

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising

Geruchsreduktion von post-consumer Kunststoffrecyclaten durch kontrollierte Bakterienkulturen in kreislaufgeführten Waschprozessen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 34273/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Von

Tanja Fell, Dr. Eva Ortner und Tanja Ginzinger

2020

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VI
1. Einleitung.....	1
1.1 Polyolefin Recycling.....	1
1.2 Projektziel.....	4
1.3 Lösungsansatz.....	4
2. Hauptteil.....	5
2.1 Angewendete Methoden.....	5
2.1.1 Dreiecksprüfung nach DIN EN ISO 4120.....	5
2.1.2 Deskriptive Analyse: Profilanalyse.....	5
2.1.3 Probenvorbereitung für die gaschromatographische Analyse.....	6
2.1.4 Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O).....	6
2.1.5 Geruchsextraktverdünnungsanalyse.....	7
2.1.6 Strukturaufklärung mittels Gaschromatographie Olfaktometrie/ Massenspektrometrie (GC-O/MS).....	7
2.1.7 Strukturaufklärung mittels zweidimensionaler GC-O/MS.....	7
2.1.8 Gesamtkeimzahl/Sporenzahl.....	8
2.1.9 Waschversuche im Labormaßstab.....	8
2.2 Projektphase 1.....	10
2.2.1 Screening- und Evaluierung der Inputabfälle.....	10
2.2.2 Heiß- und Kaltwäsche der MPO flex 323.....	14
2.2.3 Adaption der PIP- Bakterien im Abfall.....	15
2.2.4 Kunststoffwäsche mit Einsatz der adaptierten Bakterien und EM.....	17
2.2.5 Behandlung des Folienabfalls durch Besprühung mit Bakterienlösungen vor dem Waschprozess.....	18
2.2.6 Übergang der Geruchsstoffe durch das Waschwasser in Kunststoffmatrices.....	21
2.2.7 Fazit Phase 1 / Meilenstein 1.....	23
3.3 Phase 2 (Demophase).....	24
3.3.1 Einfluss der MO auf die geruchliche Waschwasserqualität im Modellkreislaufsystem.....	24
3.3.2 Transfer und ScaleUp auf eine großtechnische Anlage.....	26

3.3.3	Strukturaufklärung der geruchsaktiven Verbindungen	29
3.3	Projektphase 3 (Beurteilungsphase)	32
3.3.1	Kreislaufführung Waschwasser	32
4	Fazit und Ausblick	35
5	Literaturverzeichnis	36
6	Anhang.....	III
6.2	Behandlung des Folienabfalls durch Besprühung mit Bakterienlösungen vor dem Waschprozess	VI
6.2.1	Einfluss der Lagerungsdauer.....	VI
6.2.2	Einfluss der Waschdauer (2 und 24 h) ohne Zusatz MO zur Wäsche	VII
6.2.3	Einfluss der Wäsche unter Zusatz von PIP	IX
6.2.4	Einfluss der Luftfeuchte.....	IX
6.3	Übergang der Geruchsstoffe durch das Waschwasser in Kunststoffmatrices	X
6.4	Einfluss der MO auf die geruchliche Waschwasserqualität im Modellkreislaufsystem	XII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Kunststoffeinsatz in der Verpackungsindustrie in Deutschland 2017 (eigene Darstellung nach [2]).....	1
Abbildung 2 Schematischer Sortierprozess für die Kunststofffolien 310 und der flexiblen Mischkunststoffe (323) aus post-consumer LVP Abfall in Deutschland (eigene Darstellung nach [4]).....	2
Abbildung 3 Aufbereitung der Sortierfraktion 310 und 323 eines Recyclingunternehmens des Dualen Systems Deutschland [5].....	2
Abbildung 4 Arbeits- und Zeitplanung.....	5
Abbildung 5 Schematische Darstellung des 2D-GC-MS/O Systems.....	8
Abbildung 6 MPO flex 323 (links), Kunststofffolien 310 (rechts)	10
Abbildung 7 Kunststoffzusammensetzung der Sortierfraktion 323 (links) und 310 (rechts).....	11
Abbildung 8 Geruchsprofil der Inputmaterialien 310 und 323 [14]	11
Abbildung 9 Waschwasserprobe aus einer Recyclinganlage der Fraktionen 323.....	12
Abbildung 10 Geruchsprofil der Wasserfraktion 310 und 323 [14]	12
Abbildung 11 Gesamtgeruchsintensität der Folienabfälle 310, 323, und des korrespondierenden Waschwassers 310 und 323	13
Abbildung 12 Geruchsprofil des ungewaschenen, gewaschenen Abfall 323 und der daraus gewonnenen Rezyklate 323 [14]	13
Abbildung 13 Geruchsprofil der Abfallprobe des PVC (post-consumer Abfall 323 unbehandelt), KW-0,25 (nach 15 min Kaltwäsche) und HW-0,25 (nach 15 min Heißwäsche)	14
Abbildung 14 Versuchsaufbau der Adaptionsphase mit PIP Aquatec Basic in einem Topf (1) auf einem Laborschüttler (2) mit Beschwerung (3).....	15
Abbildung 15 Zeitlicher Verlauf der Keimzahl des Adaptionsprozess mit PIP Aquatec Basic-Keimen an dem Folienabfall 323 vor und nach Pasteurisierung	16
Abbildung 16 Vergleichende Gegenüberstellung der Anwachsphase der Adaption von PIP Aquatec Basic an unbehandeltem PCV (Adaption s. 5.1.3, X) und autoklaviertem PCV (Adaption s. 5.3.4, Δ) bezüglich der Gesamtkeimzahl.....	16
Abbildung 17 Vergleichende Gegenüberstellung der Anwachsphase von PIP Aquatec Basic auf unbehandeltem PCV (Adaption s. 5.1.3, X) und sterilem PCV (Adaption s. 5.3.4, Δ) bezüglich der Keimzahl nach der Pasteurisierung (KBEnP)	17
Abbildung 18 Versuchsaufbau der Kunststoffwäsche mit Einsatz probiotischer Bakterien	17
Abbildung 19 Schematischer Versuchsplan der Versuchsreihe 2	19
Abbildung 20 Schematische Versuchsreihe 3	21
Abbildung 21 Geruchsprofile der verschiedenen Kunststoffe (links) und Kunststoffpapierverbunde (rechts) nach 10 min Waschwasser Einwirkzeit	22
Abbildung 22 Schematischer Versuchsplan der Versuchsreihe 4 - Einfluss der probiotischen MO's auf die geruchliche Waschwasserqualität.....	24
Abbildung 23 Versuchsaufbau der Versuchsreihe 4 - Einfluss auf die Standzeit des Waschwassers..	25
Abbildung 24 Veränderung des Waschwasser: (links) Ansatz mit Leitungswasser (LW) mit (LW1 und LW2) und ohne Beimpfung (LW0) probiotischer Mikroorganismen nach 30 Tagen Abfallbehandlung, (rechts) Ansatz mit Waschwasser (WW) aus Recyclinganlage mit (WW1 und WW2) und ohne Beimpfung (WW0) probiotischer Mikroorganismen nach 30 Tagen Abfallbehandlung	26

Abbildung 25	Folienabfall (EBS-fraktion) bei der Besprühung mit Bakterienlösung PIP Aquatec basic 27	
Abbildung 26	schematische Übersicht zum Waschprozess	27
Abbildung 27	schematischer Versuchsablauf des Transfer auf die Technikumsanlage	27
Abbildung 28	Waschwasser der jeweiligen Waschansätze: (oben) ohne probiotische Zusatz währed der Lagerung, (unten) mit probiotischen Zusatz während der Lagerung.....	28
Abbildung 29	Mittlere Intensitäten für die ausgewählten und bewerteten Attribute während der durchgeführten vergleichenden Geruchsprofilanalyse der konventionellen und der mit Probiotika behandelten Probe. Skala: 0 (keine Wahrnehmung) bis 10 (starke Wahrnehmung); n = 14.	29
Abbildung 30	OD-Faktoren der wichtigsten geruchsaktiven Verbindungen (OD \geq 27 in mindestens einer Probe) 31	

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Sortierspezifikation der MPO flex 310 und 323 [13].....	10
Tabelle 2	Dreieckstest mit Kombination eines Forced-Choice-Test auf Unterschiede bei der Abfallprobe mit PIP Besprühung, Lagerung, Waschung und der unbesprühten Abfallprobe.....	28

Abkürzungsverzeichnis

2D	Zweidimensional
Al	Aluminium
AP	Arbeitspaket
BDE	Bundesverband der Deutschen Entsorgungs-, Wasser- und Rohstoffwirtschaft e.V.
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
EBS	Ersatzbrennstoff
EI	Elektronenstoßionisation
EM	Effektive Mikroorganismen
FDA	Food and Drug Administration
FID	Flammenionisationsdetektor
GC-O	Gaschromatographie-Olfaktometrie
GEVA	Geruchsextraktionsverdünnungsanalyse
HDPE	High Density Polyethylen (Polyethylen hoher Dichte)
ID	Innendurchmesser
KBE	Kolonienbildende Einheit
LDPE	Low Density Polyethylen (Polyethylen niedriger Dichte)
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen (Lineares Polyethylen niedriger Dichte)
LVP	Leichtverpackung
LW	Leitungswasser
MO	Mikroorganismen
MPO	Misch-Polyolefine
MS	Massenspektrometrie
OD	Odour Dilution (Verdünnungsfaktor)
ODP	Odour Detection Port (Geruchsdetektor)
PA	Polyamid
PCV	Post-Consumer Verpackungsabfall
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PIP	Probiotics in Progress (Fortschrittliche Probiotika)
PLA	Poly lactide
PO	Polyolefin
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTV	Programmierbarer Temperaturverdampfer
PVC	Polyvinylchlorid
RI	Retentionsindizes
SAFE	Solvent Assisted Flavor Evaporation (Lösemittelbasierte Aromaevaporation)
VOC	Volatile Organic Compounds (Flüchtige organische Verbindungen)
WW	Waschwasser

Zusammenfassung

Geruchsaktive Substanzen oder die Verunreinigungen, die zu Geruchsveränderungen im Produkt Rezyklat führen, sollten schon während der Kunststoffwäsche reduziert werden. Dabei wurden biologische Wirkprinzipien unter Einsatz von Bakterienwaschlösungen angewandt, um das bereits etablierte Konzept aus anderen Anwendungsbereichen in die Kunststoff-Recyclingbranche zu transferieren. Post-consumer Folien Abfälle wurden dabei mit bakterienbeimpfem Sprühlösungen behandelt, um geruchsbildende Substanzen und potentielle Vorläuferverbindungen aus organischen Resten zu reduzieren.

Es erfolgte die Charakterisierung des Geruches von Mahlgut flexibler Misch-Polyolefin Abfälle und daraus gewonnenen Rezyklaten sowie des zugehörigen Waschwassers mittels geschultem Sensorik Panel und zeigte ein unterschiedliches Geruchsprofil. Das sensorische Geruchsprofil aller Inputmaterialien konnte anschließend mit den instrumentell analytischen Ergebnissen durch Identifizierung einzelner Geruchsstoffe, die für den Gesamtgeruch verantwortlich waren, bestätigt werden. Im Modellversuch konnte anschließend eine Migration der Geruchsstoffe aus dem Waschwasser sowohl in PLA, PP als auch PS gezeigt werden.

Im Labormaßstab wurde daraufhin eingehend untersucht, ob die Bakterienlösungen auf dem Abfall vor, während und nach der Lagerung, deren Zusatz zum Waschwasser unter verschiedenen äußeren Parametern wie Lagerdauer, Luftfeuchte und Temperatur in der Lage sind, den Geruch zu verbessern. Dabei konnten positive Effekte auf den Geruch des Waschwassers festgestellt werden.

Nachfolgende Untersuchungen des Einflusses der Mikroorganismen (EM/PIP) auf das Waschwasser aus einer großtechnischer Anlage und Leitungswasser nach Waschung von Misch-Polyolefin Abfällen wurde ebenfalls untersucht, zeigten jedoch keinen Effekt auf die Geruchsbelastung. Die Untersuchung der Adaption der PIP-Keime an den verwendeten Post-Consumer Verpackungsabfall ergab, dass sich die zugegebenen Bacillus-Keime unter den erzeugten Bedingungen vermehren konnten. Die Bacillus-Sporen benötigten eine Auskeimzeit, um in einer Anwuchsphase die nötigen Enzyme zu bilden bis exponentielles Wachstum folgte. Danach stellte sich eine stationäre Phase ein und die tägliche Erneuerung eines Teil des Systems reichte aus, um störende Stoffwechselmetabolite zu entfernen und neue Nährstoffe einzutragen, um den Übergang in eine Absterbephase, bzw. die Sporulation der Bacillen zu verhindern.

Der Effekt des Zusatzes der Bakterienlösung im Waschwasser auf das Kunststoffmahlgut wurde in einem Technikumsversuch abschließend überprüft. Dazu wurde der Abfall bei einer Sortieranlage direkt bei der Sortierung mit der Bakterienlösung angeimpft und gegen eine Referenz ohne Besprühung sensorisch und analytisch untersucht. Die Muster wurden im Bigbag gelagert und ein Waschversuch durchgeführt. Im Falle der mit Probiotika behandelten Probe konnte ein bemerkenswerter Trend hin zur Reduktion von geruchsaktiven bakteriellen Metaboliten gezeigt werden.

1. Einleitung

1.1 Polyolefin Recycling

Im Jahr 2017 wurden in Deutschland 4,38 Mio t Kunststoffe von der Verpackungsindustrie verarbeitet, davon wurden 3,14 Mio t in Deutschland verbraucht, das entspricht 27% des gesamten Kunststoffverbrauchs in Deutschland. [1], [2]

Die Polyolefine und Polyethylenterephthalat (PET) stellen in der Verpackungsbranche die bedeutendsten Kategorien der Kunststoffe dar, wobei Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE und LLDPE) mit einem Anteil von 30% am gesamten Kunststoffeinsatz von der Verpackungsindustrie am meisten eingesetzt werden. Die Polyolefine machen insgesamt 70% der Kunststoffe in der Verpackungsindustrie aus, gefolgt von PET mit 18%. Darüber hinaus finden Polyvinylchlorid (PVC), styrolbasierte Kunststoffe, Polyamid (PA) und weitere Kunststoffe ihren Einsatz. Abbildung 1 zeigt einen Überblick über die Mengen in Deutschland eingesetzter Kunststofftypen im Jahr 2017.

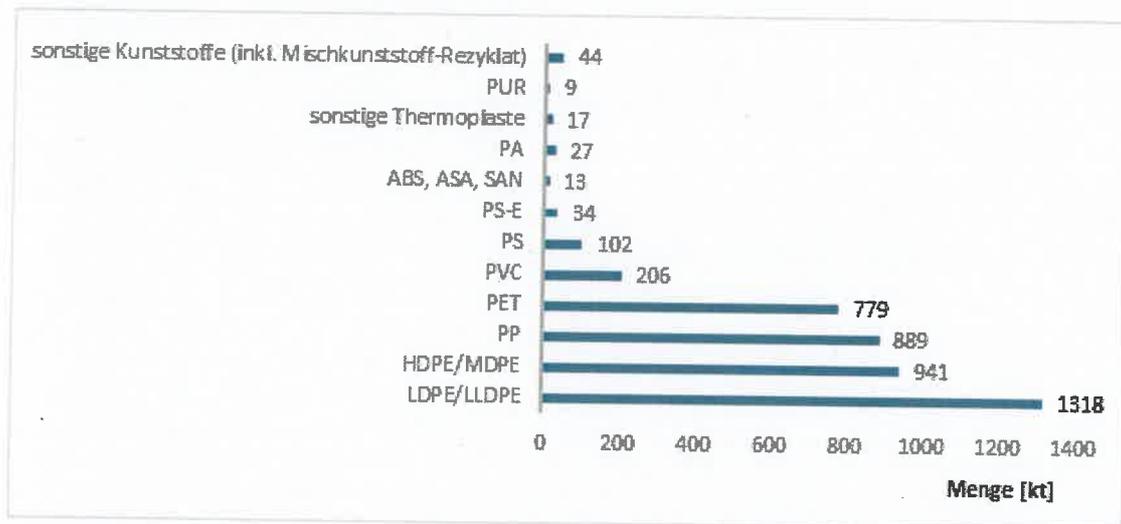


Abbildung 1 Kunststoffeinsatz in der Verpackungsindustrie in Deutschland 2017 (eigene Darstellung nach [2])

Mit einem Anteil von 38,5% dominieren Folien die typischen Anwendungsgebiete der deutschen Verpackungsindustrie, gefolgt von Flaschen, Kanistern und Hohlkörpern mit 15% und Bechern, Dosen und Steigen mit einem Einsatz in 14,5%. [2] Die Studie des Öko-Instituts „Ökologische Leistung und Potenziale des dualen System“ zeigt auf [3], dass das Recycling von Leichtverpackungen die beste Klimabilanz aller Siedlungsabfallarten aufweist. Laut BDE wird momentan vor allem das qualitativ hochwertigere Material recycelt, das beispielsweise eine bessere Reinheit bzw. einen geringeren Verschmutzungsgrad aufweist als andere Verpackungsabfälle, z.B. PET-Flaschen aus separater Sortierung. Um langfristig höhere Recyclingquoten zu generieren, ist es auch notwendig die großen Mengen an Folienabfällen zu recyceln.

Aus diesen Gründen lag der Fokus dieser Studie auf post-consumer Folienabfällen. Der derzeitige Recyclingweg der Kunststofffolien 310 und flexiblen Mischkunststoffe 323 aus post-consumer Leichtverpackungs- (LVP) Abfällen wird in den Abbildung 2 und Abbildung 3 dargestellt. Die Folien werden durch den Verbraucher mit den anderen Verpackungsabfällen in den gelben Sack entsorgt, welcher dann

bei einer Sortieranlage in den meisten Fällen nach dem Prinzip (Abbildung 2) über mehrere Klassierungsverfahren (Siebtrommel, Windsichtung) in die beiden genannten Fraktionen getrennt wird.

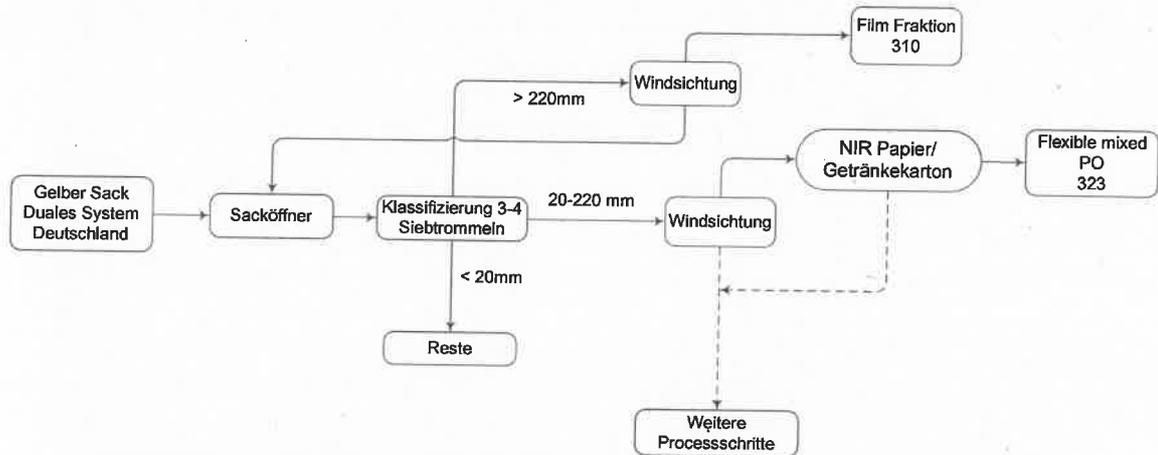


Abbildung 2 Schematischer Sortierprozess für die Kunststofffolien 310 und der flexiblen Mischkunststoffe (323) aus post-consumer LVP Abfall in Deutschland (eigene Darstellung nach [4])

Nach der Sortierung werden die Folienabfälle in Ballen gespresst und an den jeweiligen Folienrecycler abgegeben. Während des Folienrecyclings (Abbildung 3) werden die Folien zerkleinert und gewaschen. Durch eine Schwimm-Sink Trennung wird der PO-Anteil nochmal aufkonzentriert. In einigen Fällen wird diese Trennung auch als Wäsche angesehen. Nach einer Entwässerung erfolgt die Granulierung der Pellets und steht dem Recyclingmarkt zur Verfügung.

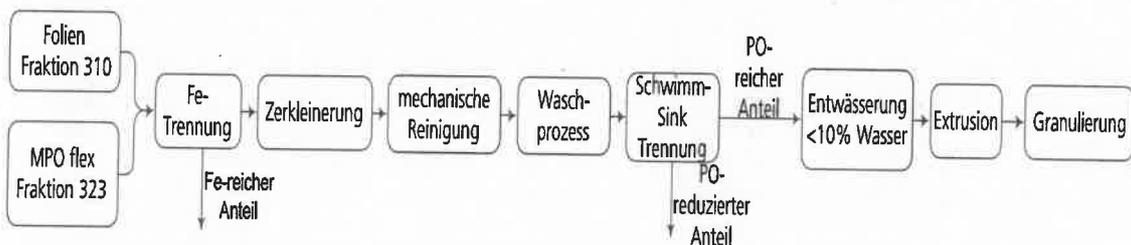


Abbildung 3 Aufbereitung der Sortierfraktion 310 und 323 eines Recyclingunternehmens des Dualen Systems Deutschland [5]

Um Recyclate aus Folienabfällen wieder in hochwertigen Produkten einzusetzen, wird diese Art des Folienrecyclings nicht mehr ausreichend sein. Neben optischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der Recyclate stellen auch geruchsaktive Substanzen eine Hürde zur weiteren Verwendung der Sekundärrohstoffe dar. [6] Geruchsaktive Substanzen können zum einen durch Migration von Inhaltsstoffen der verpackten Produkte (Nahrungsmittel, Kosmetika oder Reinigungsmittel) in die Verpackungskunststoffe gelangen, aber auch Substanzen aus dem Packstoff selbst, wie Monomere, Oligomere oder Additive spielen eine Rolle. Erschwerend kommt hinzu, dass diese Verbindungen einer chemischen oder biologischen Umsetzung unterliegen können (Oxidation, Hydrolyse, bakterielle Verstoffwechslung) und diese Zersetzungsprodukte nicht nur flüchtig sind (VOCs: volatile organic

compounds), sondern auch für einen unangenehmen Geruch verantwortlich sein können. Auch Papier und Holzanhaftungen können möglicherweise infolge einer thermischen Belastung im Extrusionsprozess Gerüche verursachen. Die Kontamination der Kunststoffabfälle mit Geruchsstoffen stellt auch dann ein Problem dar, wenn aus den Kunststoffabfällen andere Produkte hergestellt werden sollen, da die Geruchseigenschaften eines Produktes die Kaufentscheidung der Kunden generell stark beeinflusst. Im Sinne nachhaltiger Wirtschaft gilt es also, Geruchsstoffe in post-consumer Kunststoffabfällen und Rezyklaten möglichst weitgehend zu minimieren, um diese wieder wertvoll einzusetzen.

