

# Mikroplastik in Wasser - Probenahme und Analytik

WaBoLu, Berlin, 07.11.2017

Dr. Florian R. Storck



# Workflow: Probenahme und Analytik

## Probenahme

Filtration/Anreicherung von 0,3 – 20 m<sup>3</sup>  
→ Filterkaskade (100, 20 und 5 µm)



## Extraktion der Filterkerzen

Aufkonzentration der angereicherten  
Partikel in 1 – 2 L Probevolumen



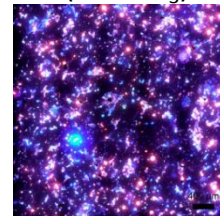
Ultraschallextraktion



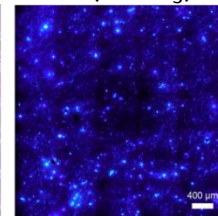
## Probenaufreinigung

- Bleichung der Organik mit Ozon
- Bei Bedarf enzymatische Aufreinigung
- Zentrifugation und Dichtentrennung

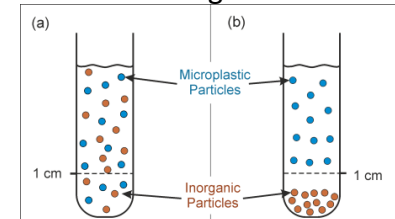
(ohne O<sub>3</sub>)



(mit O<sub>3</sub>)

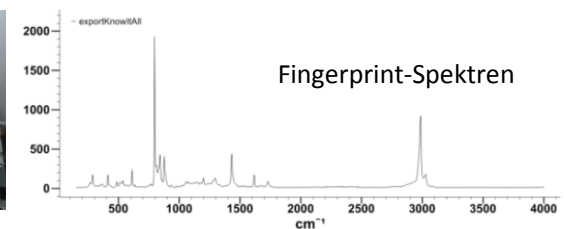
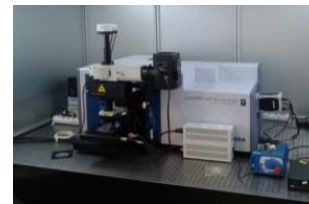


Zentrifugation



## Analytik

- Raman-Mikrospektroskopie
- Abgleich mit Spektrenbibliotheken
- Teilflächenanalyse (0,4 - 22 % Filter)



Fingerprint-Spektren

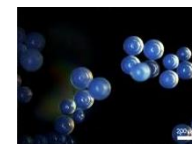
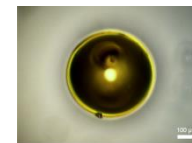
# Probenahme: Filterkaskade

- **Filtration** von 0,3 – 5 m<sup>3</sup> Oberflächenwasser / bis zu 20 m<sup>3</sup> Grundwasser  
→ Filterkaskade, Filterkerzen (Edelstahlgewebe: 100, 50, 20, 10 und 5 µm)



- **Validierung** der Filterkaskade  
→ hohe **Wiederfindung 86 – 92 %** für große Referenzpartikel (150 – 300 µm)

particle material	added	recovered	recovery rate
<b>Styrene-DVB</b>	1812	1668	<b>92 %</b>
<b>Macroporous DVB</b>	1133	978	<b>86 %</b>
<b>Methacrylate</b>	1117	1009	<b>90 %</b>



# Probenahme: Optimierung der Filterkaskade

---

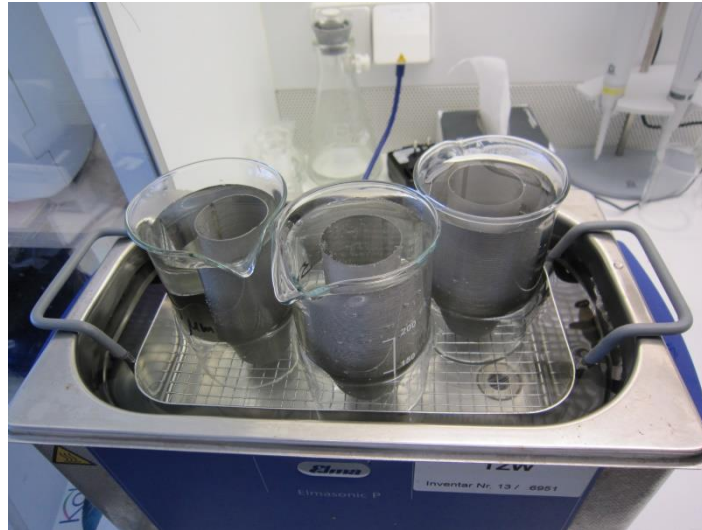


- **Reduzierung** der Anzahl auf drei Filterkerzen (Edelstahlgitter: 100, 20 und 5  $\mu\text{m}$ )  
→ effektivere Probenanalyse und –auswertung
- **Minimierung** von Blindwerten:  
→ Verwendung von Messing-Filtertassen anstatt PA-Filtertassen



