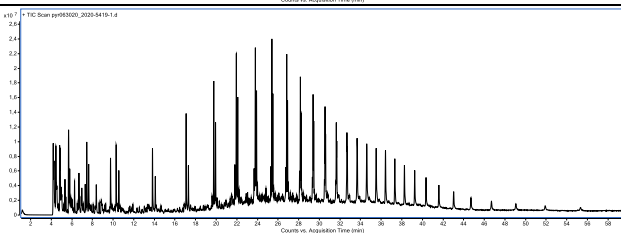
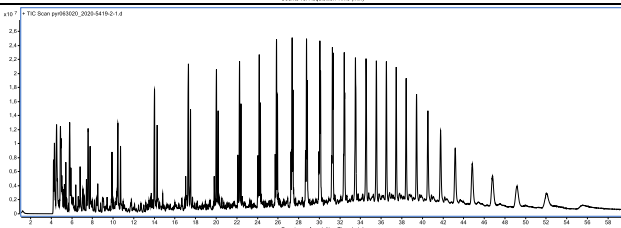
Beregnete diagnostiske ratioer for prøvene som viste seg å bestå av polypropylen er vist i



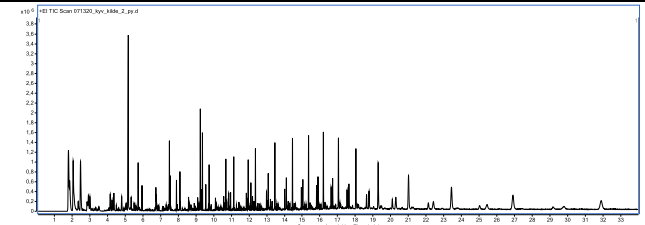
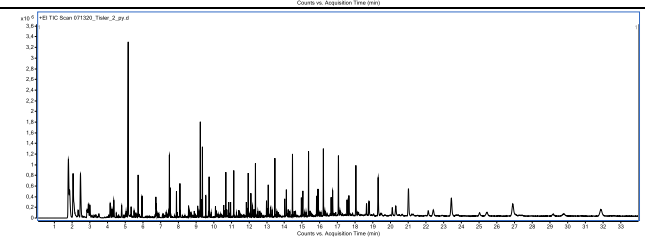
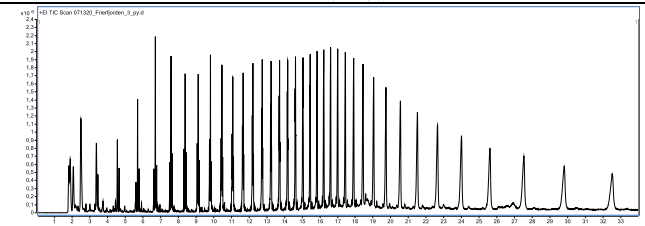
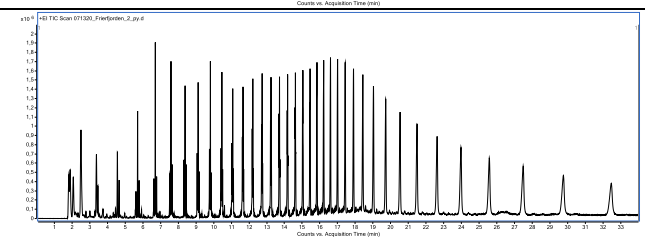
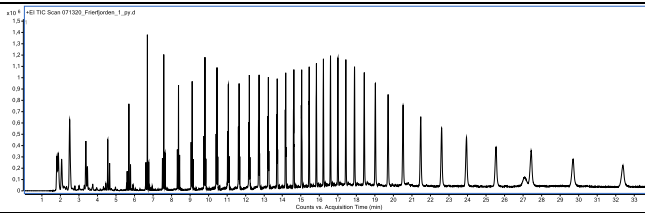
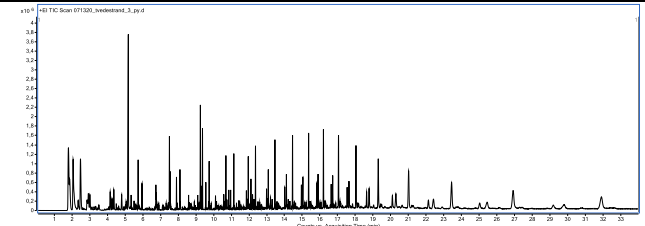
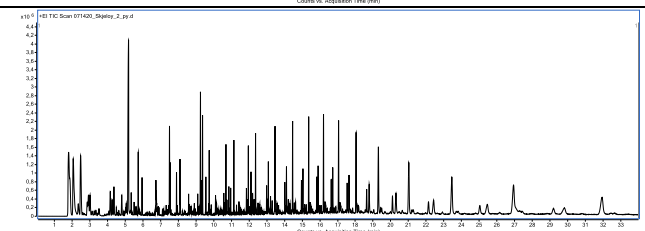
Figur 4 Sammenligning av analyserte pellets fra prøve 2020-5419 og kildeprøve, som viser tilsvarende fysisk form og størrelse.