Zum heutigen Stand der Technik der Geruchsreduzierung in Rezyklaten gehört der Einsatz von Additiven (z.B. Zeolithe, Aktivkohle) oder Schleppmittel- sowie Extraktionsprozesse (z.B. überkritisches CO₂, Wasser, Alkohole) während der Compoundierung. Derzeit bietet EREMA für die Aufbereitung von post-consumer Abfall ein ReFresher-System an, wodurch Gerüche von schwer flüchtigen, hochmolekularen Substanzen reduziert werden. [7] Die Effizienz dieses Prozesses im Hinblick auf unterschiedliche Geruchskontaminanten ist jedoch nicht vollumfänglich geprüft. Auch die neueste Recyclinganlage von Starlinger, der recoSTARdynamic, bietet ein Verfahren an, welches die geruchlichen Verunreinigung innerhalb des Schmelzprozesses entfernt und versucht, die thermisch-oxidativ bedingte Bildung geruchsaktiver Substanzen zu minimieren. [8] Beide Recyclinganlagen reduzieren die Gerüche in post-consumer Abfall über einen mehrstufigen Schmelze-Entgasungsprozess. Dabei wird zunächst die Polymerschmelze schonend bei niedrigen Temperaturen aufgeschmolzen, filtriert und entgast. Im Anschluss erfolgt die Behandlung in der „Smell Extraction Unit“, bei der die Schmelze über mehrere Stunden bei hoher Temperatur entgast wird. [9], [10] Derzeit sind beide Verfahren noch nicht in der Recyclingbranche etabliert, so dass es noch keine externe Geruchsanalyse zu Folienabfällen gibt, die den technischen und wirtschaftlichen Erfolg des Prozesses im industriellen Maßstab bewertet. Die Ansätze benötigen allerdings viel Energie und erfordern die präzise Einhaltung von Prozessbedingungen, um neue Geruchsbildung zu vermeiden. Die hohen Temperaturen und Verweilzeiten in der Smell Extraction Unit könnten zu neuen Abbauprodukten führen die geruchsaktiv sind.

Um anhaftende Produktreste (u.a. Proteine, Kohlenhydrate, Fette) und Verschmutzungen (Etiketten, Kleber, usw.) aus dem Abfall zu entfernen oder zumindest abzureichern, wird dem Compoundierprozess in der Regel eine Kunststoffwäsche vorgeschaltet. Diese erfolgt meist durch eine Friktionswäsche mit kaltem oder heißem Wasser. Eingesetzt werden dabei Detergenzien und Laugen. Diese Prozesse sind deshalb wichtig und effektiv, da sie Substanzen aus dem Abfall entfernen, die im Schmelzprozess zu geruchsaktiven Stoffen abgebaut werden könnten. Diese Prozesse sind je nach Ausgestaltung sehr kosten- und energieintensiv, insbesondere die sehr effektiven Waschprozesse, die auf Detergenzieneinsatz und Heißwäsche basieren.

Industrielle Waschprozesse außerhalb der Recyclingbranche nutzen in letzter Zeit neben chemischen auch biologische Zusätze. Hier hat sich insbesondere ein biologischer Ansatz etabliert, bei dem das Washwasser mit Bakterienimpflösungen (sogenannte „PIP“ – fortschrittliche probiotische Produkte) versehen wird. Die eingesetzten PIP Produkte gelten als sicher, FDA und EU Ecolabel zertifiziert und damit umweltfreundlich. Die PIP Kultur verstoffwechselt organischen Schmutz aktiv und verhindert eine Umwandlung in riechende flüchtige Verbindungen bzw. kann auch, je nach Art des Mikroorganismus und der Geruchssubstanzen, geruchsbildende Mikroorganismen verdrängen. Durch die Anreicherung der PIPs werden im Zuge dessen geruchsbildenden Mikroorganismen weitgehend eliminiert. Diese Methodik wird bereits erfolgreich eingesetzt in der Klinikhygiene [11], in Haushalt, Tiermast und Aquakultur, aber auch besonders in der Industrie im Prozesswasser, beispielsweise in Kühltürmen und Klimaanlage. Ein Einsatz in Recycling-Waschkreisläufen außerhalb diesem Forschungsvorhaben ist den Antragstellern sowie auch dem Handel dieser PIP Produkte unbekannt.

1.2 Projektziel

Das übergeordnete Ziel war die Prüfung der Möglichkeit geruchsaktive Substanzen oder die Verunreinigungen, die zu Geruchsveränderungen führen, schon während der Kunststoffwäsche zu reduzieren. Dabei sollte die zuvor beschriebene biologische PIP Technologie zum Einsatz kommen und das etablierte Konzept in die Kunststoff-Recyclingbranche transferieren. Dabei sollte auf marktverfügbare Bakterienlösungen zurückgegriffen werden. Des Weiteren sollte durch die Inputcharakterisierung auch der Stand der Technik hinsichtlich Geruch abgebildet werden, um zum Einen den Einsatz der PIP's zu vergleichen und zum Anderen die Schwierigkeiten der bisherigen Technologien aufzuzeigen.

1.3 Lösungsansatz

Der Lösungsansatz bestand darin, post-consumer Abfälle mit bakterienbeimpftem Wasser während der Kunststoffaufbereitung zu behandeln, um geruchsbildende Substanzen und potenzielle Vorläuferverbindungen zu reduzieren. Die gereinigten Kunststoffe wurden olfaktorisch durch ein Testpanel bewertet und dem Stand der Technik gegenübergestellt.

2. Hauptteil

Das Projekt gliedert sich in drei Hauptphasen: Forschung und Entwicklung, Demo- und Beurteilungsphase. Insgesamt wurden die Phasen in neun Arbeitspakete unterteilt. Nachfolgend sind zunächst die verwendeten Bewertungs- und Durchführungsmethoden beschrieben und anschließend wird auf die Projektergebnisse in der jeweiligen Phase näher eingegangen. Die sensorische Bewertung/Analytik (AP3 und AP5) wird zum besseren Verständnis direkt in den jeweiligen AP (1,2,4) der Waschprozesse diskutiert.

Arbeits- und Zeitplanung		Zeit / Monate																								
AP-Nr	Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
E&E Phase																										
1	Screening und Evaluierung der Inputabfälle																									
2	Laborstudie Waschprozess																									
3	Geruchsanalytik																									
Meilenstein 1 Technische Möglichkeiten einer Sensorik für wirtschaftlich nutzbare Bedingungen																										
Demophase bei kmU																										
4	Waschversuche																									
5	Geruchsanalytik und Optimierungsarbeiten																									
Meilenstein 2 Erfolgreiche Umsetzung der Überwachungs- und Kontrollmaßnahmen sowie wirtschaftlichen auswertbaren Bedingungen																										
Beurteilungsphase																										
7	Kreislaufführung Waschwasser																									
8	Wirtschaftlichkeits- und Umweltbetrachtung																									
9	Dokumentation und Öffentlichkeitsarbeit																									

Abbildung 4 Arbeits- und Zeitplanung

2.1 Angewendete Methoden

2.1.1 Dreiecksprüfung nach DIN EN ISO 4120

Jede Prüfperson erhielt zwei Sätze von drei Proben (Triade), von denen zwei identisch waren. Dabei wurden jeweils das Probenmaterial (Flakes, Wasser) in ein Sensorikgefäß (Volumen 140 mL) gefüllt und mit dem zugehörigen Deckel verschlossen. Anschließend wurde jede Probe mit einer dreistelligen Zahl codiert. Jede Triade bestand somit aus drei Proben, jede mit einer unterschiedlichen Verschlüsselung. Die Proben (A und B) wurden randomisiert nachfolgendem Schlüssel dem Panel dargereicht:

ABB / BAA / ABA / BBA / BAB / AAB

Jede Prüfperson bewertete die Triaden, die ihnen im Zufallsprinzip zugewiesen wurden. Die Aufgabe bestand darin, die abweichende Probe orthonasal (durch Riechen) zu erkennen. Die Prüfer mussten in jedem Fall eine Aussage treffen, auch wenn die Auswahl der abweichenden Probe auf einer Vermutung basierte (forced choice Prinzip). Die Anzahl richtiger Antworten wurde addiert und auf signifikante Unterschiede überprüft.

2.1.2 Deskriptive Analyse: Profilanalyse

Für die deskriptive Bewertung zusammen mit der Bewertung der Gesamtgeruchsintensität wurde ca. 2 g ($\pm 0,1$) der jeweiligen Probe, des Abfalls, der recycelten Pellets oder 1 ml ($\pm 0,1$) des Waschwassers verwendet. Die Proben wurden in je 140 ml bedeckten Glasgefäßen den Panelisten vorgelegt. Die Analyse des Geruchsprofils erfolgte in drei Phasen nach DIN EN ISO 13299:2016: In der ersten Phase wurden die orthonasalen Eindrücke von den Panelisten einzeln beschrieben. Nach dem Sammeln aller Geruchsqualitäten, einigte sich das Panel auf die Hauptattribute sowie auf die jeweilige Geruchs-Referenz (Zustimmung von mehr als der Hälfte der die Diskussionsteilnehmer). Im letzten Schritt wurden die

Panelisten gebeten, die Intensitäten dieser Attribute im Gesamtgeruch auf einer Skala von 0 (keine Wahrnehmung) bis 10 (starke Wahrnehmung) zu bewerten. Als Referenzverbindungen wurden: Skatol (fäkal), p-Kresol (fäkal, pferdestallartig), Dimethyltrisulfid (knoblauchähnlich, kohlig), 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin (erdig), 3-Methylbutansäure (käsige, schweißig) und (E)-Non-2-enal (fettig, kartonartig), Octanal (seifig, citrusartig) und Essigsäure (nach Essig) ausgewählt und den Panelisten in Form von Riechstiften präsentiert.

Zusätzlich wurden die Panelisten gebeten, den Gesamtgeruch der verschiedenen Probenmaterialien auf der gleichen Skala im Bereich von 0 (keine Wahrnehmung) bis 10 (starke Wahrnehmung) zu bewerten. Die Unterschiede in der Intensität der einzelnen Attribute sowie dem Gesamtgeruch wurden paarweise auf Signifikanz analysiert, indem der Wilcoxon-Test nach dem Nachweis einer nicht-normalen Verteilung mit dem Shapiro-Wilk-Test und alle signifikanten Unterschiede zwischen den Stichproben mit dem Friedman-Test auf einem Signifikanzniveau von 5% ermittelt wurden.

2.1.3 Probenvorbereitung für die gaschromatographische Analyse

Es wurden jeweils 5 g ($\pm 0,05$ g) Probenmaterial (Abfall, Pellets) mit ca. 100 mL-200 mL frisch destilliertem Dichlormethan versetzt und bei Raumtemperatur 60 Minuten unter stetigem Rühren extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase abfiltriert und die nicht flüchtigen von den flüchtigen Probenbestandteilen mittels Hochvakuumdestillation (SAFE) abgetrennt (1). Die Hochvakuumdestillation ist eine schonende Aufarbeitungsmethode, da die Destillation bei niedrigen Temperaturen erfolgt, wodurch eine Fragmentierung sowie Generierung von Geruchsstoffen weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Das so erhaltene Destillat wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend schonend bei 50 °C auf ~ 3 mL an einer Vigreux-Kolonnen (60 cm \times 1 cm ID) aufkonzentriert. Abschließend wurde das Destillat mittels Mikrodestillation auf ~ 100 μ L aufkonzentriert (2) und zur gaschromatographisch-olfaktometrischen Analyse eingesetzt.

Zur Gewinnung der flüchtigen Fraktion aus den Waschwasserproben wurden 80 ml Dichlormethan zu 20 ml des jeweiligen filtrierten Wassers hinzugefügt. Nach Rühren für 30 Minuten wurde das zuvor beschriebene Aufbereitungsverfahren durchgeführt. Dies schließt die Verwendung von Solvent Assisted Flavor Evaporation (SAFE) zur Abtrennung der nichtflüchtigen von den flüchtigen Verbindungen sowie zwei weitere Konzentrationsschritte auf den jeweiligen Probenextrakt mit ein. Zum Nachweis, dass die angewandten Aufbereitungsverfahren geeignet waren für Rückgewinnung repräsentativer Geruchsextrakte, jeweils ein Tropfen unverdünnter endgültiger Extrakt wurde auf ein Filterpapier aufgetragen und sein Geruchseindruck wurde jeweils mit dem Geruch der Originalprobe verglichen.

2.1.4 Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O)

Die hochauflösende gaschromatographisch-olfaktometrische (GC-O) Analyse wurde an einem TRACE GC (Thermo Fisher Scientific Inc., MA, USA) durchgeführt, ausgestattet mit einer DB-FFAP Kapillarsäule in den Dimensionen 30 m \times 0,32 mm ID mit 0,25 μ m Filmdicke (J & W Scientific, USA). Ein Aliquot (2 μ L) des Probendestillats wurde manuell mittels Cold on-column Technik (40 °C) appliziert. Nach 2 min wurde die Temperatur mit 8 °C/min auf 235 °C (DB-FFAP) erhöht und für 5 min beibehalten. Die Fließgeschwindigkeit des Trägergases Helium betrug 1,9 ml/min. Am Ende der Trennsäule wurde das Eluat durch einen inerten Y-Splitter 1:1 aufgeteilt und durch zwei desaktivierte Kapillaren der gleichen Länge (30 cm \times 0,32 mm ID) zu einem FID (250 °C) und zu einem Odour Detection Port (ODP, 240 °C) geführt. Die linearen Retentionsindizes (RIs) der Verbindungen wurden unter Verwendung einer homologen Reihe von n-Alkanen (C6-C26 für DB-FFAP; C6-C18 für DB-5) berechnet (3). Die GC-O-Analyse des unverdünnten Destillats wurde von zwei geschulten Panelisten des Fraunhofer IVV Sensorikpanels

durchgeführt, um mögliche interindividuelle Wahrnehmungsunterschiede hinsichtlich Geruchsintensität und -qualität zu berücksichtigen.

2.1.5 Geruchsextraktverdünnungsanalyse

Im Rahmen einer Geruchsextraktverdünnungsanalyse (GEVA) wurde der jeweilige Verdünnungsfaktor (Odour Dilution, OD) der geruchsaktiven Verbindungen bestimmt, indem das Destillat schrittweise mit Dichlormethan (1:3; 1:9; 1:27; 1:81; 1:243; v/v) (1:10, 1:100; v/v) verdünnt und mittels GC-O analysiert wurde. Die höchste Verdünnung, bei der ein Geruch einer einzelnen Verbindung noch wahrnehmbar war, ist der OD-Faktor für diesen Geruchsstoff. Je höher der OD-Faktor, desto wahrscheinlicher ist der Beitrag dieses Geruchsstoffes für den Gesamtgeruch. Das unverdünnte Destillat wird dabei als OD 1 definiert.

2.1.6 Strukturaufklärung mittels Gaschromatographie Olfaktometrie/ Massenspektrometrie (GC-O/MS)

Das verwendete Gaschromatographie-Massenspektrometrie-System bestand aus einem Thermo GC Ultra gekoppelt an ein Massenspektrometer DSQ II (Thermo Fischer Scientific, Dreieich, Deutschland). Die GC-O/MS Messungen erfolgten an einer DB-FFAP Trennkapillare (30 m × 0,25 mm ID; 0,25 µm Filmdicke; J & W Scientific, USA). Die Probenaufgabe erfolgte automatisiert durch einen Multi-Purpose-Autosampler (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany) mittels Cold on-column Technik über ein PTV-Injektorsystem. Bei einer Starttemperatur von 40 °C erfolgte nach 2 min ein Anstieg der Temperatur von 8 °C/min bis zu einer Endtemperatur von 235 °C. Der Fluss des Trägergases Helium betrug 3,3 mL/min. Am Ende der Kapillarsäule erfolgte eine Auftrennung des Eluats über zwei desaktivierte Kapillarsäulen hin zu einem Odour Detection Port (250 °C) und dem MS. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte im positiven Elektronenstoßionisationsmodus (EI) bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV.

2.1.7 Strukturaufklärung mittels zweidimensionaler GC-O/MS

Das zweidimensionale (2D) GC-System des Fraunhofer IVV setzt sich aus zwei Gaschromatographen des Typs CP 3800 (Varian, Darmstadt, Germany) zusammen, wobei die zweite Dimension an ein Massenspektrometer des Typs Saturn 2200 (Varian, Darmstadt) gekoppelt ist (Abbildung 1). Für die 2D-GC-MS/O Messungen wurden folgende Kapillarsäulen verwendet:

Erste Dimension: DB-FFAP: 30 m × 0,32 mm ID; 0,25 µm Filmdicke (J & W Scientific)

Zweite Dimension: DB-5: 30 m × 0,25 mm ID; 0,25 µm Filmdicke (J & W Scientific)

Die Probenapplikation (2 µL) erfolgte automatisiert mittels der Cold on-column Technik bei einer Ofentemperatur von 40 °C durch einen Multi-Purpose-Autosampler (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany). Nach 2 min erfolgte ein Temperaturanstieg von 8 °C/min auf 240 °C in der ersten sowie auf 250 °C in der zweiten Dimension. Die finale Ofentemperatur wurde jeweils für 5 min gehalten. Der Trägergasfluss war konstant bei 2,5 mL/min. Der Elutionsbereich, der die Zielverbindungen enthielt, wurde vom ersten GC-System auf eine Kühlfalle transferiert, die mittels flüssigem Stickstoff auf -100 °C gekühlt wurde. Ein schlagartiges Erhitzen der Kühlfalle überführte die flüchtigen Anteile in das zweite GC-System. Am Ende der Kapillarsäule des 2. Ofens erfolgte eine Auftrennung des Eluats über zwei desaktivierte Kapillarsäulen hin zu einem Odour Detection Port (ODP, 250 °C) und dem MS, was eine gleichzeitige Aufnahme von Massenspektren im positiven EI-Modus bei 70 eV und die Wahrnehmung der Geruchsqualitäten der jeweiligen geruchsaktiven Verbindungen am ODP ermöglicht.

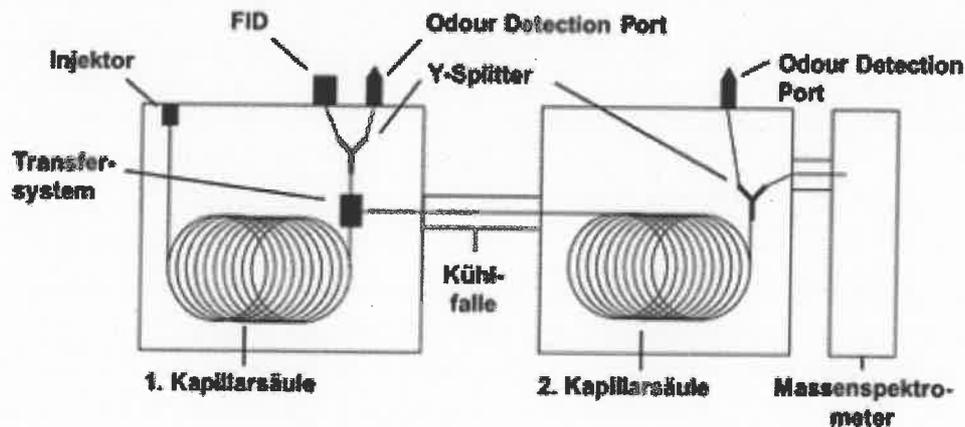


Abbildung 5 Schematische Darstellung des 2D-GC-MS/O Systems

2.1.8 Gesamtkeimzahl/Sporenzahl

Die Bestimmung der Keimzahl wurde entsprechend der EN ISO 4833-1:2013 „Mikrobiologie der Lebensmittelkette- Horizontales Verfahren zur Zählung von Mikroorganismen-Teil 1: Koloniezählung bei 30°C mittels Gussplattenverfahren“ durchgeführt. Dabei wurde im Gussplattenverfahren auf Plate Count Agar ausplattiert und die Keimzählung nach der Bebrütung bei 30°C für 72 Stunden vorgenommen.

Bei der Keimzahlbestimmung von Abfallproben musste eine vorangehende Probenvorbereitung stattfinden und die Keime des Abfalls mit einem Extraktionshilfsmittel in Lösung gebracht werden. Dazu wurde der Abfall in einen durch ein Flies zweigeteilten sterilen Beutel gegeben und eine sterile Ringer/Tween 80 (0,01 %) zugegeben und mithilfe eines Smashers (1 Minute, 260 Schläge/Minute) homogenisiert. Die Unterteilung des Beutels ermöglichte die Entnahme der feststofffreien Lösung, von der dann analog zu den flüssigen Proben die Keimzahl bestimmt wurde.

Zur Bestimmung der Anzahl fakultativ anaerober endosporenbildender Bakterien wurde eine Pasteurisierung der bereits zur Bestimmung Keimzahl hergestellten Verdünnungen durchgeführt. [12] Dazu wurden diese in ein auf 80°C temperiertes Wasserbad gestellt und mittels eines Referenzgefäßes die Haltezeit von 32 Minuten bei 80°C kontrolliert. Dadurch wurden vegetative Formen abgetötet und es entstehen selektive Bedingungen für fakultativ anaerobe Endosporenbildner, wie Bacillen. Anschließend wurde die Anzahl der Kolonien bildenden Einheiten ebenfalls im Plattengussverfahren bestimmt.

2.1.9 Waschversuche im Labormaßstab

Die Waschversuche mit Leitungswasser und Temperatureinwirkung (Kalt- und Heißwäsche, AP2) wurden auf einer Heizplatte und einem Rührer im Becherglas durchgeführt.

Die Waschversuche mit den probiotischen Bakterien wurden bei Raumtemperatur auf einem Laborschüttler durchgeführt. Folgende zwei auf dem Markt befindliche Produkte wurden für die Versuche verwendet:

PIP Aquatec basic

- Das Produkt PIP Aquatec Basic ist ein „starkes probiotisches Konzentrat für die Behandlung von großen industriellen Wassersystemen wie Kühlwasser und Prozesswasser“. Dabei verstoffwechseln die enthaltenen probiotischen Bakterien organischen Schmutz und verhindern

dadurch eine Wassertrübung, Geruchsbildung und Biofilmbildung. Die PIP Bakterien sollen in der Lage sein, Mikroorganismen in Wassersystemen zu verdrängen, die stinkende, flüchtige Gase, wie Schwefel-Verbindungen oder Buttersäure produzieren und selbst nur nicht-riechende flüchtige Verbindungen abgeben. Diese positiven Effekte werden durch mehrere verschiedene probiotische Spezies mit 50 Millionen Keimen pro Milliliter umgesetzt.