# Extraktion der Filterkerzen

- **Ablösung** der Partikel vom Edelstahlgewebe im **Ultraschallbad**  
→ **Aufkonzentration** der angereicherten Partikel in **1 – 2 L Probevolumen**

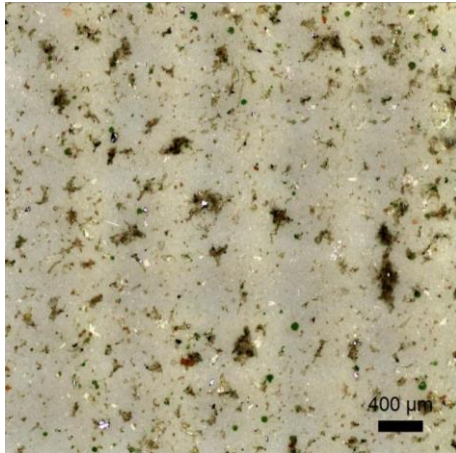


- Extraktion im Labor unter Laminar-Flow Box möglich  
→ keine Kontaminationen durch Transport oder Luft

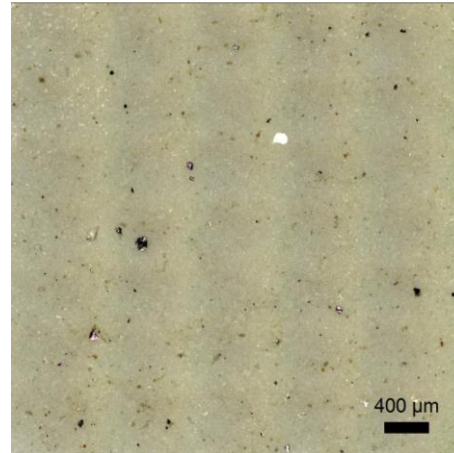
# Probenaufreinigung: Fluoreszenzlöschung mittels Ozon

Filterausschnitt 4 mm x 4 mm

ohne  $O_3$

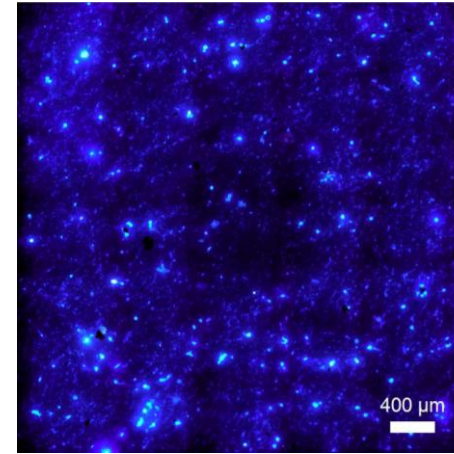
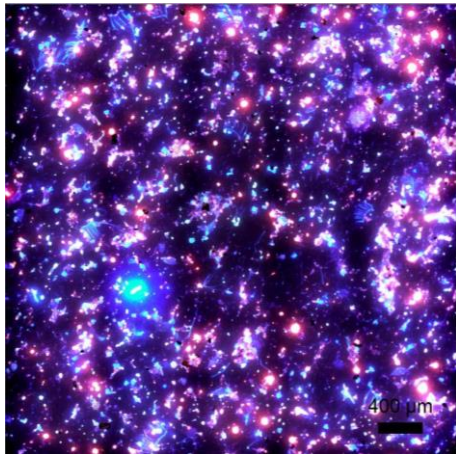