Tabell 6, og dette bekrefter at alle sju polypropylen-pellets fra felt består av isotaktisk polypropylen, tilsvarende kildeprøven. For prøvene som består av polyetylen er ikke disse ratioene beregnet, da polyetylen ikke har disse molekylene og kjemisk likhet er allerede avkreftet.

Tabell 4 Pyrogrammer av analyserte prøver, første analyseserie

SINTEF-ID	Prøvedato/lokasjon	Pyrogram
2020-5372 (Kilde)	Plastpellets fra container Tananger, del av politibeslag. Sak 15083469. Besl.nr: 1- 2020/2768/20	
2020-5412	08.05.2020, 59°4,88N 10°28,33Ø, Sandøya sørbykt, Færder NP	
2020-5414	08.05.2020, Indre Stråholmstein, Kragerø kommune, Telemark	
2020-5718	19.05.2020, Karlsvika, Tønsberg kommune	
2020-5726	Otterøy, Tanum, Sverige	
2020-5419 Pellet1	08.05.2020, 32V Ø608087 N6546556, Akerøy	
2020-5419 Pellet2	08.05.2020, 32V Ø608087 N6546556, Akerøy	

Tabell 5 Pyrogrammer av analyserte prøver, andre analyseserie

SINTEF-ID	Prøvedato/lokasjon	Pyrogram
2020-5372 (Kilde)	Plastpellets fra container Tananger, del av politibeslag. Sak 15083469. Besl.nr: 1- 2020/2768/20	
2020-5416	08.05.2020, 32V Ø612212 N6540066, Tangenbukta, Tisler	
2020-6019 Pellet1	Frierfjorden, Telemark	
2020-6019 Pellet2	Frierfjorden, Telemark	
2020-6019 Pellet3	Frierfjorden, Telemark	
2020-6033	Tvedestrand, Arendal kommune	
2020-6154	14.05.2020, Skjeløy, Østfold	



Figur 4 Sammenligning av analyserte pellets fra prøve 2020-5419 og kildeprøve, som viser tilsvarende fysisk form og størrelse.

Tabell 6 Diagnostisk ratio i prøver analysert i første runde (duplikate analyser)

	2020-5372 Kilde Trans Carrier		2020-5412 Færder Sandøy		2020-5414 Kragerø		2020-5718 Tønsberg		2020-5726 Tanum Sverige	
Ratio A										
Isotactic 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Heterotactic 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	28	24	36	31	39	36	34	34	34	36
Syndiotactic 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	71	70	77	77	80	79	78	73	79	78
Ratio B										
Meso 2,4,6-trimethyl-1-nonene	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Racemic 2,4,6-trimethyl-1-nonene	68	61	74	69	85	75	76	75	72	72
Diagnostic A										
Isotactic if iso>syn>hetero	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Atactic if iso~hetero>syn										
Syndiotactic if syn>iso>hetero										
Diagnostic B										
Isotactic if meso>>racemic	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Atactic if meso~racemic										
Syndiotactic racemic>>meso										

Tabell 7 Diagnostisk ratio i prøver analysert i andre runde (triplikate analyser)