- Die Bakteriensuspension ist eine nahezu geruchslose milchig-trübe Flüssigkeit. [13]

EM aktiv – Effektive Mikroorganismen

- Bei dem Produkt EM aktiv (für Boden und Pflanzen) handelt es sich um ein probiotisches Präparat das sogenannte „Effektive Mikroorganismen“ enthält. Diese wurden ursprünglich in Japan für die Anwendung in der Landwirtschaft entwickelt und werden mittlerweile in vielen Bereichen wie der Wasser- und Energiewirtschaft eingesetzt. [14] Dabei handelt es sich um eine „mikrobielle Mischkultur aus circa dreizehn verschiedenen Stämmen, überwiegend Milchsäurebakterien, Hefen und Photosynthesebakterien“. [15] Beim Einsatz als Reinigungsmittel sollen sie hartnäckigen Schmutz lösen, Gerüche eliminieren und so das Raumklima verbessern. Diese Reinigungswirkung basiert auf der Verdrängung von Krankheitskeimen und soll durch die Dominanz der effektiven Mikroorganismen einen nachhaltigen Effekt haben. [16]

Bei der Durchführung der Waschprozesse wurde jeweils mit demselben Verhältnis Kunststoffabfall/Wasser (25 g Abfall/L Leitungswasser) gearbeitet.

Zur Fertigstellung der Proben nach den Waschprozessen wurde jeweils eine Fest-Flüssigtrennung (Maschenweite 1 mm) durchgeführt und mit demselben Volumen des Versuchsansatzes mit Wasser auf dem Sieb nachgewaschen. Anschließend wurde der Abfall bei 65°C in 3-4 Stunden getrocknet.

2.2 Projektphase 1

2.2.1 Screening- und Evaluierung der Inputabfälle

Zu Beginn des Projektes erfolgte sowohl die Auswahl der Inputmaterialien als auch die Untersuchung hinsichtlich des Geruchs nach dem Waschprozess aus einer industriellen Recyclinganlage, welche den derzeitigen Stand der Technik abbildet. Im Fokus waren dabei vor allem die post-consumer Folienabfälle, da diese einen starken Geruch aufwiesen. Dabei sollte zunächst herausgefunden werden, ob sich die beiden Folienfraktion 310 und 323 geruchlich stark unterscheiden. Optisch ließen sich die Materialien kaum unterscheiden (Abbildung 6).

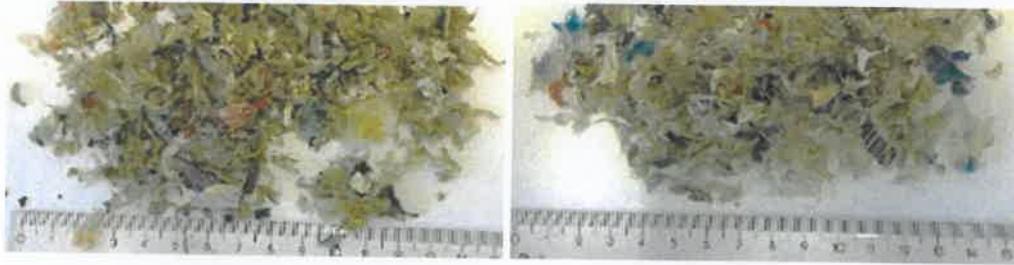


Abbildung 6 MPO flex 323 (links), Kunststofffolien 310 (rechts)

Während der Kunststoffsortierung (Abbildung 2), werden die beiden Fraktionen anhand des Größenausschluß unterschieden, bei der Fraktion 310 (Folien > 220 mm) wird versucht somit einen möglichst hohen PE-Anteil zu erzeugen und die Multilayer Folien (Folien 20-220 mm) möglichst abzutrennen. Tabelle 1 beinhaltet die Sortierspezifikation der untersuchten Proben.

Tabelle 1 Sortierspezifikation der MPO flex 310 und 323 [13]

310 (Folien)	323 (MPO-flex)
gebrauchte, restentleerte, systemverträgliche Artikel aus Kunststoff-Folie, Fläche > DINA4 wie z.B. Beutel, Tragetaschen, Schrumpffolien, inkl. Nebenbestandteile Etiketten usw.	Gebrauchte, restentleerte, systemverträgliche, verpackungstypische, flexible Artikel aus PO Kunststoffen (PE,PP) wie Folien, Tüten (inkl. Albedampfte) und formstabilen PO Kunststoffen wie Schalen, Deckel inkl. Nebenbestandteile wie Verschlüssen, Etiketten usw.

Die beiden Sortierfraktionen wurden nach der Fe-Abreicherung zerkleinert und den Waschversuchen mit den Bakterienlösungen für AP2 zur Verfügung gestellt. Um die geruchliche Belastung als Stand der Technik nach einer Folienwäsche abzubilden wurden für die Charakterisierung sowohl die gereinigten Flakes nach der Entwässerung und nach der Granulierung sensorisch und analytisch bewertet. Des Weiteren wurde das dazugehörige Waschwasser ebenfalls untersucht. Für beide Sortierfraktionen wurde die gleiche Anlage verwendet, d.h. gleiches Waschwasser.

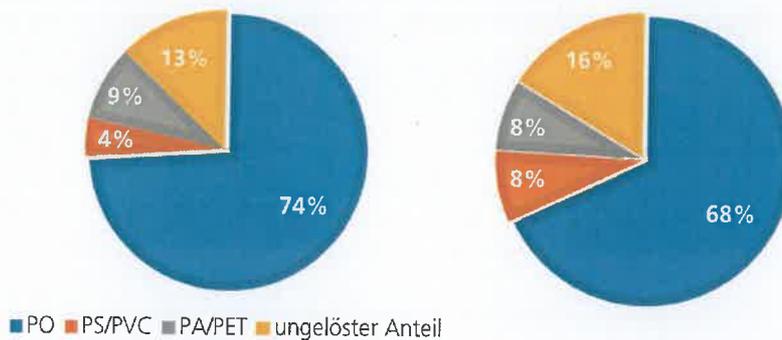


Abbildung 7 Kunststoffzusammensetzung der Sortierfraktion 323 (links) und 310 (rechts)

Bei der Sortierfraktion 310 wurde ein höherer PO Anteil erwartet als bei der Sortierspezifikation 323. Die Kunststoffzusammensetzung der Abfallproben wurde mittels Löseversuch bestimmt. Dazu wurden spezifische Lösemittel eingesetzt, um die Kunststoffgruppen: PO, PVC/PS, PA/PET im Abfall zu ermitteln. Die Ergebnisse in Abbildung 7 zeigen, dass sich die Kunststoffzusammensetzung nur geringfügig unterscheidet, die Sortierfraktion 310 zeigt gegen die Erwartung einen 6% geringeren PO Anteil auf. [14]

Weiterhin wurden beide Folienfraktionen auf ihre Eingangskeimbelastung untersucht. Das Inputmaterial 310 zeigte im Vergleich eine deutlich höhere Keimbelastung mit 4.1×10^8 KBE/g als das Material 323 (3.2×10^6). Der Anteil an sporenbildenden Einheiten lag bei beiden Abfällen bei 7.2×10^5 Sporen/g. Die höhere Keimbelastung des Material 310 resultierte vermutlich aus dem höheren Feuchtigkeitsanteil, dieser lag bei 4 % im Vergleich zu ~1.3% bei dem Material 323. Die sensorische Beurteilung der beiden Abfälle erfolgte durch 9 geschulte Panelisten (zwischen 21 bis 55 Jahren). Das Konsensprofil ergab fünf Attribute, die mit den jeweiligen Referenzaromen auf einer Intensitätsskala von 0 (nicht wahrnehmbar bis 10 stark wahrnehmbar) bewertet wurden: erdig (2,3-diethyl-5-methylpyrazin), käsig/schweißig (3-Methylbuttersäure), fettig/nach Karton ((E)-2-Nonenal), seifig/citrusartig (octanal), nach Essig (Essigsäure). Die Bewertung der einzelnen Attribute ist in Abbildung 8 dargestellt. Dabei waren die intensivsten Attribute käsig/schweißig mit Mittelwerten von 6,6 (Fraktion 310) und 5,2 (Fraktion 323). Der erdige Geruchseindruck wurde in der Abfallfraktion 310 mit einer mittleren Intensität von 4,4 und in der Fraktion 323 mit 3,9 wahrgenommen. Der essigartige Geruch (3,4 und 3,2) sowie die fett/kartonartigen Noten (3.2 und 2.9) und die seifenartigen/citrusartigen (2.7 und 3.0) Qualitäten wurden mit etwas geringeren Intensitäten in beiden Abfallfraktionen bewertet. [14]

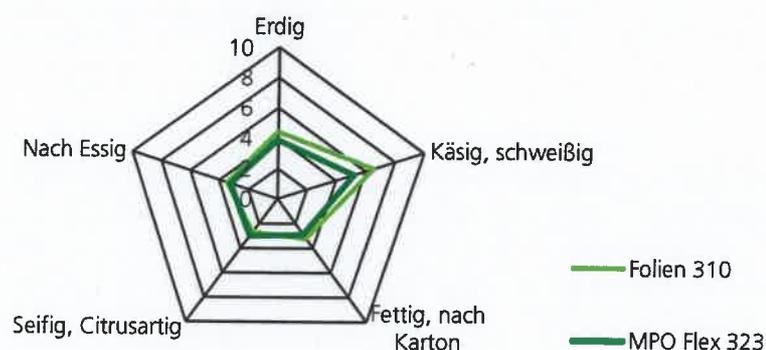


Abbildung 8 Geruchsprofil der Inputmaterialien 310 und 323 [14]

Die Verschmutzung der Folien wird in Abbildung 9 mit der Wasserprobe deutlich.



Abbildung 9 Waschwasserprobe aus einer Recyclinganlage der Fraktionen 323

Die Bewertung der einzelnen Attribute der dazugehörigen Waschwässer ist in Abbildung 10 dargestellt. Im Gegensatz zum Abfall selbst, wurden als Geruchsdeskriptoren fäkal, knoblauchähnlich/kohlartig, käsig/schweißig und pferdestallähnlich/fäkal für den Geruch der beiden Waschwasserfraktionen festgelegt. Dabei wurde die Geruchsqualität fäkalisch mit einer Bewertung von 8.3 als am intensivsten empfunden (Wasser 310) und 8.7 (Wasser 323), gefolgt von der pferdestallartigen/fäkalischen Geruchsqualität mit Mittelwerten von 5,3 (Wasser 310) und 5,7 (Wasser 323). Die Geruchsdeskriptoren knoblauchähnlich/kohlähnlich (4,0 und 3,2) und käsig/schweißig (2,9 und 2,8) wurden mit niedrigeren Intensitäten bewertet für beide Waschwasserfraktionen. Die Prüfung auf statistische Signifikanz ergab keine signifikanten Unterschiede (Wilcoxon-Test $p > 0,05$) in den Intensitätsbewertungen der definierten Geruchsattribute, weder für die Abfallproben, noch das Waschwasser.

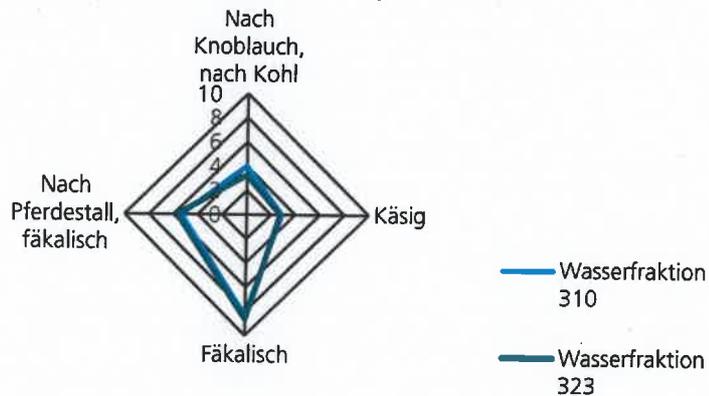


Abbildung 10 Geruchsprofil der Wasserfraktion 310 und 323 [14]

Die Bewertung der Gesamtgeruchsintensitäten ergab hohe Gesamtgeruchsintensitäten mit Mittelwerten von 7.8 (Abfallfraktion 310) und 7.1 (Abfallfraktion 323). Die Gesamtgeruchsintensität der beiden Waschwasserfraktionen zeigten mit 10.0 die maximale Intensität. Der Wilcoxon-Test zur Signifikanz bei einem Signifikanz Niveau von 5 % zeigten keine signifikanten Unterschiede in der Bewertung der Geruchsintensitäten.

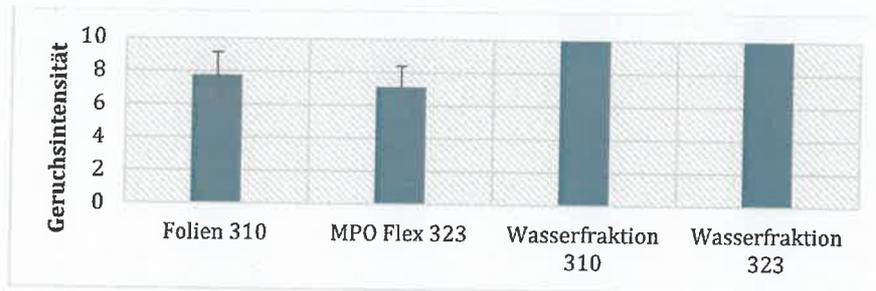


Abbildung 11 Gesamtgeruchsintensität der Folienabfälle 310, 323, und des korrespondierenden Waschwassers 310 und 323

Da weder zwischen den Folienabfällen, noch den Wasserfraktionen signifikante Unterschiede ermittelt werden konnten, fokussierten sich weiterführende Analysen auf das MPO Flex 323 Material. Die Annahme, dass die MPO flex 323 stärker verunreinigt ist konnte nicht bestätigt werden.

Um den Übergang bzw. den Eintrag des Waschwassers auf das finale Produkt (recycelte Pellets) eingehend zu untersuchen, wurden demnach die Fraktion 323 nach dem Waschen, sowie daraus produzierte Pellets eingehend sensorisch und analytisch charakterisiert. Dabei wurde ein direkter Vergleich der Geruchsprofile für den Ausgangsabfall, den gewaschenen Abfall und die recycelten Pellets der Fraktion 323 vorgenommen (Abbildung 12). Das Geruchsprofil der gewaschenen Abfallfraktion 323 zeigte große Ähnlichkeiten mit der Ausgangsabfallfraktion, da die gleichen Geruchsattribute gewählt und mit ähnlichen Intensitäten von 6,4 (käsig/schweißig), 3,9 (erdig), 3,1 (essigartig), 3,0 (fett/kartonartig) und 2,7 (seifig/citrusartig) im gewaschenen Abfall eingestuft wurden. Dabei zeigten die Intensitätsbewertungen der definierten Geruchsattribute keine signifikanten Unterschiede ($p \geq 0.05$) zwischen dem Ausgangs- und dem gewaschenen Abfall.

Der Vergleich die Geruchsprofile der gewaschenen Fraktion 323 mit den daraus hergestellten recycelten Pellets zeigt, dass die recycelten Pellets zusätzlich ein röstkaffeebohnenähnlicher Geruch beschreibt. Im Detail wurde diese Geruchsqualität mit einer signifikant höheren ($p \leq 0.001$) Intensität von 6,6 im Vergleich zum gewaschenen Abfall eingestuft. Im Gegensatz dazu zeigte das käsig-schweißige Geruchsattribut bei den recycelten Pellets eine hochsignifikant ($p \leq 0.001$) niedrigere Intensität von 2,1. Auch die übrigen Geruchsattribute erdig (2,4), fettig/kartonartig (2,4), essigartig (2,3) und seifig/citrusartig (1,5) wiesen in den recycelten Pellets geringfügig geringere Geruchsintensitäten auf als in der gewaschenen Abfallfraktion, obwohl diese Unterschiede nach dem angewandten Mann-Whitney U-Test nicht signifikant waren ($p \geq 0.05$). [14]

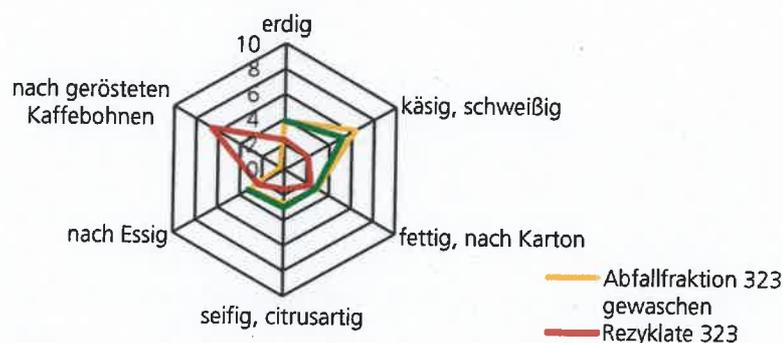


Abbildung 12 Geruchsprofil des ungewaschenen, gewaschenen Abfall 323 und der daraus geownnenen Rezyklate 323 [14]

Weiterhin wurden die Proben analytisch mittels GC-O untersucht, um den Beitrag einzelner Geruchsstoffe eingehend zu bewerten. In der vorliegenden Arbeit konnten erfolgreich mehr als 50 Geruchsstoffe in dem Post-Consumer-Folienverpackungsabfall, entsprechendem Waschwasser sowie den recycelten Pellets identifiziert werden. Dementsprechend ist dies die erste Studie, die die Geruchsstoffe während des gesamten Folienrecyclingprozesses durch die Kombination sensorischer und analytischer Techniken zeigt. Dabei zeigten beide Ansätze eine enge Korrelation. Zu den stärksten Gerüchen gehörten käsige, fäkale und knoblauchähnliche Noten, die direkt mit nachgewiesenen kurzkettigen Carbonsäuren sowie schwefel- oder stickstoffhaltigen Geruchsstoffen in Verbindung gebracht werden konnten. Die Dominanz dieser Geruchsstoffe mit wahrscheinlicher mikrobieller Herkunft stellte einen grundlegenden Unterschied zur Geruchszusammensetzung von Post-Consumer-HDPE [15], [16] dar. Der alleinige Nachweis einiger dieser Geruchsstoffe im Waschwasser oder mit höheren OD-Faktoren könnte mit einer noch höheren mikrobiellen Aktivität in den rezirkulierten Waschwässern zusammenhängen. Im Allgemeinen zeigen die in den Abfällen nachgewiesenen Geruchsstoffe nach den Ergebnissen der cOEDA eine hohe Persistenz entlang des Recyclingprozesses. Insbesondere die meist hydrophoben Geruchsstoffe, wie die typischen Duftstoffe, waren in den Abfällen und recycelten Pellets intensiver als in den Wässern. Entsprechend zeigte das Waschen und Extrudieren keinen signifikanten Einfluss auf die Geruchsbelastung der analysierten Proben hinsichtlich der Gesamtintensität. In den recycelten Pellets wurde jedoch zusätzlich ein Röstkaffee-ähnlicher Geruch wahrgenommen, der höchstwahrscheinlich mit dem Röstkaffee-ähnlich riechenden Geruchstoff 2-Methyl-2-heptanethiol zusammenhängen könnte, da sein OD-Faktor in den recycelten Pellets im Vergleich zu den gewaschenen Abfällen erheblich zunahm. [14]

3.2.2 Heiß- und Kaltwäsche der MPO flex 323

Zur Evaluierung des Geruches nach einer Kunststoffwäsche mit Bakterienlösungen wurde zunächst der Geruch des Abfalls ohne den Zusatz von Bakterien untersucht, um später einen möglichen Effekt durch die Zugabe der Mikroorganismen darstellen zu können. Dazu wurde der Abfall mit einer herkömmlichen Kalt- und Heißwäsche im Labormaßstab behandelt. Bei der Kaltwäsche wurde der Abfall mit 50°C und bei der Heißwäsche mit 90°C für 15 min behandelt. Die Abbildung 13 zeigt ein Geruchsprofil mit 7 verschiedenen Geruchscharakteristika, der unbehandelten Abfallprobe (schwarz), nach einer Kalt- (blau) und nach einer Heißwäsche (rot). Das Geruchsprofil zeigt eine Abnahme der Geruchsintensität nach Citrus, seifig und schweißig/käsige mit Steigerung der Waschtemperatur. In der Hedonik und der Gesamtintensität wurde jedoch nur ein signifikanter Unterschied zwischen unbehandelter und heißgewaschener Abfallprobe festgestellt. Allerdings wurde auch nach der Heißwäsche der Geruch immernoch deutlich negativ wahrgenommen.

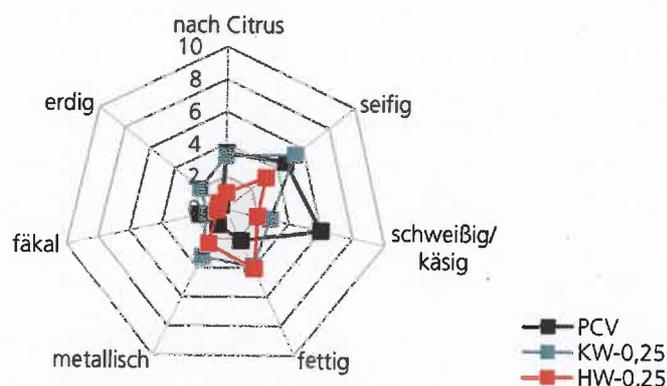


Abbildung 13 Geruchsprofil der Abfallprobe des PVC (post-consumer Abfall 323 unbehandelt), KW-0,25 (nach 15 min Kaltwäsche) und HW-0,25 (nach 15 min Heißwäsche)

3.2.3 Adaption der PIP- Bakterien im Abfall

Da die Bacillus-Bakterien in PIP Aquatec Basic als Sporen vorliegen (Angaben vom Hersteller), erfolgte vor der Kunststoffwäsche eine Adaptionphase. In der ersten Phase sollte die Keimung der Sporen erreicht und möglichst aktive vegetative Bacillen erzeugt werden. Abbildung 14 zeigt den Versuchsstand der Adaptionphase. Dazu wurden 180 g Abfall in Wasser gelegt und täglich mit PIP-Lösung (1ml) beimpft. Um ausreichend Sauerstoffeintrag im System zu gewährleisten, wurde die Apparatur auf einen Schüttler gestellt. Täglich wurde ein Teil des Systems erneuert, denn der neue Abfall sorgte für Nährstoffe und das Wasser für neuen Platz für aktives Zellwachstum. Täglich wurde eine Probe für mikrobiologische Untersuchungen genommen.