mit  $O_3$



Auflicht

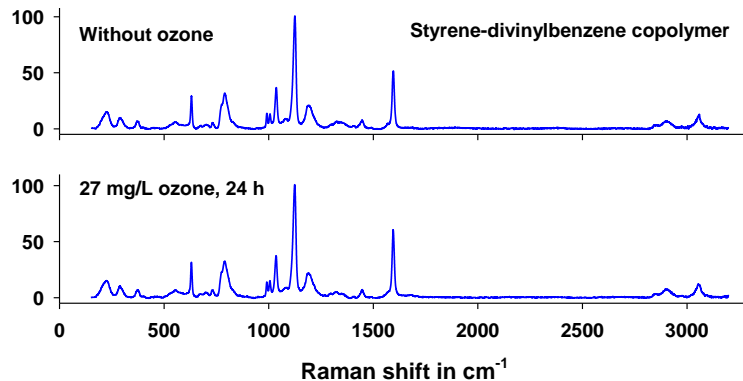
Fluoreszenz



→ Bleichen oder Entfernen der Organik notwendig

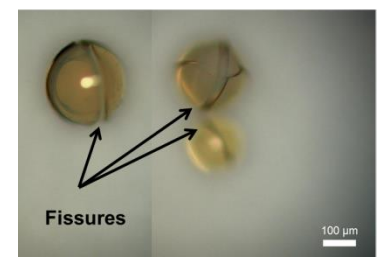
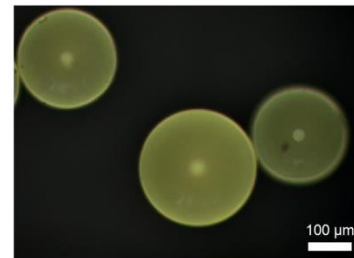
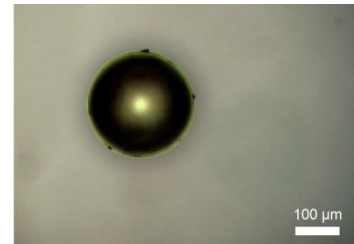
# Probenaufreinigung: Ozonung

- Behandlung versch. Polymere mit 27 mg/l **Ozonstarkwasser** für 24-48 h
- Bleichung/Entfernung der Organik mit Ozon (Fluoreszenz)



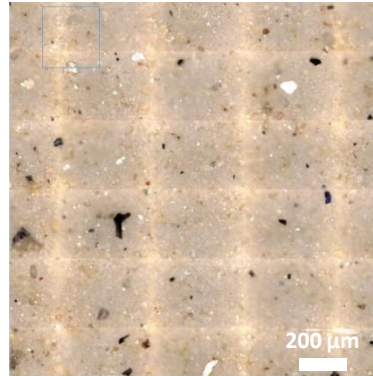
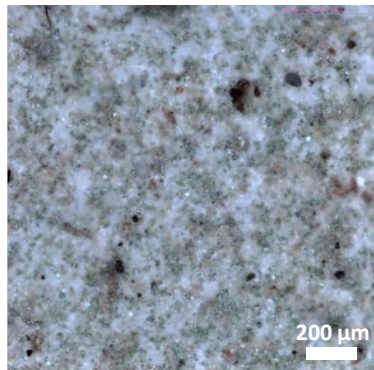
- keine Änderung des Ramanspektrums
- keine Größen- oder Materialänderung
- teilweise geringe Oberflächenveränderung

→ bis jetzt nur große Referenzpartikel (150 – 300 µm) getestet

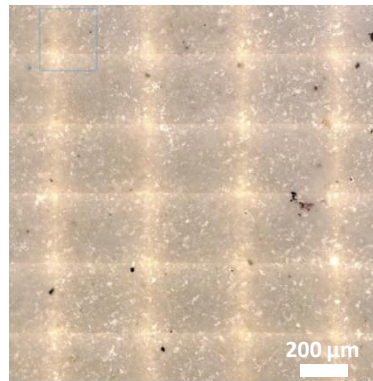
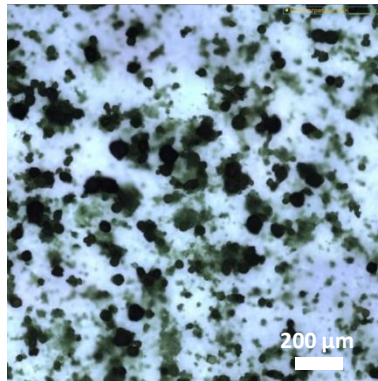