	2020-5372 Kilde Trans Carrier	2020-5416 Tisler			2020-6033 Tvedestrand			2020-6154 Skjeløy		
Ratio A										
Isotactic 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Heterotactic 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	16	12	13	17	15	13	14	17	18	12
Syndiotactic 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	70	68	66	70	67	63	66	69	71	66
Ratio B										
Meso 2,4,6-trimethyl-1-nonene	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Racemic 2,4,6-trimethyl-1-nonene	43	40	40	44	42	43	43	44	46	41
Diagnostic A										
Isotactic if iso>syn>hetero	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Atactic if iso~hetero>syn										
Syndiotactic if syn>iso>hetero										
Diagnostic B										
Isotactic if meso>>racemic	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Atactic if meso~racemic										
Syndiotactic racemic>>meso										

5 Konklusjon

Prøver av plastpellets fra totalt ni feltlokasjoner ble analysert med pyrolyse GC-MS, og sammenlignet med tilsvarende analyse av kildeprøven av pellets beslaglagt på Trans Carrier. Polymertype ble bestemt ved hjelp av sammenligning av kromatogram (pyrogram), massespekter og diagnostiske ratioer mellom isomere forbindelser.

Pelletprøver fra sju feltlokasjoner ble på bakgrunn av disse analysene funnet å bestå av isotaktisk polypropylen. Disse lokasjonene var Færder (Sandøy), Kragerø, Tønsberg, Tisler, Tvedestrand og Skjeløy i Norge, samt Tanum i Sverige. Dette er samme polymertype som kildeprøven beslaglagt fra Trans Carrier. Utseendet av pelletene (størrelse, form og farge) funnet på disse lokasjonene stemte også overens med kildeprøven. Kildeprøven har en karakteristisk form (runde pellets med et trykk inn på hver side). Den karakteristiske fasongen av kildeprøven er ansett som beskrivende for produksjonen av denne pelleten. At feltprøvene samsvarer med kildeprøven både i størrelse, farge, fasong og type polymer anses derfor å være en sterk indikasjon på at pelletene fra de sju stasjonene har samme opphav som kildeprøven. Sett i sammenheng med modellerte drivbaner fra utslippspunktet (utført av Meteorologisk institutt) anses det som overveiende sannsynlig at påslaget av denne typen pellets på disse lokasjonene stammer fra Trans Carrier.

Prøver fra de to siste lokasjonene (Frierfjorden og Akerøy) bestod av polyetylen-pellets, og hadde derfor ikke match med kildeprøven fra Trans Carrier. Andre pellets i prøvene fra disse lokasjonene som ikke ga match med kildeprøven var i hovedsak enten pellets som var kuler, eller som hadde flattrykkede sider, som altså ikke stemmer overens med den fysiske fasongen av kildeprøven. Det fantes også pellets med avvikende farge (f.eks sort) i prøvematerialet fra disse to lokasjonene. Dette viser at disse to stedene er preget av variert plastforurensing med annet opphav enn det aktuelle sølet, noe som samsvarer med opplysninger fra Kystverket og observasjoner fra feltarbeid.

6 Referanser

1. Shin, T., O. Hajime, and W. Chuichi, *Part 3 - Pyrograms for 33 Condensation Polymers and MS Data of the Major Pyrolyzates Obtained in the Presence of Organic Alkaline*, in *Pyrolysis–GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*, T. Shin, O. Hajime, and W. Chuichi, Editors. 2011, Elsevier: Amsterdam. p. 337-383.
2. Shin, T., O. Hajime, and W. Chuichi, *Part 2 - Pyrograms and Thermograms of 163 High Polymers, and MS Data of the Major Pyrolyzates*, in *Pyrolysis–GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*, T. Shin, O. Hajime, and W. Chuichi, Editors. 2011, Elsevier: Amsterdam. p. 7-335.

7 English summary

Samples of plastic nurdles from field locations have been analysed by pyrolysis gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The chemical composition (polymer type) of nurdles was compared to the suspected source material.

A total of nine field samples were analysed, seven of which were found to consist of isotactic polypropylene, matching the source material. The physical appearance (size, shape, colour) of these nurdles also matched the source material. The nurdles have a particular shape (round with a dent on each side), which is likely a characteristic of the nurdle production. A match in both physical appearance and polymer composition of nurdles support the claim that the source of these nurdles are the spill in question.

Samples of nurdles from the two locations that did not match the source were composed of polyethylene. In these samples, there was also nurdles of varying shape and color – demonstrating that these locations are influenced by plastic pollution of varied sources, different from the spill in question.



Teknologi for et bedre samfunn

www.sintef.no