Abbildung 14 Versuchsaufbau der Adaptionphase mit PIP Aquatec Basic in einem Topf (1) auf einem Laborschüttler (2) mit Beschwerung (3)

Die Abbildung 15 zeigt, dass die Keimzahl beim Versuchsbeginn bei $3,7 \cdot 10^4 \text{ ml}^{-1}$ lag und bis Tag 4 anstieg. Ab Tag 4 blieb die Zellzahl bis Versuchsabbruch auf einem ähnlichen Niveau bei $3,9 \cdot 10^7 \text{ ml}^{-1}$ (schwarze Linie). Der Wert an Tag 8 wurde als Ausreißer betrachtet und nicht weiter berücksichtigt, da dieser über der einfachen Standardabweichung lag. Des Weiteren sind ab Tag 7 die Anzahl fakultativ endosporenbildender Bakterien eingezeichnet. Diese betrug $6,6 \cdot 10^3 \text{ ml}^{-1}$ und blieb bis zum Versuchsende konstant. Mit der täglichen Zugabe von $\sim 5,3 \cdot 10^3 \text{ ml}^{-1}$ PIP-Keimen auf den Versuchsansatz ist auszuschließen, dass allein diese Zugabe für den Anstieg der Zellzahl verantwortlich war.

Die Untersuchung der Adaption der PIP-Keime an den verwendeten Post-Consumer Verpackungsabfall ergab, dass sich die zugegebenen Bacillus-Keime unter den erzeugten Bedingungen vermehren können. Es war zu erkennen, dass die Bacillus-Sporen eine Zeit benötigten um auszukeimen, um in einer Anwachsphase die nötigen Enzyme zu bilden bis exponentielles Wachstum folgte. Danach stellte sich eine stationäre Phase ein und die tägliche Erneuerung eines Teil des Systems reichte aus, um störende Stoffwechselmetabolite zu entfernen und neue Nährstoffe einzutragen, um den Übergang in eine Absterbephase, bzw. die Sporulation der Bacillen zu verhindern.

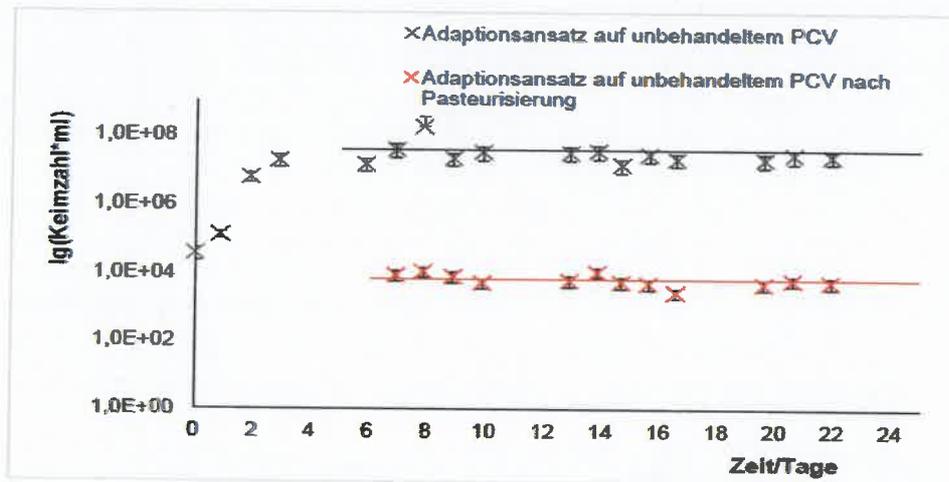


Abbildung 15 Zeitlicher Verlauf der Keimzahl des Adaptionsprozess mit PIP Aquatec Basic-Keimen an dem Folienabfall 323 vor und nach Pasteurisierung

Um die Auskeimung der Bacillen im Abfall weiter zu betrachten wurden dieselben Versuchsbedingungen in kleinerem Maßstab nachgestellt, und zunächst im Post-Consumer Verpackungsabfall vorhandenen Keime durch Sterilisation eliminiert. Dazu wurden drei Versuchsanstätze (300 ml Leitungswasser + 15 g Abfall) bei 135°C für 30 Minuten autoklaviert. Anschließend erfolgte die tägliche Beimpfung von 2 Versuchsanstätzen unter aseptischen Bedingungen (täglich 75µL) und ein Kontrollansatz wurde nicht beimpft. Ein weiterer Ansatz wurde parallel behandelt und weder zu Beginn autoklaviert, noch täglich beimpft. In Abbildung 16 wurden die Keimzahlergebnisse der Anwachsphase auf sterilem PCV (Δ) und vergleichend die bereits vorher gezeigten Ergebnisse der Adaption unter unsterilen Bedingungen (X) dargestellt. Beide Versuche erreichten nach 3 Versuchstagen dasselbe Niveau von $3,9 \cdot 10^7$ KBE*ml⁻¹. Bei einer Referenzprobe (\circ) mit nicht sterilisiertem PCV in Wasser ohne Zugabe von probiotischen Bakterien wurde bis Tag 4 eine Keimzahl von $2,1 \cdot 10^5$ erreicht.

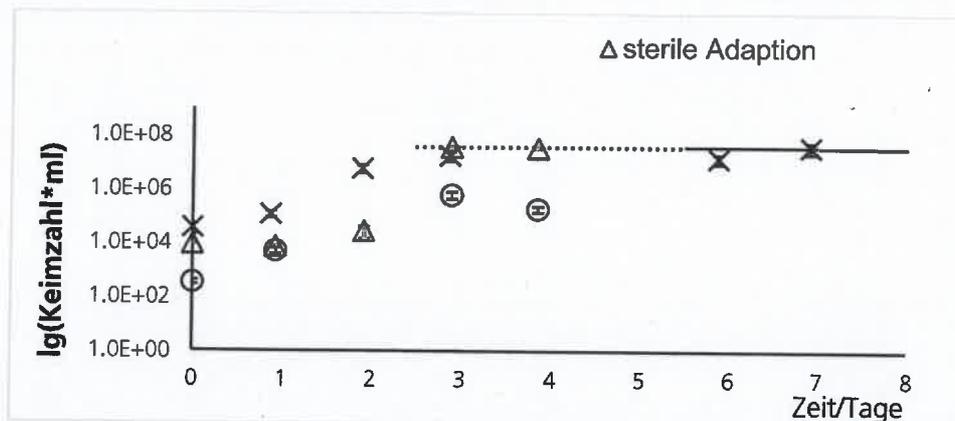


Abbildung 16 Vergleichende Gegenüberstellung der Anwachsphase der Adaption von PIP Aquatec Basic an unbehandeltem PCV (Adaption s. 5.1.3, X) und autoklaviertem PCV (Adaption s. 5.3.4, Δ) bezüglich der Gesamtkeimzahl

In Abbildung 17 sind die Ergebnisse derselben Proben nach einer Pasteurisierung aufgetragen. Diese zeigen, dass die Anzahl KBE der sterilen Adaption von Versuchsbeginn auf dem Niveau des Mittelwerts der unsterilen Adaption ($6,6 \cdot 10^3$ KBE \cdot ml $^{-1}$) waren. Die Referenzprobe (o) zeigt über den Versuchsverlauf eine stationäre Phase bei $1,9 \cdot 10^1$ KBE.

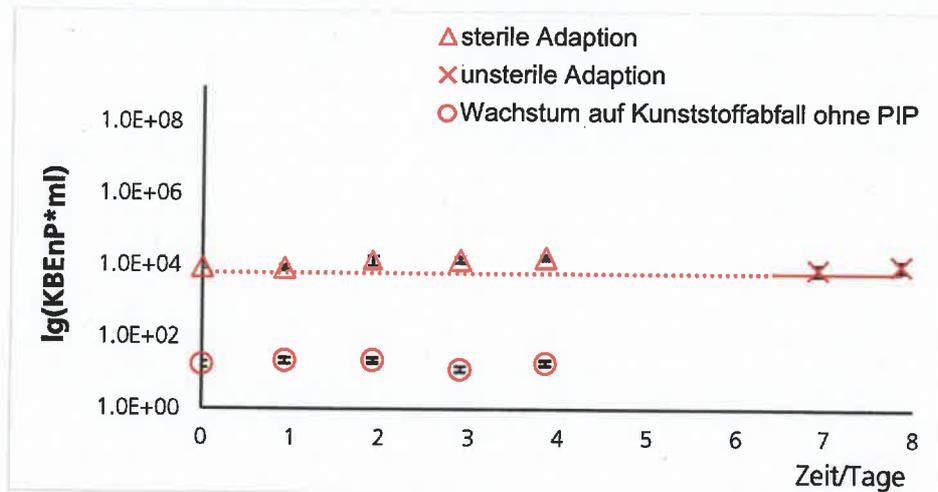


Abbildung 17 Vergleichende Gegenüberstellung der Anwachssphase von PIP Aquatec Basic auf unbehandeltem PCV (Adaption s. 5.1.3, X) und sterilem PCV (Adaption s. 5.3.4, Δ) bezüglich der Keimzahl nach der Pasteurisierung (KBE_{NP})

Die Kombination dieser Versuche ergibt, dass die PIP-Keime ausgekeimt und in eine messbare Zellteilung übergegangen sein müssen.

3.2.4 Kunststoffwäsche mit Einsatz der adaptierten Bakterien und EM

Anhand von Waschprozessen mit den adaptierten Bakterien wurde der Einfluss der Adaptionszeit auf die Geruchsreduktion untersucht. Dazu wurde die Bakterien suspension aus dem Adaptionsversuch nach zwei und drei Wochen entnommen und ein Waschprozess für 1,5 h von den Folienabfall 323 durchgeführt (Abbildung 18). Als Referenz wurde parallel der Folienabfall 323 mit reinem Wasser gewaschen.



Abbildung 18 Versuchsaufbau der Kunststoffwäsche mit Einsatz probiotischer Bakterien

Die generierten Proben wurden in einem Rangordnungstest entsprechend ihrer Gesamtintensität von einem Sensorikpanel vergleichend bewertet. Dabei wurde die Probe mit 2 Wochen adaptierten Bakterien

und 1,5 Stunden Wäsche am häufigsten auf den Platz mit der geringsten Gesamtintensität gestuft. Bei der Probe mit den 3 Wochen adaptierten Bakterien war die Einstufung nicht eindeutig. Beide Proben konnten nicht von der Probe mit Wasser gewaschen unterschieden werden (Friedman-Test, Signifikanzniveau 5 %). Die Waschprozesse mit adaptierter PIP Aquatec Basic Suspension und EM-Lösung ergaben bei einem Rangordnungstest, dass diese Produkte keine differierende Wirksamkeit gegenüber einer Wäsche mit Wasser zeigen. Dies gilt sowohl bei einer Einwirkzeit von 1,5, als auch bei 7 Stunden. Dazu sollte weiter geprüft werden, ob sich eine länger andauernde Waschung auswirkt. Es konnte gezeigt werden, dass sich auch nach 24 Stunden die Keimzahl in der Suspension nicht verändert. Das bedeutet, dass auch beim Aufeinandertreffen der vegetativen Bacillen auf unbehandelten Post-Consumer Verpackungsabfall das System über 24 Stunden stabil ist. Auf Grund der ersten Ergebnisse wurde angenommen, dass die Waschkdauer, bzw. Behandlungsdauer nicht ausreichend war.

3.2.5 Behandlung des Folienabfalls durch Besprühung mit Bakterienlösungen vor dem Waschprozess

Da die vorherigen Ergebnisse keine gerulichen Veränderungen während des Waschprozesses aufzeigten, wurde eine Besprühung mit Bakterienlösung dem Waschprozess vorgeschaltet. Es wurde dabei angedacht diesen während des Sortierungsprozess zu etablieren. Um mögliche Einflussfaktoren nach der Besprühung der Bakterienlösung eingehend zu untersuchen, wurden die Faktoren: Luftfeuchtigkeit, Lagerungszeit sowie verschiedene Waschzeiten in einem Modellversuch untersucht (Abbildung 19). Dazu wurde der Abfall mit der Bakterienlösung (1:100) oder Wasser (Referenz) besprüht (Masse Abfall:Masse Flüssigkeit=1:1). Um den Einfluss der klimatischen Verhältnisse während der Lagerung zu untersuchen, wurden die Proben bei 23°C und 50% Luftfeuchte und bei 45°C und 80-90% Luftfeuchte gelagert. Nach der Lagerzeit von 2, 7 und 14 Tagen wurden die Proben entnommen und Waschversuche mit und ohne Bakterienlösung für 2 und 24 h durchgeführt.

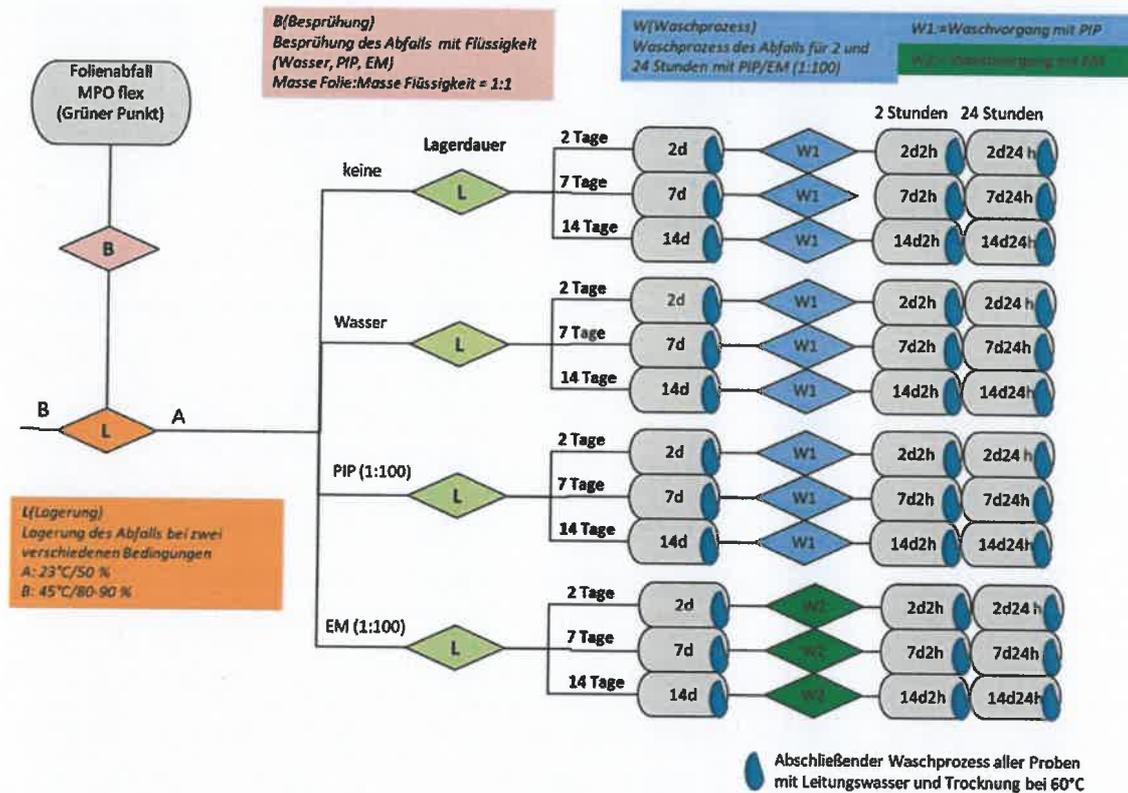


Abbildung 19 Schematischer Versuchsplan der Versuchsreihe 2

Die 72 Proben wurden jeweils in den entsprechenden Gruppen mittels eines geschulten Sensorik Panel in einer Rangordnungsprüfung auf ihre Gesamtgeruchsintensität bewertet (Anhang 6.2).

Es konnte kein signifikanter Unterschied durch die Besprühung (PIP, EM, Wasser, ohne) im Zusammenhang mit der Lagerungsdauer festgestellt werden (s. Anhang 6.1). Die Abfälle ohne Besprühung, mit Wasser besprüht (Referenz), mit PIP Besprühung und EM Besprühung wurden jeweils für 2, 4 und 7 Tage bei 90 % Luftfeuchte gelagert, ohne eine anschließende Wäsche. Die Abfälle wurden im direkten Vergleich in einem Rangordnungstest in ihrem Gesamtgeruch durch das Sensorik bewertet und mittels Friedman-Test (Signifikanzniveau 5 %) auf signifikante Unterschiede untersucht. Dabei konnte bei einer Lagerdauer von 2 Tagen ein geringerer Gesamtgeruch für alle besprühten (mit EM, PIP, nur Wasser) im Vergleich zur unbesprühten Referenz festgestellt werden. Jedoch zeigte der Einsatz der Mikroorganismen EM und PIP im direkten Vergleich zur nur mit Wasser besprühten Probe keine signifikante Reduktion des Gesamtgeruchs. Für eine Lagerdauer von 7 und 14 Tagen, konnte zwischen keiner der Proben ein signifikanter Unterschied ermittelt werden.

Weiterhin wurde der Einfluss der Waschdauer (Anhang 6.2.2) eingehend untersucht. Dabei wurde der Abfall ohne jegliche Besprühung, mit Wasser besprüht (Referenz), mit PIP Besprühung und EM Besprühung für 2, 7 und 14 Tage bei 90 % Luftfeuchte gelagert. Es erfolgte für alle Proben anschließend eine Wäsche mit Wasser, PIP oder der EM- Lösung (siehe Abbildung 19). Nach einer Lagerdauer von 2 Tagen konnte erneut analog den Lagerungsversuchen eine signifikante Reduktion im Gesamtgeruch aller besprühten Proben im direkten Vergleich zu der unbesprühten Probe gezeigt werden. Jedoch zeigte der Einsatz der Mikroorganismen EM und PIP im direkten Vergleich zur nur mit Wasser besprühten Probe keinerlei Effekt auf den Gesamtgeruch. Eine Verlängerung der Waschzeit von 2 auf 24 Stunden im Anschluss an die Lagerung, zeigte ein Zunahme des Gesamtgeruches der lediglich mit Wasser besprühten

Abfallfaktion sowie der mit EM besprühten Probe. Nach 7 Tagen Lagerung und einer 24 stündigen Wäsche, waren keine Unterschiede bemerkbar im Gesamtgeruch. Nach einer Lagerung von 14 Tagen, war die Gesamtintensität der mit Wasser besprühten und PIP besprühten Geruchsintensität erhöht.

Wurde der Abfall ohne Besprühung für je 2, 7 und 14 Tage bei 90 % Luftfeuchte und 45 °C gelagert und eine anschließende Wäsche für 2 Stunden mit PIP Zusatz im Vergleich zu keinerlei Wäsche bewertet (Anhang 6.2.3), zeigte sich durch den Zusatz von PIP zum Waschwasser eine signifikante Abnahme dess Gesamtgeruchs mit steigender Lagerungsdauer.

Durch den Einsatz der verschiedenen Bakterienlösungen EM und PIP vor Beginn der Lagerungsdauer, konnte kein signifikanter Effekt auf den Gesamtgeruch während der Lagerung nach 7 Tagen bei verschiedenen Luftfeuchten ermittelt werden (Anhang 6.2.4). Während der praktischen Versuche der Versuchsreihe 2 wurden jedoch positive Veränderungen des Waschwasser-Geruchs durch Bakterieneinsatz zu Beginn sowie der Sedimentbildung beobachtet. Diese Beobachtung wurde in der anschließenden Demophase im erweiterten Labormaßstab weiterführend untersucht.

3.2.6 Übergang der Geruchsstoffe durch das Waschwasser in Kunststoffmatrices

In einem weiteren Modellversuch (Versuchsreihe 3) wurde der Übergang der Geruchsstoffe im Waschwasser auf verschiedene Kunststoffe untersucht. Dazu wurde das Waschwasser mit kommerziell erhältlichen, organischen Resten behafteten, zerkleinerten Joghurtbechern aus den Kunststoffen: PS, PLA und PP versetzt und olfaktorisch mittels Panel bewertet. Desweiteren wurde dabei auch ein Kunststoff-Papierverbund (Joghurtbecher mit Papierbanderole) untersucht. Die Ablauf der Versuchsreihe ist der Abbildung 20 zu entnehmen. Folgende Fragestellungen wurden an den Versuch gestellt:

- 1 In welcher Zeit werden die Gerüche vom Kunststoff aufgenommen?
- 2 Erkennt das Panel einen Unterschied hinsichtlich Geruchsprofil und Intensität zwischen den Kunststoffen?
- 3 Erkennt das Panel einen Unterschied hinsichtlich Geruchsprofil und Intensität bei Kunststoff-Papierverbunden?
- 4 Erkennt das Panel einen Unterschied zwischen Waschwasser mit und ohne Bakterienzusatz?