# Probenaufreinigung: Enzyme

- Zusätzliche Behandlung mit **Proteinase K + Cellulase**
- Behandlung der Filtermembran mit Proteinase K (4 d, 50°C) + Cellulase (7 d, 40°C)



Probe: **Elbschwimmstaffel**  
10ml Extrakt (20 µm Fraktion)



Probe: Algensuspension  
**Chlorella algae**

- Auflösung der Organik möglich mit akzeptabler Filterbelegung
- Weitere Versuche mit Referenzpartikeln (Beständigkeit) und Blindwerte in Bearbeitung



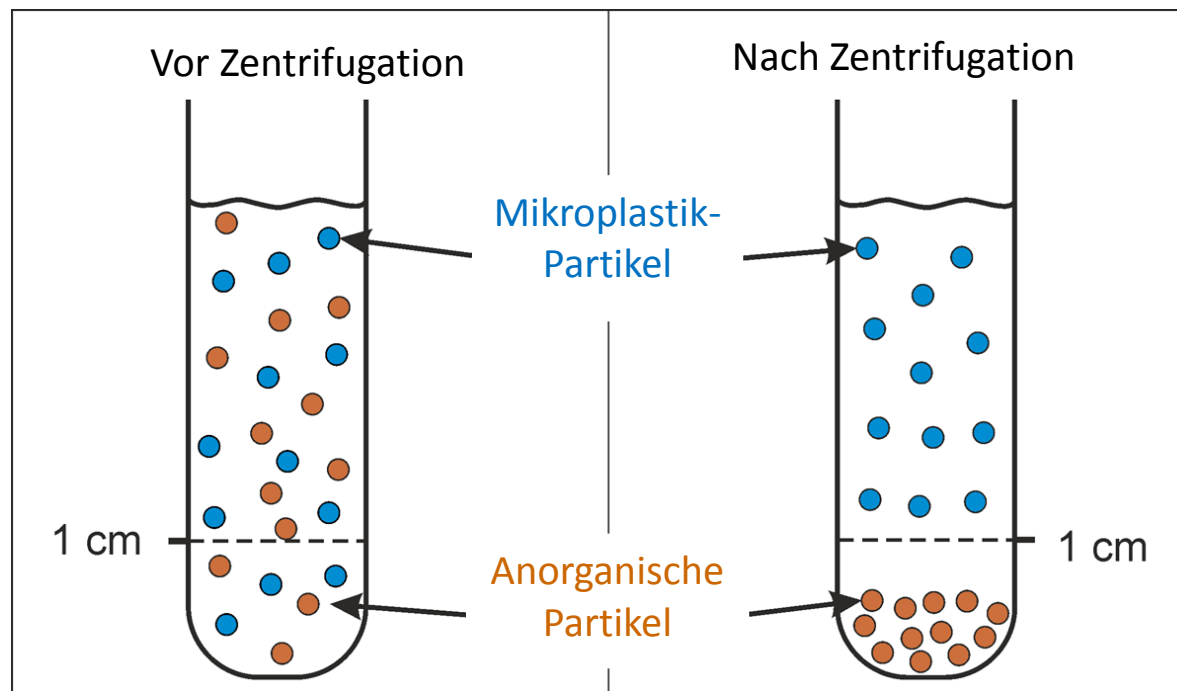
# Probenaufreinigung: Zentrifugation / Dichtentrennung

→ Ziel: Abtrennung anorganischer Partikel

Verwendung von **Natriumpolywolframat-Dichtelösung (2,25 g/cm<sup>3</sup>) (SPT)**

- Berechnung optimaler Parameter (Medium, Zentrifuge und phys. Parameter)

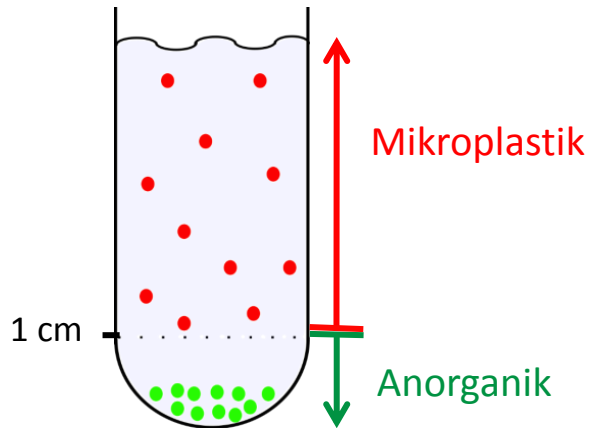
→ **optimale Parameter (5-10 µm Fraktion) für alle Größenklassen anwendbar**