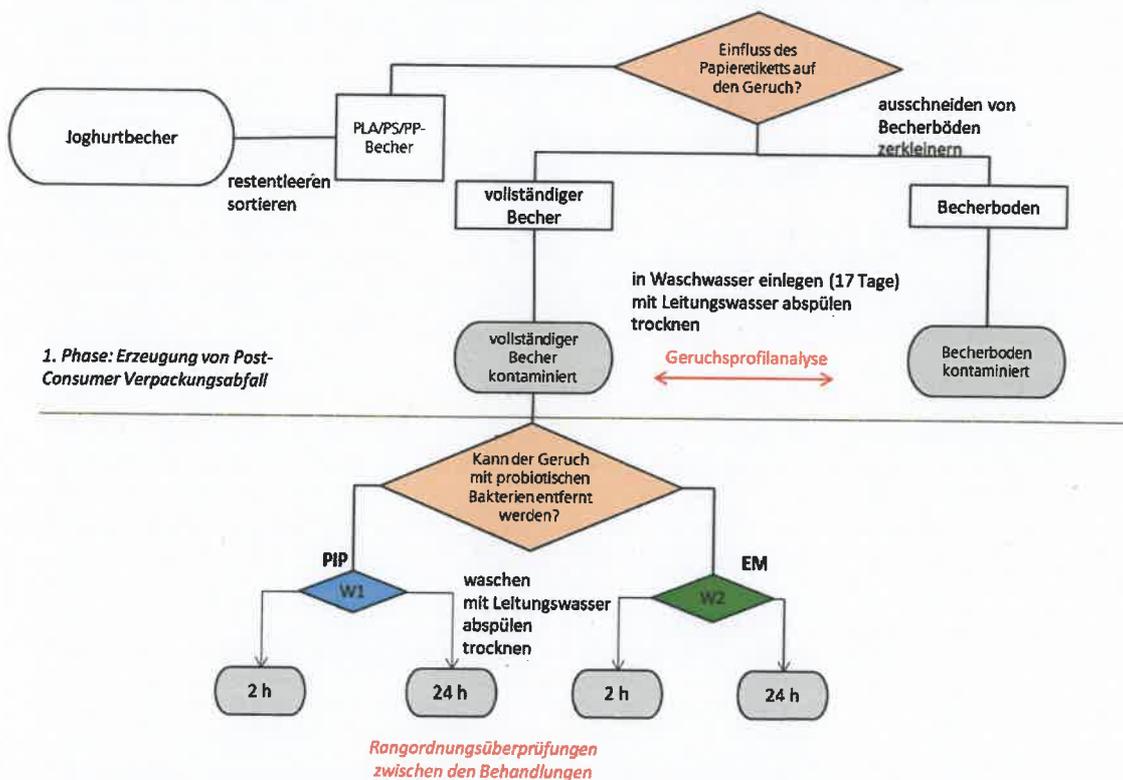


Abbildung 20 Schematische Versuchsreihe 3

Für den Versuch wurde das Waschwasser aus einer großtechnischen Recyclinganlage (aus AP 1) herangezogen und für die Versuche zentrifugiert, um die Schwebstoffe zu entfernen. Ursprünglich wurden mehrere Tage (17) Einwirkzeit eingeplant. Allerdings zeigte der Versuch, dass die verschiedenen Polymer-Materialien bereits nach 10 min Einwirkzeit im Waschwasser geruchlich sehr stark belastet wurden. Für die Geruchsprofilanalyse wurden die Materialien nach der Einlagerung für 10 min im Waschwasser mit Leitungswasser gewaschen und getrocknet, folgende Attribute wurden anschließend festgelegt und ihre Intensität sowie der Gesamtgeruch bewertet: Fäkalisch, nach Pferd, käsig/schweißig, fettig, nach gekochten Kartoffeln. Im indirekten Vergleich wurde festgestellt, dass die Papierverbunde

intensiver rochen als diejenigen ohne Papier. Die Versuche zeigten, dass sich die Gerüche aus dem Waschwasser in kürzester Zeit an den Kunststoffen adsorbieren konnten. Bei den Materialien ohne Papier war eine Tendenz, das PLA am wenigsten und PS am meisten Gerüche, vor allem in den Geruchsnoten Fäkalisch und nach Pferd, adsorbiert. Nach der statistischen Prüfung der Ergebnisse war jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen den Polymermatrices feststellbar. Die Gesamtgeruchsintensitäten von 10 waren jedoch enorm hoch, mit dem höchsten Skalenwert. Um einen Unterschied festzustellen, müssten weitere systematische Untersuchungen und analytische Auswertungen erfolgen, inwiefern geruchsaktive Substanzen in verschiedene Polymermatrices migrieren bzw. anhaften. Diese wurden jedoch nicht in diesem Projekt weiterverfolgt.

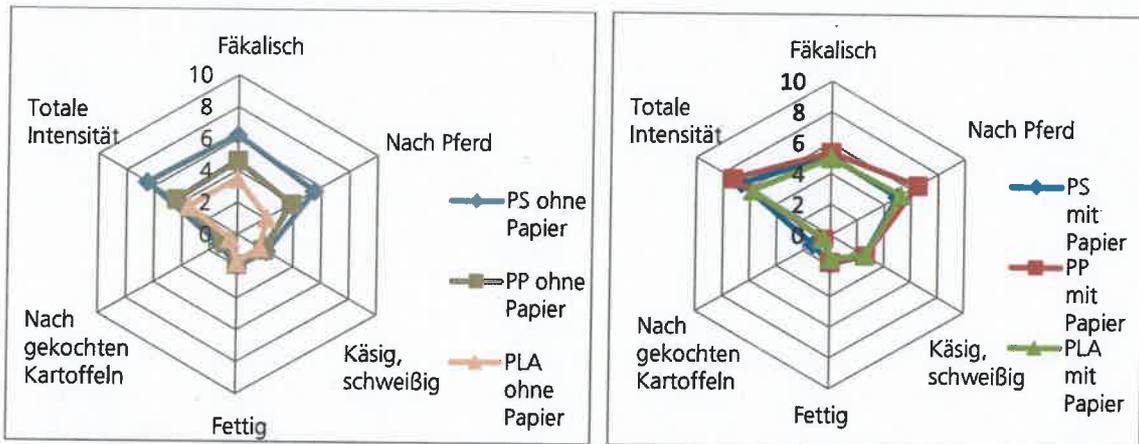


Abbildung 21 Geruchsprofile der verschiedenen Kunststoffe (links) und Kunststoffpapierverbunde (rechts) nach 10 min Waschwasser Einwirkzeit

Die anschließende Wäsche mit Wasser und den Bakterienlösungen zeigten geruchlich weder eine Verbesserung noch einen Unterschied innerhalb der Messreihe (Anhang 6.3). Die Auswertung war dabei problematisch da die Gesamtintensität so hoch lag.

3.2.7 Fazit Phase 1 / Meilenstein 1

Zunächst konnte in dieser Phase der Stand der Technik innerhalb des post-consumer Folienrecycling aus LVP Abfällen geruchlich umfangreich charakterisiert und abgebildet werden. Dazu wurde die Sortierfraktion 310 und 323 und die dazugehörigen Rezyklate des grünen Punkt ausgewählt. Sowohl der Abfallinput als auch die Rezyklate zeigten eine hohe geruchliche Belastung. Des Weiteren wurde festgestellt, dass auch die eingesetzten Waschwasser eine enorme geruchliche Belastung mit sich bringen.

Ein Waschversuch ohne Bakterienlösung zeigte, dass eine Kaltwäsche nur 1 von 7 untersuchten Geruchsnoten verringerte. Hingegen eine Heißwäsche eine Reduktion von 4 Geruchsnoten zeigte. Beide Abfälle zeigten zwar eine Reduktion aber dennoch keine ausreichende Abreicherung der Geruchsstoffe.

Die Untersuchungen zeigten zudem, dass keine Geruchsreduktion durch den Einsatz von Bakterienlösung während der Kunststoffwäsche vom sensorischen Panel wahrgenommen wurde. Auch eine durch Besprühlung und Lagerung (Versuchsreihe 2) verlängerte Einwirkzeit zeigten keine Verbesserung hinsichtlich des Geruchs. Es wurde angenommen, dass der Abfallinput bereits durch die lange Lagerung geruchlich zu stark belastet war, so dass die probiotischen Bakterien keine Auswirkung hatten, da die mikrobiologischen Prozesse bereits gestartet oder beendet waren. Die Annahme wurde durch das Inputscreening gestärkt, da die identifizierten Substanzen stickstoffhaltige und schwefelhaltige Verbindungen waren, welche darauf hindeuten, dass bereits während der Lagerung viele mikrobielle Prozesse abgeschlossen waren. Die Lagerzeit der Inputmaterialien zwischen Sortierung und Waschprozess beim Recycler konnte zudem nicht zurückverfolgt werden.

Des Weiteren zeigte die Versuchsreihe 3, dass das Waschwasser auch in kürzester Zeit zum Geruchsüberträger innerhalb der Wäsche wird. Während der Versuche wurde beobachtet, dass sich das Waschwasser geruchlich positiv veränderte.

Die Ergebnisse wurden beim Meilensteinmeeting mit dem Waschanlagenhersteller Herbold Meckesheim geteilt und diskutiert. Gemeinsam wurde entschieden einen „frischen Abfall“ zu evaluieren und diesen während der Sortierung bereits mit der Bakterienlösung zu beimpfen, da somit eine lange Wirkungsdauer ermöglicht werden konnte. Eine direkt-Beimpfung im Waschwasser wurde auf Grund der ersten Ergebnisse nicht weiter im Projekt verfolgt. Des Weiteren sollten im erweiterten Labormaßstab die Aufreinigung des Waschwassers unter dem Einsatz der Bakterienlösung untersucht werden. Weitere Arbeiten erschienen somit aussichtsreich und der erste Meilenstein war erreicht.

3.3 Phase 2 (Demophase)

3.3.1 Einfluss der MO auf die geruchliche Waschwasserqualität im Modellkreislaufsystem

Mit der Versuchsreihe 4, (Abbildung 22) wurde der Einfluss der probiotischen Mikroorganismen auf das Waschwasser untersucht. Dabei wurden zwei Fragestellungen näher betrachtet:

- 1) Verändern die probiotischen MO's das gebrauchte Waschwasser aus einer Recyclinganlage?
- 2) Kann die geruchliche Qualität im Waschwasser verbessert werden, wenn das Waschwasser zu Beginn mit MO beimpft wird?

Für den Versuch wurde der Folienabfall MPO Flex 323 zum einen in Waschwasser aus einer industriellen Aufbereitungsanlage sowie frisches Leitungswasser mit PIP und EM versetzt. Als Kontrollversuch erfolgte jeweils kein MO Zusatz zu beiden Versuchsansätzen. Das Waschwasser sowie das Leitungswasser wurden in einem 3 wöchigen Waschversuch durch tägliche Wäsche von 1 kg Folienabfall in einem Modellversuch behandelt. Abschließend wurden sowohl die Wässer sowie der Folienabfall mittels GC-O bewertet und auf einzelne Geruchsstoffe eingehend untersucht (Anhang 6.4).

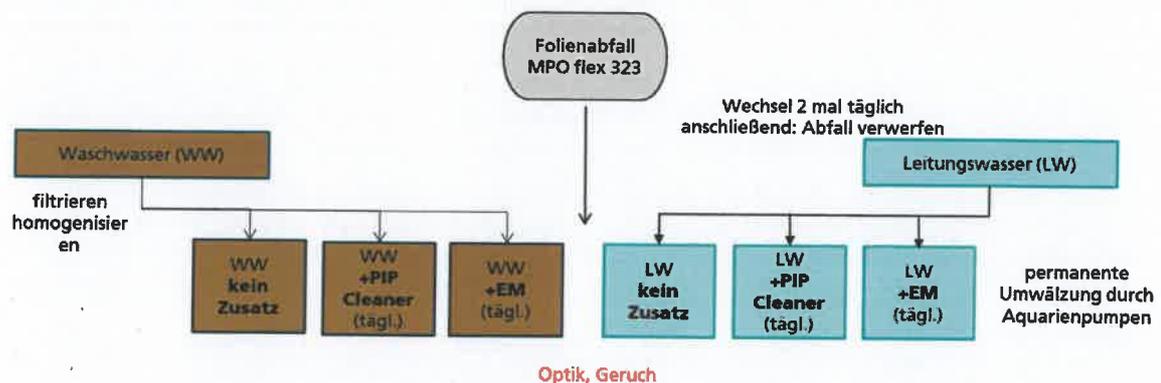


Abbildung 22 Schematischer Versuchsplan der Versuchsreihe 4 - Einfluss der probiotischen MO's auf die geruchliche Waschwasserqualität

Für den erweiterten Labormaßstab wurden 6 Becken mit 3 * 15 L Waschwasser (WW) aus der Recyclinganlage und 3* 15 L Leitungswasser (LW) befüllt. Die Umwälzung jedes Beckens wurde mit einer Aquarienpumpe gewährleistet. Die drei verschiedenen Becken pro Wasseransatz wurden mit PIP Aquatec Basic (LW/WW1) und EM (LW/WW2) beimpft. Des weitere gab es einen unbeimpften Referenzansatz (LW0 und WW0). Jeden Tag wurde 3 mal täglich zur Nachstellung des Waschprozesses ca. 250g Folienabfall durch das Becken getaucht. Der Versuch wurde 30 Tage lang durchgeführt.



Abbildung 23 Versuchsaufbau der Versuchsreihe 4 - Einfluss auf die Standzeit des Waschwassers

Täglich wurden die Waschwässer während der gesamten Versuchszeit durch 3 geschulte Panelisten stichprobenartig im direkten Vergleich zueinander bewertet, ob eine Änderung im Gesamtgeruch wahrnehmbar war.

Die enorme Geruchsbelastung des industriell zuvor genutzten Waschwassers zeigten jedoch keine olfaktometrisch wahrnehmbaren Veränderungen, aufgrund der enormen Geruchsintensität. Für die Versuchsreihe mit Leitungswasser konnte hingegen ein Unterschied im Laufe des Versuches ermittelt werden. Durch die anschließende instrumentell analytische Untersuchung gekoppelt an olfaktometrische Wahrnehmung konnten für alle Leitungswasser-Proben und darin gewaschener Abfall insgesamt 241 geruchsaktive Bereiche ermittelt werden. Die Waschwässer mit EM und PIP Zusatz, zeigten dabei im Vergleich zum Leitungswasser ohne MO Zusatz, dass zum einen durch den MO Zusatz neue geruchsaktive Bereiche generiert wurden sowie auch manche geruchsaktiven Bereiche in ihren OD Faktoren reduziert wurden. Dies kann zum Einen auf die unterschiedlichen mikrobiologischen Stoffwechselprozesse zurückgeführt werden. Zum Anderen war die Inhomogenität des gewaschenen Abfalls zu berücksichtigen, wodurch Geruchsstoffe durch den Abfall möglicherweise eingetragen wurden. Die Farbe des Waschwassers nach 30 Tagen ist in Abbildung 24 vor und nach Zentrifugation (10000 U/min, 15min) abgebildet. Die Leitungswasserproben zeigten zu Beginn eine gelbliche Färbung, diese veränderte sich auch nicht nach den 30 Tagen und zeigte mit und ohne Beimpfung keine farblichen Unterschiede. Nach 30 Tagen Abfallbehandlung konnte der Verschmutzungsgrad des industriellen Waschwassers nicht erreicht werden.

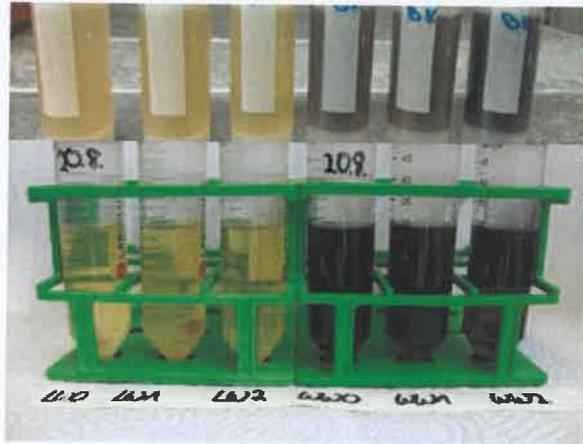


Abbildung 24 Veränderung des Waschwasser: (links) Ansatz mit Leitungswasser (LW) mit (LW1 und LW2) und ohne Beimpfung (LW0) probiotischer Mikroorganismen nach 30 Tagen Abfallbehandlung, (rechts) Ansatz mit Waschwasser (WW) aus Recyclinganlage mit (WW1 und WW2) und ohne Beimpfung (WW0) probiotischer Mikroorganismen nach 30 Tagen Abfallbehandlung

Beim Vergleich der Abfälle, die in den entsprechenden Leitungswässern mit und ohne MO Zusatz gewaschen wurden, konnten keine Unterschiede in den geruchsaktiven Bereichen ermittelt werden, die eine konkrete Aussage hinsichtlich des Einflusses der MO ermöglichen. Es konnte lediglich eine Tendenz hin zu einer forcierten Bildung von schweißigen Eindrücken durch den Zusatz von EM abgeleitet werden. Aufgrund dieser Tendenz, wurden für die weiteren Versuche nur PIP Aquatec basic herangezogen. Der Modellversuch war aufgrund der kleinen Abfallproben und damit einhergehenden Inhomogenität des gewaschenen Abfalls im Verhältnis zur Wassermenge nicht zielführend.

3.3.2 Transfer und ScaleUp auf eine großtechnische Anlage

Für die Waschversuche auf der Technikumsanlage wurde zunächst nach einem weiteren Partner gesucht, um einen Abfallinput zu generieren. Eine Sortieranlage erklärte sich bereit, dass während des Sortierprozesses Abfall-Proben besprüht werden konnten. Die „gelbe Sack“-Sortieranlage dort produziert keine MPO flex 310 /323, dennoch sollte die EBS Fraktion ähnliche Charakteristika aufweisen, da es sich auch um flexible Verpackungskunststoffe handelte. Der Abfall wurde direkt bei der Sortierung mit der Bakterienlösung PIP Aquatec Basic angeimpft (Probennr. KR1522,). Dazu wurden 250 kg Abfall mit 2 L PIP Aquatec Basic Lösung verdünnt 1:10 mit Wasser besprüht. Der Abfall wurde dazu nach und nach in den Sack gekippt, anschließend wurde die Flüssigkeit durch Schütteln nochmals im BigBag durchmischt. Als Referenzmuster (KR1523) wurden 250 kg Abfall ohne Besprühung in einen Big Bag gefüllt. Von beiden Proben wurde eine repräsentative Probe gezogen. Der Trockenmassegehalt der Proben lag bei ~ 93%. Die gezogenen Proben (KR1522 und KR1523) wurden bis zur Analyse bei -20 °C eingelagert. Die sensorische Charakterisierung erfolgte in direktem Vergleich mit den Proben aus dem angeschlossenen Waschversuch. Die Muster wurden an den Partner Herbold gesendet und in einem überdachten Außenstand für 40 Tage (Sommer 2019) im Bigbag gelagert.



Abbildung 25 Folienabfall (EBS-fraktion) bei der Besprühung mit Bakterienlösung PIP Aquatec basic

Die Durchführung der Waschversuche erfolgte von den beiden Probenmustern in der Technikums Anlage der Firma Herbold in Meckesheim. Dabei wurden folgende Prozessschritte durchgeführt:

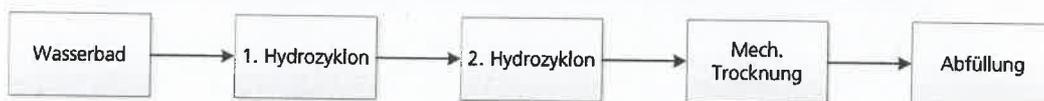


Abbildung 26 schematische Übersicht zum Waschprozess

Insgesamt wurden 2 Waschversuche, siehe Abbildung 27 durchgeführt. Die Waschanlage umfasse einen Wasserkreislauf von 120 m³, welcher mit einer Wasseraufbereitung (2 Siebe) gereinigt wurde. Zwischen den beiden Proben wurde das Wasser im System erneuert. Die unbehandelten Abfallprobe wurde dabei als erstes gereinigt.

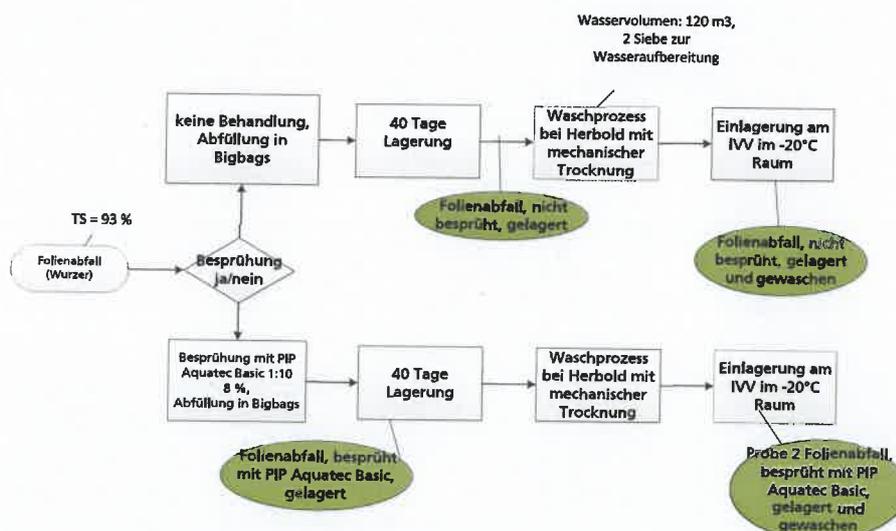


Abbildung 27 schematischer Versuchsablauf des Transfer auf die Technikumsanlage



Abbildung 28 Waschwasser der jeweiligen Waschansätze: (oben) ohne probiotische Zusatz während der Lagerung, (unten) mit probiotischen Zusatz während der Lagerung

Zunächst wurde in einer Dreiecksprüfung untersucht, ob zwischen den gelagerten und gewaschenen Proben mit und ohne probiotische Behandlung ein Unterschied besteht. Dazu wurden Probenpaare, siehe dazu Tabelle 2 ausgewählt und mittels einen Dreieckstest bewertet (vgl. Abschnitt 3.1.1). Alle Probenpärchen waren zueinander signifikant unterschiedlich im Gesamtgeruch. Sowohl nach der Lagerung als auch nach der Wäsche lag demnach ein Unterschied im Gesamtgeruch der besprühten und unbesprühten Proben vor.

Tabelle 2 Dreieckstest mit Kombination eines Forced-Choice-Test auf Unterschiede bei der Abfallprobe mit PIP Besprühung, Lagerung, Waschung und der unbesprühten Abfallprobe

Probenbeschreibung	Probenvergleich	Erwartung	Unterschied zwischen den Proben (ja/nein)	signifikant niveau α
EBS, nicht besprüht gelagert	gelagert, nicht gewaschen	Einfluss PIP	ja	0,01
EBS, besprüht mit PIP Aquatec Basic gelagert				
EBS, nicht besprüht gelagert und gewaschen	gelagert; gewaschen	Einfluss PIP	ja	0,01
EBS, besprüht mit PIP Aquatec Basic gelagert und gewaschen				
EBS, Sortieranlage (23.07.19), unbesprüht	nicht besprüht; gelagert	Einfluss der Lagerung	ja	0,01
EBS, nicht besprüht gelagert				
EBS, Sortieranlage (23.07.19), besprüht mit Pip Aquatec Basic	besprüht; gelagert	Einfluss der Lagerung	ja	0,01
EBS, besprüht mit PIP Aquatec Basic gelagert				

Um den Geruchsunterschied eingehend zu charakterisieren, wurde von einer Gruppe von 14 geschulten Panelisten im Rahmen einer Geruchsprofilanalyse fünf Attribute, die den wahrgenommenen Geruch der beiden Stichproben am besten beschreiben, ausgewählt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dazu gehörten schimmelig/muffig, erdig, blumig/bienenwachsartig, fettig/kartonartig/gurkenartig sowie seifig/zitrusartig. Die Attribute schimmelig/muffig (mittlere Bewertungen von 6,7 und 7,3) und erdig (mittlere Bewertungen von 5,4 und 5,6) wurden sowohl in der unbehandelten Abfallprobe als auch in der mit Probiotika behandelten Probe am intensivsten wahrgenommen (Abbildung 29). Im Gegensatz dazu wurden die Attribute fettig/kartonähnlich/gurkenähnlich und seifig/zitrusähnlich mit niedrigeren, aber vergleichbaren Intensitäten von 3,1/2,6 und 3,1/2,9 (konventionelle Probe/Probiotika-behandelte Probe) bewertet. Die niedrigsten Intensitäten wurden für das Attribut blumig/bienenwachsartig erzielt, das bei beiden Proben mit 1,4 bewertet wurde.

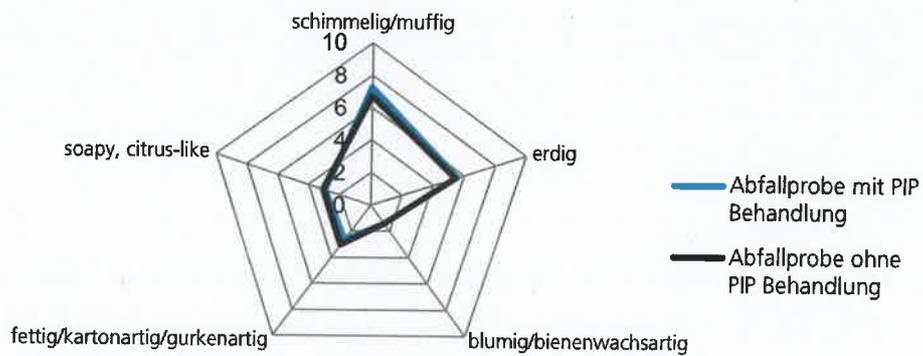


Abbildung 29 Mittlere Intensitäten für die ausgewählten und bewerteten Attribute während der durchgeführten vergleichenden Geruchsprofilanalyse der konventionellen und der mit Probiotika behandelten Probe. Skala: 0 (keine Wahrnehmung) bis 10 (starke Wahrnehmung); n = 14.

Trotz der durch den durchgeführten Dreieckstest nachgewiesenen geruchsbezogenen Unterscheidbarkeit der beiden Stichproben, zeigte der statistische Vergleich der entsprechenden Mittelwerte, die durch die Geruchsprofilanalyse erhalten wurden, dass es bei keinem der gewählten und bewerteten Attribute einen signifikanten Unterschied gab ($\alpha = 0,05$). Um den Unterschied dennoch beschreiben zu können, erfolgte ein instrumentell analytischer Vergleich der beiden Proben mittels GC-O und anschließender Identifizierung der geruchsaktiven Bereiche.

3.3.3 Strukturaufklärung der geruchsaktiven Verbindungen

Sowohl bei der konventionellen als auch der mit Probiotika behandelten Abfallfraktion nach der Wäsche, dominierten schimmelige/muffige und erdige Geruchseindrücke das Profil (vgl. Abschnitt 3.3.2). Die Unfähigkeit des Panels, den anfänglich nachgewiesenen signifikanten Unterschied zu beschreiben, zeigte deutlich die Notwendigkeit der cOEDA für den Nachweis und insbesondere die detailliertere Charakterisierung von Unterschieden einzelner Geruchsbestandteile der beiden Abfälle. Insgesamt konnten für beide Proben 57 geruchsaktive Substanzen mittels OD Faktoren bewertet und anschließend identifiziert werden. Die Komplexität der Geruchsstoffzusammensetzung könnte dabei erklären, warum die beiden Proben im Verlauf der Geruchsprofilanalyse, trotz der durch den Dreieckstest nachgewiesenen klaren Unterscheidbarkeit, keine signifikanten Unterschiede in einem der bewerteten Attribute zeigten.

Durch einen direkten Vergleich der konventionellen und der mit Probiotika behandelten Probe zeigten sich Unterschiede in einzelnen Geruchsstoffen hinsichtlich der OD Faktoren, jedoch nicht in ihrer qualitativen Zusammensetzung. Zehn der insgesamt 57 in der konventionellen Probe identifizierten Geruchsstoffe wurden mit niedrigeren OD-Faktoren von zwei oder mehr Verdünnungsschritten in der mittels PIP behandelten Probe ermittelt, während weitere 14 dieser geruchsintensiven Verbindungen in der mit Probiotika behandelten Probe überhaupt nicht wahrgenommen werden konnten (Abbildung 30). In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, dass die cOEDA nur eine semi-quantitative Methode darstellt, während die Aufklärung nachweisbarer quantitativer Unterschiede aufwendige analytische Methoden, wie z.B. Stabilisotopenverdünnungsanalysen, erfordert. Es handelt sich jedoch um eine zeitsparende und valide Methode zum Nachweis von Geruchsunterschieden, da Schwankungen der OD-Faktoren einzelner Geruchsstoffe auf relative quantitative Unterschiede hinweisen. [18] Der daraus resultierende quantitative, aber nicht qualitative Unterschied in den verursachenden Geruchsstoffen könnte erklären, warum die durchgeführte Geruchsprofilanalyse keine Differenzierung der beiden Proben erlaubte.

Obwohl einige Geruchsstoffe auch aus anderen Quellen stammen könnten, handelt es sich bei der Mehrzahl der identifizierten geruchsaktiven Verbindungen um typische Metabolite von Mikroorganismen, wie z.B. 2-Methylisoborneol, p-Kresol oder diverse kurzkettige Carbonsäuren. Dies deutet darauf hin, dass der Großteil der Fehlgerüche durch die Biokonversion organischer Rückstände entstehen. Dahingegen stammen nur ca. 20% der identifizierten Geruchsstoffe höchstwahrscheinlich von restlichem parfümierten Füllgut, wie Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere α -Isomethylionon und Verdylacetat.[19] Die Dominanz mikrobieller Metaboliten ist vergleichbar mit den zuvor untersuchten Post-Consumer-Kunststoffverpackungsabfällen sowie Post-Consumer-Kunststofffolienfraktionen. [20] [15] Im Gegensatz zu diesen gemischten Polyolefinfraktionen dominierten bei recyceltem post-consumer HDPE sowie PP vor allem seifige/blumige Gerüche die typische Parfümstoffe aus Füllgutresten darstellen.[16][17] Unabhängig von den oben erwähnten mikrobiellen Metaboliten und Duftstoffen, die typischen Verunreinigungen aus Restfüllgütern entsprechen, sind weitere Quellen, wie das Kunststoffpolymer selbst, Additive sowie seine Oxidations- und Abbauprodukte sein. Neben ungesättigten Aldehyden und kurzkettigen Carbonsäuren sind auch γ -Lactone als geruchsaktive Verbindungen in Kunststoffen bekannt. [21] [22] [23] [24]

Die überwiegende Mehrheit der Geruchsstoffe, die bemerkenswerte Unterschiede in den entsprechenden OD-Faktoren der probiotisch behandelten Abfallprobe im Vergleich zur unbehandelten aufwiesen, stammen höchstwahrscheinlich aus der Biokonversion von organischem Restmaterial. Insbesondere die Gruppe der kurzkettigen Carbonsäuren, wie Butansäure, 3-Methylbuttersäure, Octansäure und 2-Methylpropansäure, die als käsig/schweißig beschrieben wurden, zeigten ausnahmslos niedrigere OD-Faktoren in der mit Probiotika behandelten Probe oder wurden überhaupt nicht nachgewiesen. Die Emission derartiger flüchtiger Säuren wird für verschiedene Bakterienarten wie Clostridium, Lactobacillus, Pediococcus und Leuconostoc [25] [26] beschrieben, was vermutlich den vorherigen Nachweis in organischen Abfällen und Abwasser erklärt. [27] [28]

Neben Carbonsäuren können auch verschiedene andere Verbindungen als mikrobielle Metaboliten kategorisiert werden. Unter anderem stellen 2,3-Diketone, die von Staphylococcus produziert werden, diverse Ester und sogar Lactone eine weitere wichtige Gruppe von flüchtigen Geruchsstoffen dar, die von Stigmatella, Loktanelia und Dinoroseobacter produziert werden. [29] [30] Die Mehrzahl dieser Fettsäurederivate wurde ebenfalls mit niedrigeren OD-Faktoren in der mit Probiotika behandelten Probe nachgewiesen.

Abgesehen davon wurden für die Schwefelverbindungen Dimethyltrisulfid, 2-Mercapto-3-pentanon und Methional erhebliche Unterschiede in den wahrgenommenen OD-Faktoren beobachtet. Sie alle wurden bereits als Geruchskontaminanten in Post-Consumer-Kunststoffabfällen identifiziert und mit dem bakteriellen Verderb von organischem Abfall in Verbindung gebracht. [15] [31] Eine weitere Gruppe potenziell geruchsintensiver Metaboliten von Mikroorganismen, die im Destillat der mit Probiotika behandelten Probe mit niedrigeren OD-Faktoren wahrgenommen wurden, waren Stickstoffverbindungen wie die erdigen oder grün riechenden Pyrazine Trimethylpyrazin und 3-Isobutyl-2-methoxypyrazin, Popcornartig riechende Pyrrole und Pyridine, aber auch aromatische N-heterocyclische Verbindungen wie p-Cresol und Skatol mit einem charakteristischen Fäkalgeruch. [30] [32] [33] Während Pyrazine prominente, von Bakterien produzierte flüchtige Stoffe sind, weisen insbesondere Methoxypyrazine einen intensiven Geruch auf. [30] Ebenso wurde das Terpenoid 2-Methylisoborneol mit einem geringeren OD Faktor identifiziert, dass von verschiedenen Bakterienstämmen wie Aktinomyzeten, Cyanobakterien und Myxobakterien gebildet werden kann. [30]

Im Gegensatz zu mikrobiellen Metaboliten wurde die Mehrzahl der nachgewiesenen geruchsaktiven Verbindungen, wie Verdylacetat oder Verdylpropionat, die typische Duftstoffe aus Füllgutresten repräsentieren, mit ähnlichen OD-Faktoren wahrgenommen, wenn man das Destillat der konventionellen Probe mit der mit Probiotika behandelten Probe vergleicht. [34] [35]

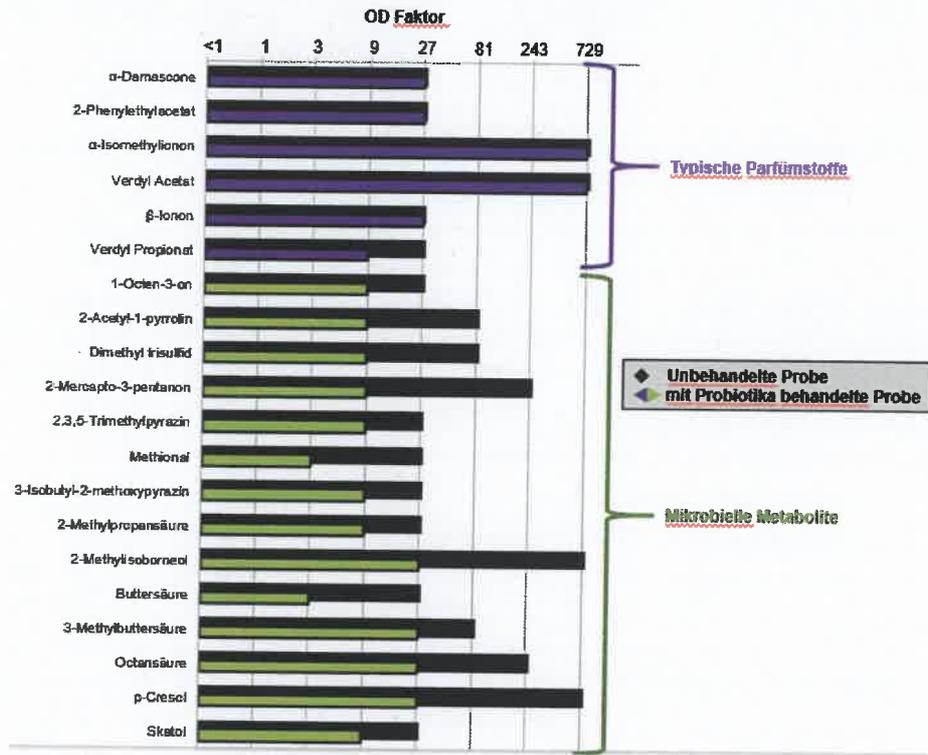


Abbildung 30 OD-Faktoren der wichtigsten geruchsaktiven Verbindungen (OD \geq 27 in mindestens einer Probe)

3.3 Projektphase 3 (Beurteilungsphase)

3.3.1 Kreislaufführung Waschwasser

In den ersten beiden Phasen des Projektes wurden bereits Versuche zur Kreislaufführung des Waschwassers durchgeführt, diese werden in diesem Kapitel zusammengefasst und diskutiert.

Während der Inputcharakterisierung wurde von dem Panel festgestellt, dass vor allem fäkalische Geruchsnoten das Waschwasser dominieren. Bei der weiteren Charakterisierung mittels GC-O MS wurden vor allem schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen, wie Skatol, Dimethyltrisulfid, oder Indol, klassifiziert welche in der Regel mikrobieller Herkunft sind. Die Analysen deuten darauf hin, dass die rezirkulierenden Waschwässer eine höhere mikrobielle Aktivität aufweisen, da einige OD-Faktoren im Waschwasser und der gewaschenen Probe und nicht in der unbehandelte Abfallprobe enthalten waren.

Während der Waschversuche mit probiotischen Bakterien (Phase 1, Modellversuch.2) zeigten sich während der Waschversuche positive Effekte auf das Waschwasser. In einem weiteren Modellversuch, Versuchsreihe 3 (Kapitel 3.2.6) zeigte sich, dass die Geruchsstoffe bereits innerhalb 10 min aus dem Wasser von den Kunststoffverpackungen adsorbiert werden.

Durch die Behandlung mit den probiotischen Bakterien konnte innerhalb der 30 tägigen Versuchsdauer (Phase 3) keine Qualitätsverbesserung des Waschwassers aus der Recyclinganlage durch das Panel olfaktorisch wahrgenommen werden. Für die Versuchsreihe mit Leitungswasser, konnte hingegen ein Unterschied im Laufe des Versuchs ermittelt werden. Mittels GC-O wurden insgesamt 241 geruchsaktive Bereiche ermittelt. Die behandelten Proben mit probiotischen Bakterien zeigten, dass manche geruchsaktiven Bereiche in ihren OD-Faktoren reduziert wurden, allerdings wurden auch neue geruchsaktiven Bereiche generiert. Dies kann zum Einen auf die unterschiedlichen mikrobiologischen Stoffwechselprozesse zurückgeführt werden. Zum Anderen war die Inhomogenität des gewaschenen Abfalls zu berücksichtigen, wodurch Geruchsstoffe durch den Abfall möglicherweise eingetragen wurden.

Um zum Einen den Fehler der Inhomogenität auszuschließen und die geruchsaktiven Verbindungen im Wasser weiterhin zu minimieren sollte der Einsatz der probiotischen Bakterien weiter verfolgt werden und in einer industriellen Recyclinganlage längere Zeit (0,5 – 1Jahr) beobachtet und systematisch untersucht werden.

Die im Projekt getätigten Untersuchungen und Charakterisierungen der einzelnen Geruchsstoffe verdeutlichten, dass auch das Waschwasser eine wichtige Schlüsselrolle in Sachen Geruchsübertragung im Abfallbereich einnehmen.

Würde es gelingen mittels probiotischen Bakterien die geruchsaktiven Substanzen im Waschwasser weiter zu reduzieren, würde somit weniger auf den Abfall übertragen werden und die Standzeit des Wassers während des Prozesses könnte verlängert werden.

3.3.3 Wirtschaftlichkeits- und Umweltbetrachtung

Aufgrund der derzeitigen Untersuchungsergebnisse kann noch keine Wirtschaftlichkeit nachgewiesen werden. Gelingt es künftig, durch gute Waschpraxis und Zusätzen von Bakteriensuspensionen der Abfälle höherwertige Recyclate anzubieten, dann werden Recyclingprozesse deutlich wirtschaftlicher.

Die zusätzlichen Prozesskosten für ein geruchsfreies/reduziertes Rezyklat aus Folienabfällen können derzeit noch nicht abgeschätzt werden. Je nachdem wieviele und welche Prozessschritte bei der Aufbereitung neben dem Einsatz von probiotischen Bakterien notwendig sind. Wird davon ausgegangen das bei der Besprühung des Abfalles immer wieder neue Mikroorganismen Suspensionen hergenommen werden müssen bedeutet das zusätzliche Kosten von 18 -90 Euro/tAbfall (je nach MO Suspension). Anzunehmen ist hierbei, das auch die MOs aus dem Waschwasser zurückgewonnen oder die Bakterien bei dem Recycler selbst vermehrt werden können, somit ließen sich die Kosten der MO's deutlich reduzieren.

Derzeit bekommen Folienrecycler je nach Qualität ca.400-600 Euro/ t. Ein verbesserter Geruch würde das Rezyklat geschätzt um ca.100-200 Euro/t.

Neben den ökonomischen Aspekten lassen sich daddurch auch positive Umwelteffekte generieren, denn durch die höheren Rezyklatqualitäten kann ein breiteren Markt bedient werden. Somit lassen sich sowohl die Recyclingquote als auch die Rezyklateinsatzquote erhöht.

Durch den somit gesteigerten Rezyklateinsatz wird eine erhöhte Substitution der Kunststoffneuware erzielt, dies trägt bei zur Ressourcenschonung

Ein weiterer Umweltaspekt ist das durch eine erfolgreiche Geruchsentfernung oder Reduzierung im Waschwasser durch eine längere Standzeit die Wassermenge reduziert werden kann.

Durch die Eliminierung unerwünschte Keime und die daraus vermiedenen geruchsaktiven Substanzen wird das Abwasser weniger belastet.

Des Weiteren werden durch die Vermeidung von geruchsaktiven Substanzen in den weiteren Aufbereitungsprozessen, z.B. der Compoundierung Emissionen reduziert. Das gleiche gilt bei der Produktion von Materialien aus Rezyklaten.

3.3.4 Öffentlichkeitsarbeit

Das Projekt und Ergebnisse wurden durch Konferenzbeiträge mit der Recyclingbranche diskutiert und in wissenschaftlichen Publikationen mit peer-review Verfahren mit der wissenschaftlichen Community geteilt.

2018 und 2019 wurde das Projekt und erste Ergebnisse auf der IVLV Tagung zum Thema „Verpackungsrecycling/Kunststoffrecycling“ vorgestellt.

In 2020 wurde der erste Teil des Projektes zu der Charakterisierung der Inputmaterialien in Journal of Cleaner Production veröffentlicht. Titel: *Odor characterization along the recycling process of post-consumer plastic film fractions*. DOI: [10.1016/j.jclepro.2020.121104](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121104)

4 Fazit und Ausblick

Polyolefin-Folienabfälle als auch Wasserproben aus bestehenden Recyclinganlagen sind geruchlich sehr stark belastet. In der abfallwirtschaftlichen Praxis wird das Waschwasser nach einer fest/flüssig Trennung im Kreislauf gefahren und lediglich der prozessbedingte Wasserverlust, bedingt durch Wasseranhaftung an Folienabfall und Verunreinigungen, wird unter Zufuhr von Frischwasser ausgeglichen. Diese Art von Wasseraufbereitung läßt jedoch auch die im Wasser vorhandenen Geruchsstoffe zirkulieren und diese werden zum Teil auch auf gering geruchsbelastete Kunststoffe übertragen. Neben der langen Lagerungsdauer der Verpackungsabfälle bei Verbraucher und Recycler sehen die Autoren vor allem die Zirkulierung des Waschwassers als kritischen Punkt des Verpackungsrecyclings. Ohne eine Änderung dieser Praxis haben die in dieser Studie erarbeiteten Ansätze zur Geruchsreduzierung durch Besprühen der Abfälle mit probiotischen Kulturen vor dem Waschprozess wenig Aussicht auf Erfolg.

Die Ergebnisse zeigen, das sich geruchsaktive Substanzen in Folienabfällen durch einen frühzeitigen Einsatz von PIP reduzieren lassen. Es konnten nach dem Waschen in der mittels PIP behandelten Abfallfraktion weniger geruchsaktive mikrobielle Metabolite ermittelt werden, als in der unbehandelten Abfallfraktion. Dennoch ist zu sagen, dass die Gesamtgeruchsintensität trotz der abgereicherten geruchsaktiven mikrobiellen Metabolite immer noch sehr stark war.

Eine weitere Erkenntnis des Projektes ist, das sich aufgrund der starken Geruchsbelastung die Bewertung der Waschergebnisse mittels sensorischer Panels schwierig war. Teilweise konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden bzw. diese Unterschiede qualitativ aufgrund der starken Geruchsbelastung nicht beschrieben werden. Anzunehmen ist, dass die Komplexität der (vorwiegend unangenehmen) Gerüche und die hohen Geruchsintensitäten für die menschliche Sinneswahrnehmung möglicherweise zu hoch war. Beispielsweise wurde in der letzten Phase gezeigt, dass das sensorische Panel hinsichtlich der Geruchscharakterisierung die behandelte und nicht behandelte Abfallprobe nach dem Waschen zwar durch vorgegebene Probenpärchen differenzieren konnte, eine qualitative Unterscheidung hinsichtlich einzelner Geruchsattribute sich jedoch als nicht signifikant erwies. Die Aufschlüsselung der einzelnen Geruchsstoffe mittels instrumentell analytischer Methoden war hingegen erfolgreich. Um Prozesstechnische Veränderungen festzustellen, sollte diese immer begleitend angewendet werden.

Die Antragsteller sehen den Ansatz durch die frühzeitige Beimpfung mit probiotischen Bakterien als aussichtsreich gehen aber nicht davon aus das dieser Ansatz allein das Problem lösen kann, viel mehr sollte an eine Zusammenführung mehrerer Waschtechnologien gedacht werden.