# Probenaufreinigung: Zentrifugation / Dichtentrennung

Umweltmatrix (Oberflächenwasserprobe) mit Referenzpartikeln aufgestockt

## Wiederfindung (%)



Größenfraktion 20-500  $\mu\text{m}^*$

	PE	PA	PVC	Glas
Oben	96 $\pm$ 2	60 $\pm$ 31	74 $\pm$ 36	15 $\pm$ 18
Unten	0 $\pm$ 1	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0	60 $\pm$ 43

Mittelwert und Standardabweichung aus jeweils 3 Replikaten

→ Referenzversuche mit Umweltmatrix geglückt

→ Abtrennung von Partikeln bis zu 5  $\mu\text{m}$  möglich

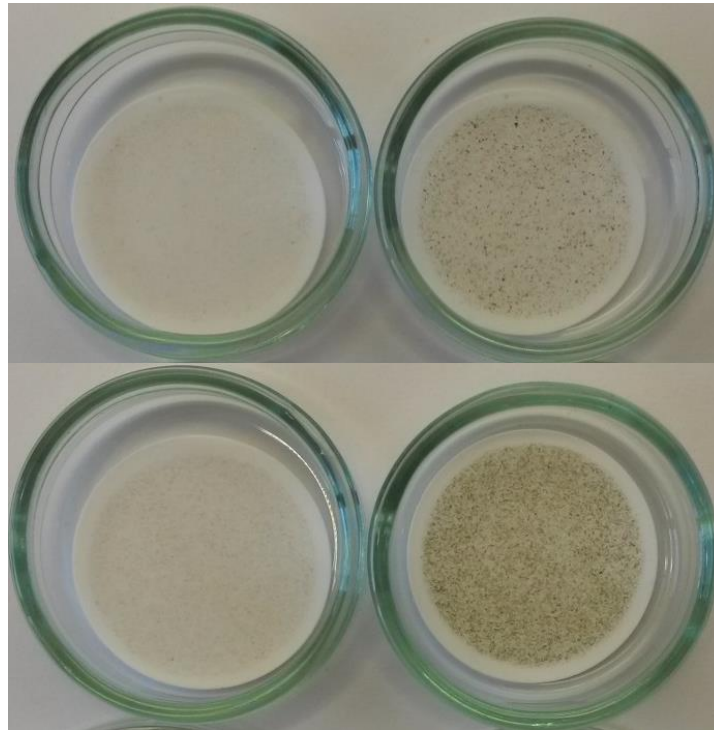
→ ca. 80 – 90% der Störstoffe werden abgetrennt

\*Wiederfindung für Partikel 5-10  $\mu\text{m}$  und 20-50  $\mu\text{m}$  ohne Umweltmatrix zwischen **94 % und 114 %**