5 Literaturverzeichnis

- [1] K. Schüler, *Aufkommen und Verwertung von Verpackungsabfällen in Deutschland im Jahr 2017*, Dessau-Roßlau, 2019.
- [2] C. M. & S. GmbH, *Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2017*, Mainaschaff, 2018.
- [3] Öko-Institut, „Gruener Punkt,“ 2016. [Online]. Available: <https://www.gruener-punkt.de/fileadmin/layout/redaktion/Nachhaltigkeit/Studie-Oekonomie/Gruener-Punkt-Broschuere-Oekonomie-Studie.pdf>. [Zugriff am 01 06 2020].
- [4] I. c.-H. GmbH, „Prüfung und Testierung der Recyclingfähigkeit,“ Aachen, 2019.
- [5] G. Punkt, *Angaben zum Recyclingprozess*, persönliche Mitteilung, 2017.
- [6] P. C. Europe, „The usage of recycled materials by plastic converters in Europe - a qualitative European industry survey,“ Polymer Comply Europe SCRL, Brüssel, 2019.
- [7] Erema, „www.erima.com,“ 04 2017. [Online]. Available: https://www.erima.com/de/Refresher_2017_04_DE_mon.pdf.
- [8] Starlinger, „www.starlinger.com,“ 2017. [Online]. Available: <http://www.starlinger.com/de/recycling/recostar-produktlinie/recostar-dynamic/>.
- [9] M. O. E. B. A. Strangl, „Evaluation of the efficiency of odor removal from recycled HDPE using modified recycling process,“ *Resources, Conservation and Recycling*, 2019.
- [10] N. P., „Smell the difference! Odor reduction technology 2017.,“ in *Plastics Recycling Technology 2017 Conference*, Cologne, 2017.
- [11] U. F. Studie, „Testung von Biostabilisationstechniken bei Benutzung von probiotischen Produkten von Chrisal für die Reinigung und Desinfektion von Krankenstationen,“ 2011.
- [12] E. Bast, *Mikrobiologische Methoden*, Heidelberg: Springer Spektrum, 2014.
- [13] Chrisal, „www.g-bakterien.de,“ [Online]. Available: : <https://www.g-bakterien.de/app/download/12288823222/Probiotische+Reinigung+-+Prozess-Wasser+Original+kurz.pdf?t=1463598771>. [Zugriff am 15 5 2018].
- [14] Franz-Peter-Mau, *EM: Fantastische Erfolge mit Effektiven Mikroorganismen in Haus und Garten, für Pflanzenwachstum und Gesundheit*, München: Goldmann Verlag, 2002.
- [15] D. A. K. Zschocke, *EM kompakt*, Knauer MensSana, 2014.
- [16] J. P. Ralph Pappe, „EM-ALB,“ 09 2019. [Online]. Available: www.em-alb.de. [Zugriff am 15 07 2020].

- [17] D. G. Punkt, „Der Grüne Punkt -downloads,“ 15 April 2020. [Online]. Available: <https://www.gruener-punkt.de/de/downloads.html>.
- [18] F. O. G. Stragl, „Odor characterization along the recycling process of post-consumer plastic film fractions,“ *Journal of Cleaner Production*, Bd. Volume 260, 2020.
- [19] O. E. B. A. Stragl M., „Evaluation of the efficiency of odor removal from recycled HDPE using from recycled HDPE using a modified recycling process,“ *Resources, Conservation and Recycling* 146, 2019.
- [20] S. M. M. A. B. A. Stragl M., „Comparison of the odorant composition of post-consumer high-density polyethylene waste with corresponding recycled and virgin pellets by combined instrumental and sensory analysis,“ *Journal of Cleaner Production* 181, 2018.
- [21] S. P. Buettner A., „Application of a comparative aroma extract dilution analysis to monitor changes in orange juice aroma compounds during processing,“ *ASC Symp. Ser*, pp. 33-45, 2001.
- [22] Cosing, „European Commission database for information on cosmetic substances and ingredients,“ [Online]. Available: https://ec.europa.eu/growth/sectors/cosmetics/cosing_de. [Zugriff am 3 7 2020].
- [23] F. T. S. M. M. A. B. A. Stragl M., „Characterization of odorous contaminants in post-consumer plastic packaging waste using multidimensional gas chromatographic separation coupled with olfactometric resolution,“ *J. Sep. Sci*, 2017.
- [24] H. J. A. T. Bravo A., „Identification of odor-active compounds resulting from thermal oxidation of polyethylene,“ *J. Agric. Food Chem.*, 1992.
- [25] C. M. B. A. Tyapkova O., „Characterisation of flavour compounds formed by γ -irradiation of polypropylene,“ *Polym. Degrad. Stab.*, 2009.
- [26] V. D. C. S. Lacoste J., „Gamma-, photo- and thermally-initiated oxidation of polyolefines used in packaging,“ *J. Polymer Eng.*, 1995.
- [27] B. K. Mayer F., „Material odor-odoractive compounds identified in different materials – the surprising similarities with certain foods, possible sources and hypotheses on their formation,“ *Indoor Air*, 2006.
- [28] M. C. J. W. Lewis V.J., „Determination of volatile acid production of Clostridium by gas chromatography,“ *Can. J. Microbiol.*, 1967.
- [29] B. T. F. Tracey R.P., „Extraction of Volatile Metabolites Formed by Certain Lactic Acid Bacteria,“ *Appl. Environ. Microbiol.*, 1989.
- [30] S.-S. K. M. T. J. J. S. L. Kannengiesser J., „Extraction of medium chain fatty acids from organic municipal waste and subsequent production of bio-based fuels,“ *Waste Manage*, 2016.

- [31] V. A. Lehtinen J., „Determination of odorous VOCs and the risk of occupational exposure to airborne compounds at the waste water treatment plants.,“ *Water Sci. Technol.*, 2011.
- [32] W.-D. I. S. S. Dickschat J.S., „The Chafer Pheromone Buibuilactone and Ant Pyrazines are also Produced by Marine Bacteria,“ *J. Chem. Ecol.*, 2005.
- [33] D. J. Schulz S., „Bacterial volatiles: The smell of small organisms.,“ *Nat- Prod. Rep.*, 2007.
- [34] S. M. O. E. F. A. B. A. Cabanes A., „Odorant composition of post-consumer LDPE bags originating from different collection systems.,“ *Waste Manage.*, 2020.
- [35] K. P. P. D. Deshmukh Y., „HS-SPME-GC-FID method for detection and quantification of *Bacillus cereus* ATCC 10702 mediated 2-acetyl-1-pyrroline.,“ *Biotechnol. Progr.*, 2014.
- [36] H. C. G. S. Garbeva P., „Volatiles produced by the mycophagous soil bacterium *Collimonas.*,“ *FEMS Microbiol. Ecol.*, 2014.
- [37] F. K. J. M. Yasuhara A., „Identification of odorous compounds in fresh and rotten swine manure.,“ *Agr. Biol. Chem.*, 1984.
- [38] S. P. M. B. R. G. G. A. Czerny M., „Identifying odours in pighouse air.,“ *Landtechnik*, 2001.

6 Anhang

Geruchsaktive Verbindungen identifiziert in Waschwasserfraktionen von 323 und 310, dem gewaschenen Abfall 323 und den daraus recycelten Pellets. Angegeben sind die Verdünnungsfaktoren der Verbindungen zusammen mit den jeweiligen Geruchsqualitäten und den Retentionsindizes. Des Weiteren werden die Identifikationskriterien der Geruchsstoffe angegeben. [15]

Nr.	Geruchsstoff	RI-Wert		OD-Faktor									
		DB- FFAP	DB-5	Geruchsqualität	Abfall	Waschwasser	gewaschener Abfall	recycelte Pellets	Identifizie- rungskriterien				
				323	310	323	310	323	310	323	310	323	
1	Diacetyl	1000	<700	buttrig	27	27	27	81	81	81	81	81	RI, G, MS, RC
2	Ethylbutanoat	1043	807	fruchtig	9	9	<1	<1	9	9	9	9	RI, G, MS, RC
3	2,3-Pentandion	1071	715	buttrig	1	1	<1	<1	1	1	1	3	RI, G, MS, RC
4	Hexanal	1086	802	grasig	1	1	<1	<1	1	1	1	1	RI, G, MS, RC
5	2-Methyl-2-Heptanthiol	1112	955	nach gerösteter Kaffeebohne	1	1	<1	<1	1	1	1	243	RI, G, MS
6	1,8-Cineol	1188	1032	nach Eukalyptus	3	3	3	3	3	3	3	3	RI, G, RC
7	3-Methyl-1-Butanol	1200	763	malzig	<1	<1	9	9	<1	<1	<1	<1	RI, G, MS, RC
8	(Z)-Hepta-4-enal	1235	896	fischig, fettig	9	9	<1	<1	9	9	9	9	RI, G, RC
9	unbekannt	1268	1000	fruchtig	<1	<1	27	81	<1	<1	<1	<1	
10	Octanal	1275	1003	zitronig, seifig	9	9	1	1	9	9	9	9	RI, G, MS, RC
11	1-Octen-3-on	1284	985	plizig	81	9	1	1	243	243	243	243	RI, G, MS, RC
12	2-Acetyl-1-pyrrolin	1316	925	nach Popcorn, röstig	81	243	729	729	81	81	81	729	RI, G, MS, RC
13	Dimethyltrisulfid	1360	974	nach Knoblauch, nach Kohl	243	729	27	729	729	729	729	≥2187	RI, G, MS, RC
14	3-Mercaptopentan-2-on	1367	946	nach Katzenurin, nach schwarzer Johannisbeere	27	9	243	≥2187	3	3	<1	<1	RI, G, RC
15	Ethylidimethylpyrazin	1416	1082	erdig, nach Erbse	81	243	9	9	9	9	9	9	RI, G, MS

16	Tetrahydrolinalool	1424	1086		9	9	3	3	9	9	RI, G, MS, RC
17	2-Furfurylthiol	1430	916	zitronig, seifig nach gerösteter Kaffeebohne	3	3	<1	<1	3	9	RI, G, RC
18	Essigsäure	1435	748	nach Essig	27	243	3	81	27	27	RI, G, MS, RC
19	Methional	1444	913	nach gekochter Kartoffel	≥218 7	729	3	3	729	243	RI, G, MS, RC
20	Diethylmethylpyrazin	1480	1150	erdig, nach Paprika	<1	<1	81	243	<1	<1	RI, G, MS
21	Propansäure	1507	706	nach Essig, fruchtig, käsig	<1	<1	9	27	<1	<1	RI, G, MS, RC
22	(E)-2-Nonenal	1517	1161	fettig, nach Karton	81	81	<1	<1	243	81	RI, G, MS, RC
23	Linalool	1531	1098	zitronig, seifig	243	81	<1	<1	81	81	RI, G, MS, RC
24	2-Methylprpansäure	1552	765	käsig, schweißig	27	27	9	9	9	9	RI, G, MS, RC
25	2-Methylisoborneol	1572	1197	schimmig, erdig	81	81	9	9	243	243	RI, G, MS, RC
26	2-Acetyl-1-Pyridin	1588	1026	popcorn-like	<1	<1	27	27	<1	<1	RI, G, MS, RC
27	Butansäure	1608	817	käsig, schweißig	≥218 7	≥2187	729	≥2187	≥2187	≥2187	RI, G, MS, RC
28	Acetophenon	1636	1074	nach Marzipan, blumig	9	9	9	9	9	9	RI, G, MS, RC
29	3-Methylbuttersäure	1653	859	käsig	729	≥2187	729	≥2187	≥2187	≥2187	RI, G, MS, RC
30	(E,E)-2,4-Nonadienal	1687	1216	fettig, nach Gurke	27	9	3	3	9	9	RI, G, MS, RC
31	Methional	1706	985	nach gekochter Kartoffel	1	1	9	27	1	1	RI, G, MS, RC
32	Pentansäure	1724	892	käsig, fruchtig	729	≥2187	729	≥2187	≥2187	≥2187	RI, G, MS, RC
33	α-Damascon	1747	1388	nach Apfelsaft	243	243	27	27	81	81	RI, G, MS, RC
34	4-Methylpentansäure	1784	938	käsig, fruchtig	9	9	9	27	9	9	RI, G, MS, RC
35	Dimethyltetrasulfid	1791	1218	nach Zwiebel	1	1	27	243	1	1	RI, G
36	2,4,6-Trichloranisol	1798	1334	nach Kork, muffig	81	243	3	3	243	243	RI, G, RC
37	(E,E)-2,4-Decadienal	1806	1325	fettig	729	243	1	1	243	243	RI, G, RC
38	2-Hydroxy-3-Methyl-2-Cyclopenten-1-on	1820	n.d.	würzig	<1	<1	81	27	<1	<1	RI, G, RC
39	α-Isomethylionon	1834	1473	nach Rose	≥218 7	≥2187	27	27	≥2187	≥2187	RI, G, MS, RC
40	Essigsäurebenzylester	1880	1426	nach Banane	81	81	3	9	81	81	RI, G, MS, RC

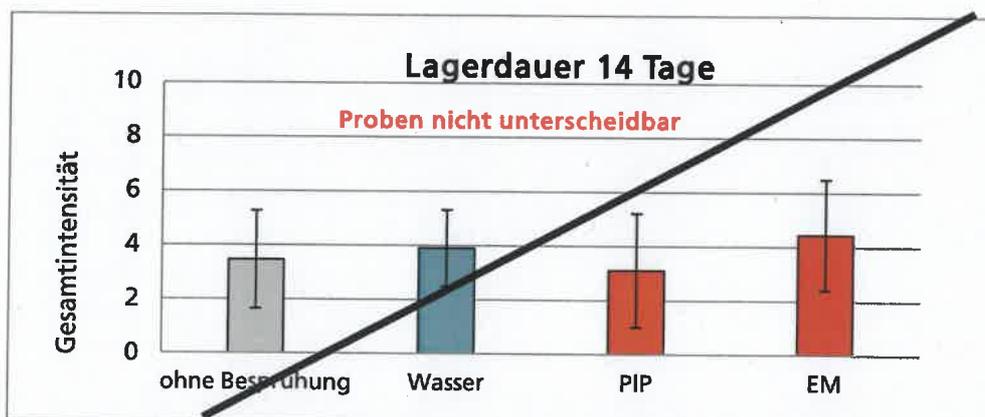
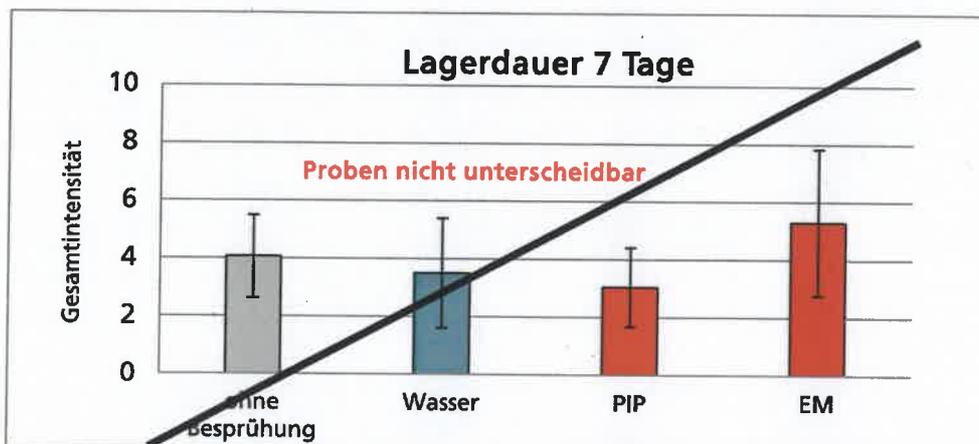
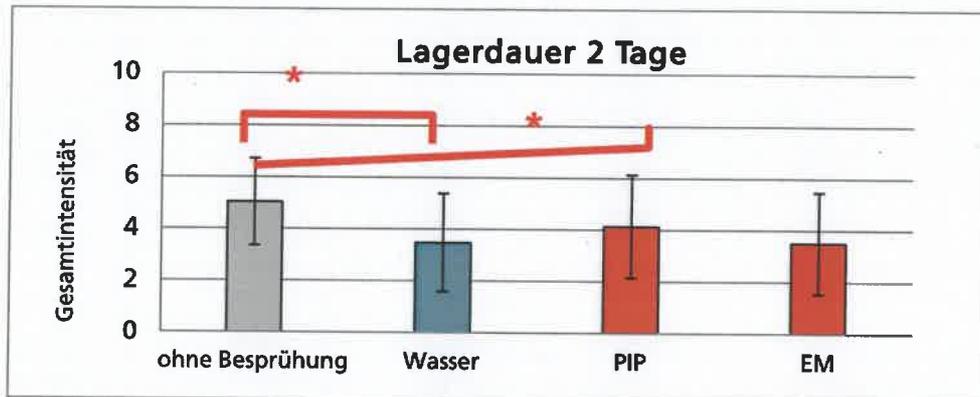
41	γ -Octalacton	1902	1256	nach Kokosnuss, seifig	81	9	1	1	27	81	RI, G, MS, RC
42	β -Ionon	1920	1484	nach Veilichen	729	243	<1	<1	243	729	RI, G, MS, RC
43	Verdylpropionat	1948	1517	nach Banane	9	9	<1	<1	9	9	RI, G, MS, RC
44	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decalen	1989	1374	metallisch	729	243	9	9	\geq 2187	\geq 2187	RI, G, RC
45	γ -Nonalacton	2013	1361	nach Kokosnuss, seifig	243	243	81	9	729	729	RI, G, MS, RC
46	Furaneol	2021	1065	nach Karamell	3	3	729	\geq 2187	3	3	RI, G, RC
47	<i>p</i> -Cresol	2087	1078	nach Pferdestall, fäkal	729	\geq 2187	RI, G, MS, RC				
48	Methylcyclomyrceton isomer	2097	1696	blumig, nach Eukalyptus	243	243	n.d.	n.d.	81	243	RI, G, MS
49	γ -Decalacton	2138	1466	nach Pfirsich, seifig	243	81	9	9	243	243	RI, G, MS, RC
50	Eugenol	2152	1369	nach Nelke	243	81	3	3	243	243	RI, G, MS, RC
51	Patschuli-Alkohol	2174	1674	schimmig, erdig	729	729	9	9	243	81	RI, G, MS, RC
52	Decansäure	2259	1381	seifig, nach Koriander	27	81	9	9	81	243	RI, G, MS, RC
53	unbekannt	2387	1765	pilzig	243	243	n.d.	n.d.	81	243	
54	Indol	2455	1295	fäkal	27	81	9	27	243	243	RI, G, MS, RC
55	Skatol	2476	1394	fäkal, nach Mottenkugeln	81	243	\geq 2187	\geq 2187	729	729	RI, G, MS, RC
56	Dodecansäure	2489	1579	seifig, muffig	729	243	9	9	729	729	RI, G, MS, RC
57	Phenyllessigsäure	2548	1282	nach Honig, Bienenwachs	2187	2187	729	2187	2187	2187	RI, G, MS, RC
58	3-Phenylpropansäure	2600	1344	nach Zimt, nach Honig	2187	729	729	2187	2187	2187	RI, G, MS, RC

R/I Retentionsindex nach Van den Dool and Kratz (1963), OD Odour dilution factor auf der Kapillarsäule DB-FFAP nach Grosch (2001), MS Massenspektrum, n.d. not detected, G Geruchsqualität wahrgenommen am ODP, RC Vergleich der jeweiligen Daten mit einer Referenzverbindung

6.2 Behandlung des Folienabfalls durch Besprühung mit Bakterienlösungen vor dem Waschprozess

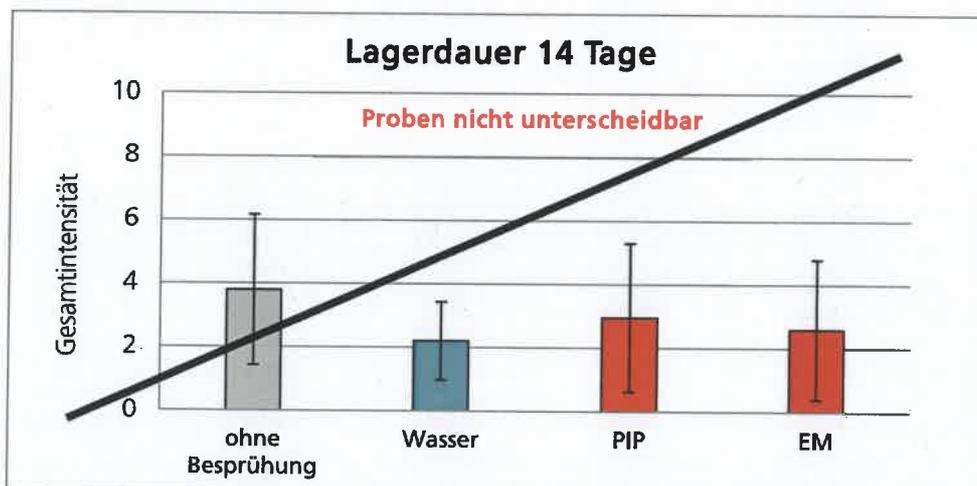
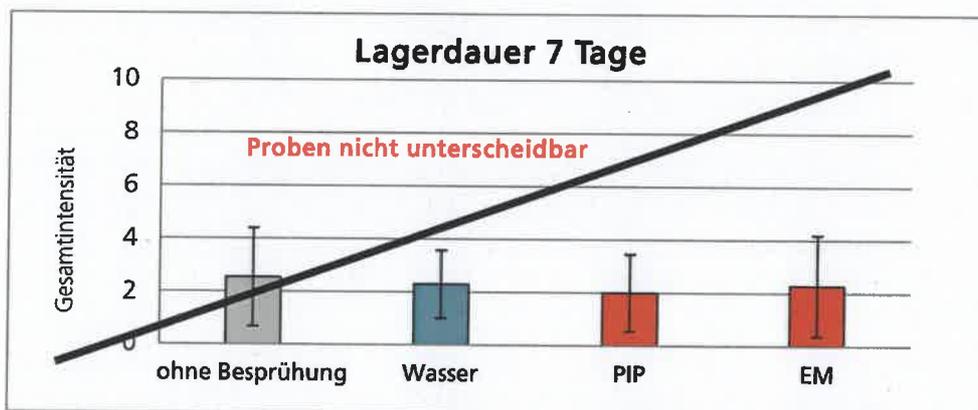
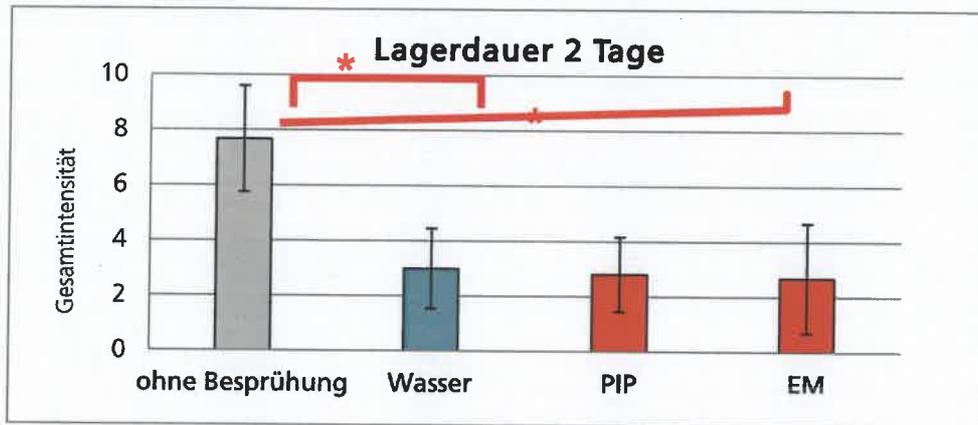
6.2.1 Einfluss der Lagerungsdauer

Abfall ohne Besprühung, mit Wasser besprüht (Referenz), mit PIP Besprühung und EM Besprühung. Die Abfälle wurden jeweils für 2, 4 und 7 Tage bei 90 % Luftfeuchte gelagert. Es erfolgte keine anschließende Wäsche. Die Abfälle wurden im direkten Vergleich in einem Rangordnungstest bewertet und mittels Friedman-Test (Signifikanzniveau 5 %) auf signifikante Unterschiede untersucht.

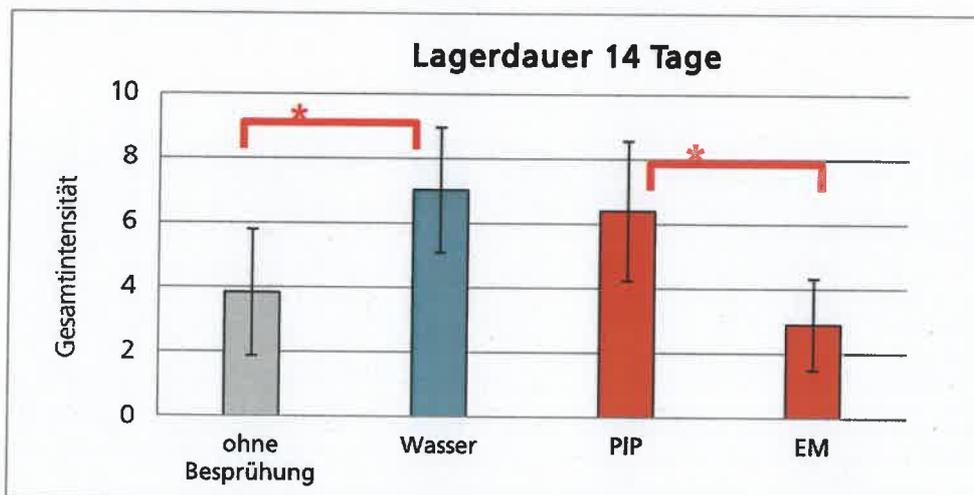
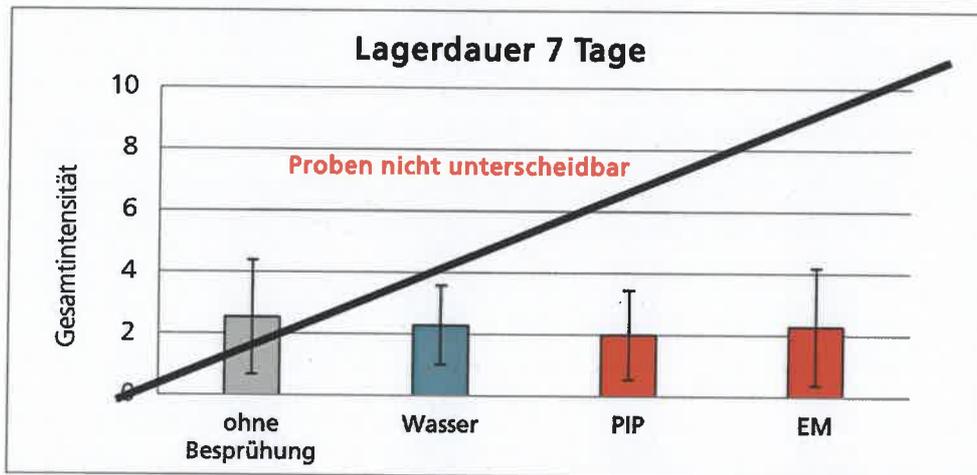
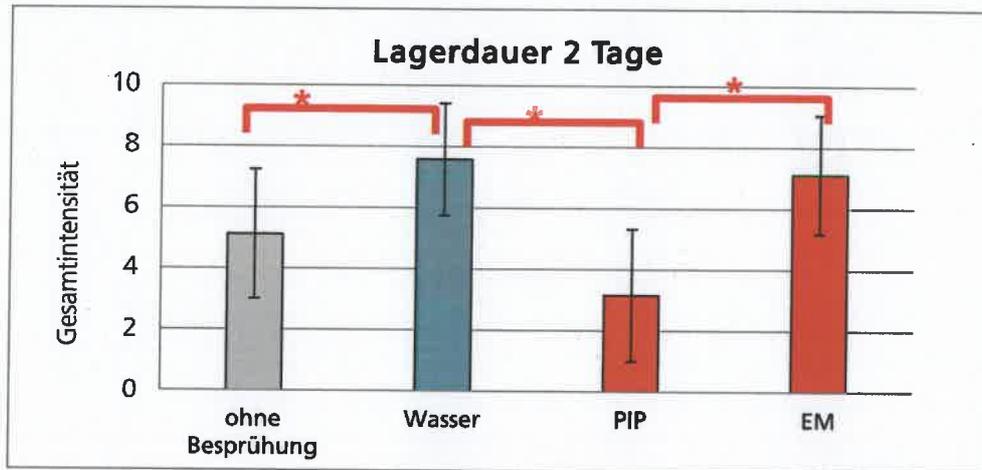


6.2.2 Einfluss der Waschdauer (2 und 24 h) ohne Zusatz MO zur Wäsche

Abfall ohne Besprühung, mit Wasser besprüht (Referenz), mit PIP Besprühung und EM Besprühung. Die Abfälle wurden jeweils 2, 7 und 14 Tage bei 90 % Luftfeuchte gelagert. Es erfolgte eine anschließende Wäsche für 2 Stunden. Die Abfälle wurden im direkten Vergleich in einem Rangordnungstest bewertet und mittels Friedman-Test (Signifikanzniveau 5 %) auf signifikante Unterschiede untersucht.

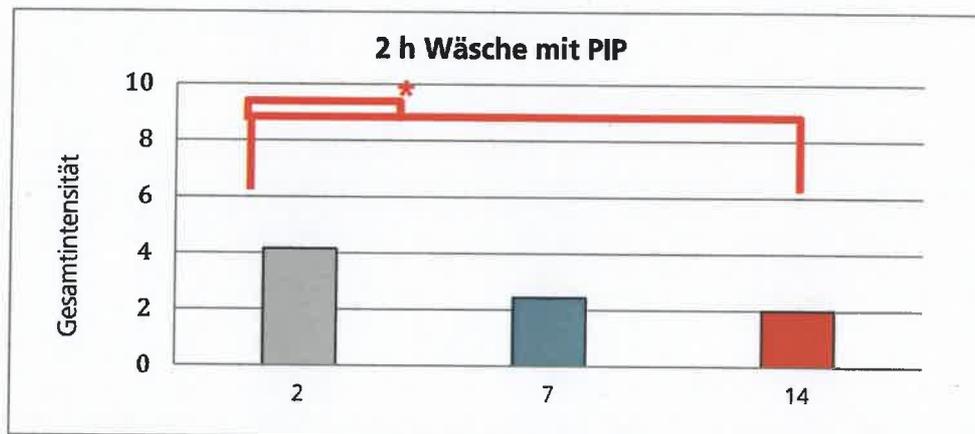
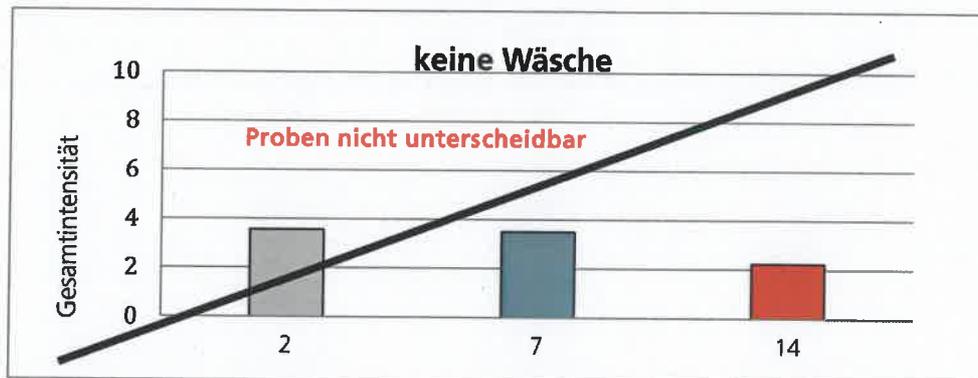


Abfall ohne Besprühung, mit Wasser besprühung (Referenz), mit PIP Besprühung und EM Besprühung. Die Abfälle wurden jeweils 2, 7 und 14 Tage bei 90 % Luftfeuchte gelagert. Es erfolgte eine anschließende Wäsche für 24 Stunden. Die Abfälle wurden im direkten Vergleich in einem Rangordnungstest bewertet und mittels Friedman-Test (Signifikanzniveau 5 %) auf signifikante Unterschiede untersucht.



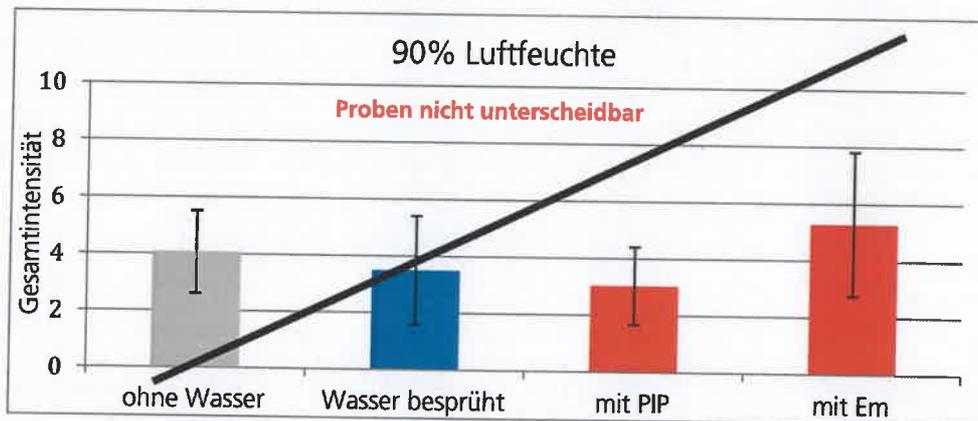
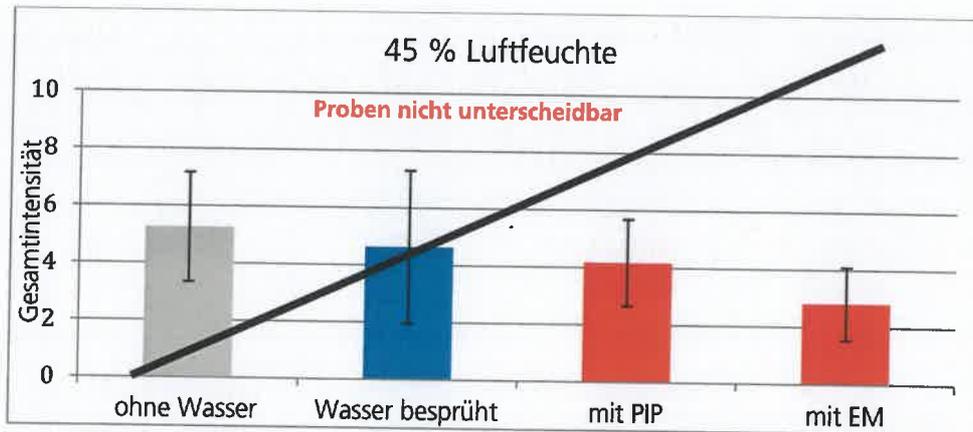
6.2.3 Einfluss der Wäsche unter Zusatz von PIP

Abfall ohne Besprühung wurde jeweils 2, 7 und 14 Tage bei 90 % Luftfeuchte bei 45 °C gelagert. Es erfolgte eine anschließende Wäsche für 2 Stunden mit PIP Zusatz und keinerlei Wäsche. Die Abfälle wurden im direkten Vergleich in einem Rangordnungstest bewertet und mittels Friedman-Test (Signifikanzniveau 5 %) auf signifikante Unterschiede untersucht.

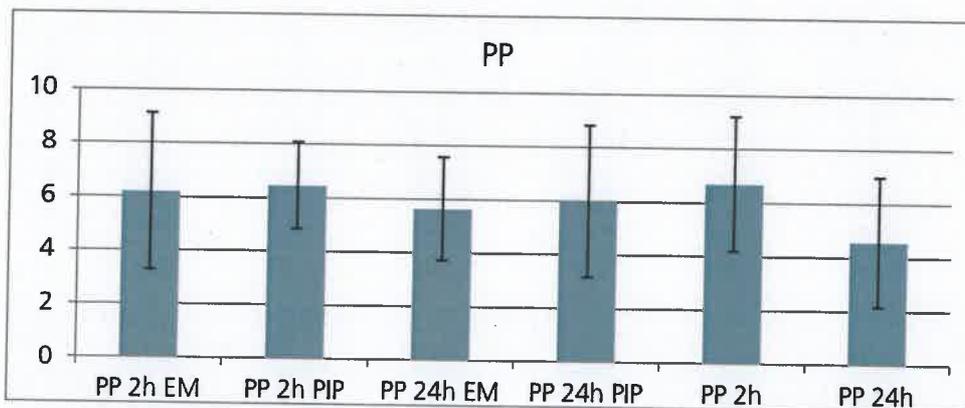


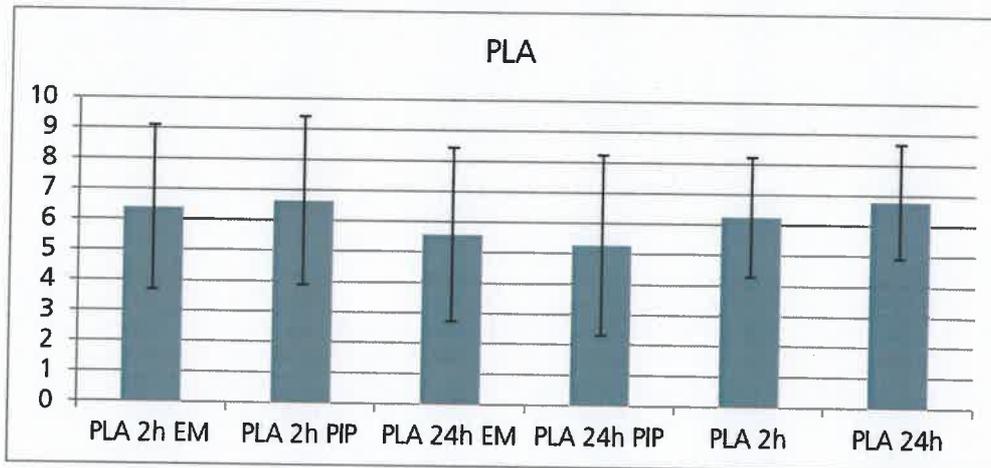
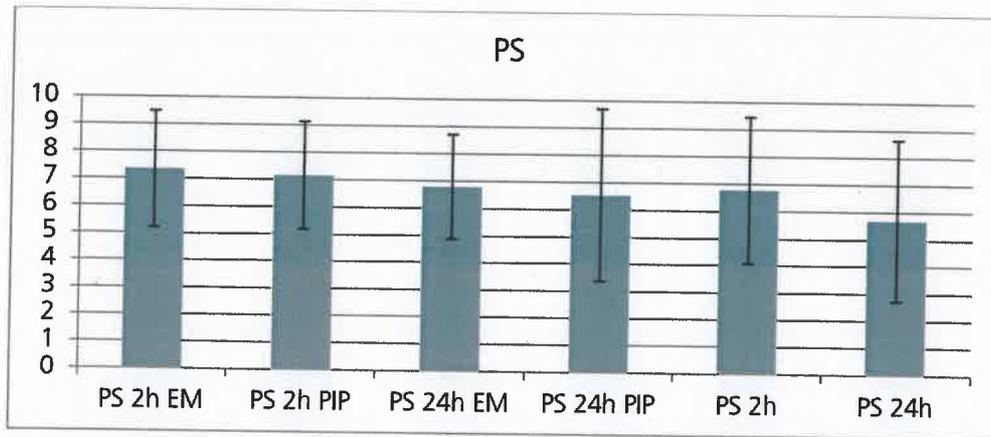
6.2.4 Einfluss der Luftfeuchte

Abfall ohne Besprühung, mit Wasser besprüht (Referenz), mit PIP Besprühung und EM Besprühung. Die Abfälle wurden jeweils 7 Tage bei 45°C und 90 % Luftfeuchte gelagert. Es erfolgte keine anschließende Wäsche. Die Abfälle wurden im direkten Vergleich in einem Rangordnungstest bewertet und mittels Friedman-Test (Signifikanzniveau 5 %) auf signifikante Unterschiede untersucht.



6.3 Übergang der Geruchsstoffe durch das Waschwasser in Kunststoffmatrixes





6.4 Einfluss der MO auf die geruchliche Waschwasserqualität im Modellkreislaufsystem

Nr.	RI	Geruch	OD Faktor					
			Abfall unbehandelt	Wasser unbehandelt	Abfall mit PIP	Wasser mit PIP	Abfall mit EM	Wasser mit EM
1	< 1100	Citrus	1	<1	<1	<1	1	<1
2	< 1100	Butter	<1	<1	1	<1	<1	<1
3	< 1100	fruchtig	<1	<1	10	<1	10	<1
4	< 1100	fruchtig	<1	<1	1	<1	<1	<1
5	1105	grün, Gras	<1	<1	1	<1	<1	<1
6	1111	Käse	<1	<1	<1	<1	1	<1
7	1153	Popcorn	<1	<1	<1	1	<1	100
8	1153	fruchtig	1	1	<1	<1	<1	<1
9	1171	muffig	<1	<1	<1	1	<1	<1
10	1182	Essig	<1	<1	<1	1	<1	<1
11	1184	Pilz	<1	<1	1	<1	<1	<1
12	1195	muffig	1	<1	<1	<1	<1	<1
13	1200	fruchtig	<1	<1	10	<1	1	<1
14	1206	Käse	<1	<1	<1	<1	<1	1
15	1211	Eukalyptus	<1	<1	1	<1	<1	<1
16	1212	fettig	<1	<1	<1	1	<1	<1
17	1229	Käse	<1	<1	<1	1	<1	<1
18	1229	2-Methylpropanensäure	<1	<1	<1	10	<1	1000
19	1232	Fäkal	<1	1	<1	<1	1	<1
20	1241	muffig	<1	<1	<1	<1	<1	1
21	1250	Kartoffel	<1	<1	100	<1	<1	<1
22	1253	Käse	<1	<1	<1	10	<1	<1
23	1256	Schweiß	10	<1	<1	<1	<1	<1

24	1259	Schimmel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
25	1289	fruchtig, Citrus	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
26	1289	grün, fettig	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
27	1294	muffig	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
28	1295	grün, Apfel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
29	1305	Pilz	<1	<1	<1	<1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30	1311	Zwiebel	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
31	1322	Knoblauch	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
32	1325	Käse	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
33	1337	Popcorn	100	10	10	100	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
34	1356	fruchtig	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
35	1356	Käse	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
36	1358	fettig	<1	<1	<1	<1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
37	1368	Fäkal	1	1	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
38	1374	Knoblauch	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
39	1375	Popcorn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
40	1379	Geranie	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
41	1381	Fäkal	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1
42	1383	fruchtig	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
43	1388	Banane	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
44	1389	muffig	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
45	1395	Citrus	<1	<1	<1	<1	<1	100	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
46	1400	Erde	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
47	1411	Schweiß	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
48	1413	Essig	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
49	1418	fruchtig	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
50	1418	Citrus	10	10	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
51	1419	Käse	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1
52	1424	Erde	<1	<1	<1	<1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

111	1729	fruchtig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
112	1729	Birne		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
113	1729	Chlor		1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
114	1741	Paprikapulver		1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
115	1743	Buttersäure stark		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
116	1744	stechend, Schimmel		<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
117	1735	fettig, grün		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
118	1757	Essig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	100
119	1759	Apfel, blumig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
120	1759	Pfirsich, Banane		10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
121	1779	Käse		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
122	1781	Honig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
123	1786	Pilz		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
124	1788	fettig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
125	1788	fruchtig		10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
126	1793	muffelig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
127	1800	Käse		<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
128	1800	Buttersäure		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
129	1800	fettig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
130	1814	Erde		100	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
131	1815	Schimmelig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
132	1823	Käse		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
133	1836	Pfeffer		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
134	1836	Leder		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
135	1836	Blumig, Seife		1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
136	1838	Schweißig		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
137	1850	Citrus		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
138	1854	Fäkal		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1000
139	1862	Buttersäure		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10

169	2031	Käse	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
170	2038	Kokosnuss	1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
171	2038	Essig	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
172	2054	muffig	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
173	2054	Erde	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
174	2062	Plastik	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
175	2062	muffig, Schimmel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10	<1	<1
176	2077	stechend	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
177	2085	Pferdestall	100	10	100	<1	<1	<1	<1	<1	10	1000
178	2100	Fäkal stark	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
179	2100	Käse	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1
180	2115	Leder	<1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
181	2123	Parfüm, Badekugel	<1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
182	2127	Pferdestall	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
183	2127	fruchtig	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1
184	2131	Käse	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
185	2145	Ananas	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1
186	2146	Parfüm	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10	<1
187	2155	Fäkal stark	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1000
188	2162	Erde	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1
189	2164	Pilz	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1
190	2169	Schimmel	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
191	2177	Parfüm	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
192	2185	Pfeffer	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1
193	2185	muffig	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
194	2191	Erde	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
195	2192	Parfüm	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
196	2200	stechend	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
197	2208	Pfeffer	<1	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

227	2467	Fäkal	100	10	100	<1	<1	<1	<1
228	2473	Honig	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
229	2482	Karamell	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1
230	2509	Vanille	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1
231	2509	Schokolade	10	<1	<1	<1	10	<1	<1
232	2510	Fäkal stark	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
233	2518	Karamell	<1	10	<1	<1	<1	<1	<1
234	2527	Karamell	<1	<1	<1	<1	10	<1	<1
235	2530	Vanille	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1
236	2545	Honig	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1
237	2545	Schokolade	100	<1	<1	<1	<1	<1	<1
238	2564	Vanille	1	<1	100	<1	<1	<1	<1
239	2591	Honig	1	1	<1	<1	<1	<1	<1
240	2598	Käse	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
241	2599	Fäkal	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1