# Probenaufreinigung: Abschließende Filtration

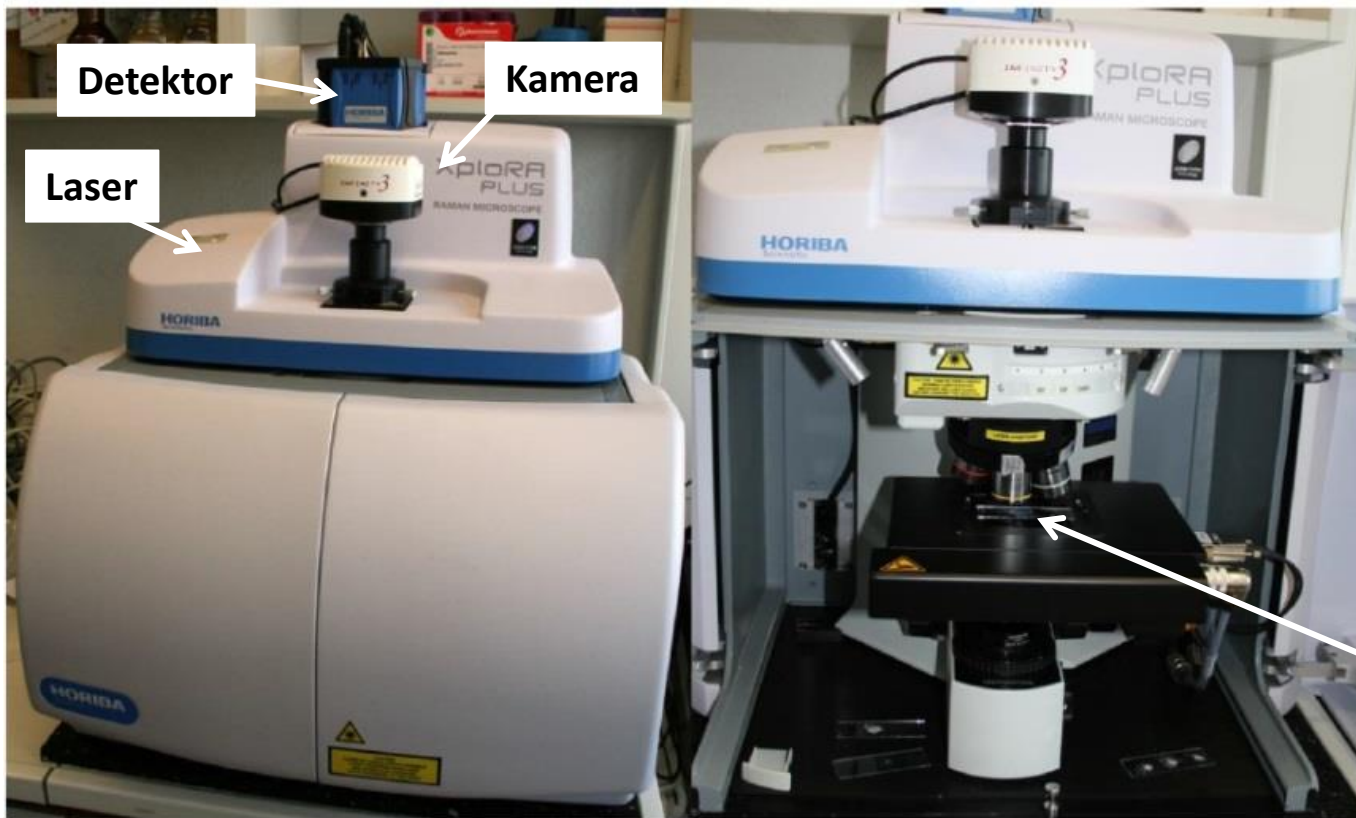
---

- Teflonfilter, 1  $\mu\text{m}$



# Analytik: Raman-Mikroskop (Horiba XploRA PLUS)

- Kombination von Mikroskop + Laser + (EM)CCD-Detektor
- Betrachtung der Probe unter dem Mikroskop (Fluoreszenz und Polarisation möglich)
- Fokussierung der Probe in einem bestimmten Punkt (x-, y-, z-Ebene)
- Anregung mit Laser unterschiedlicher Wellenlänge (532 nm und 785 nm)





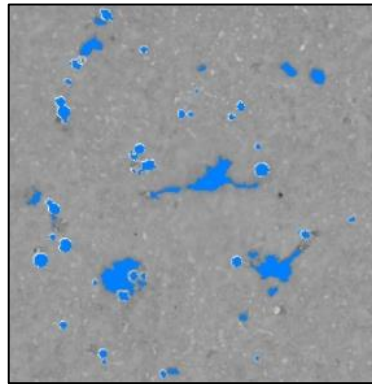
# Analytik: Identifikation mittels Raman-Mikrospektroskopie

- Partikel > **10  $\mu\text{m}$** : Automatisierte Partikelerkennung/-analyse
- Messzeit < 1 Tag/Filter (12-16 h für ca. 22 % der Filterfläche)

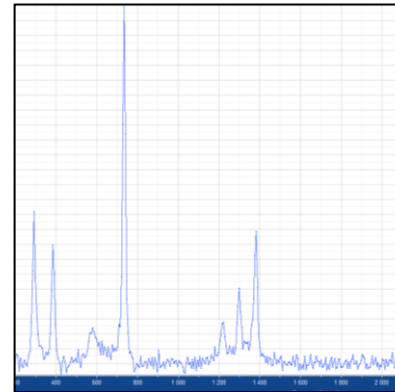
**1.** Erstellen einer Videomontage von einem Filterausschnitt



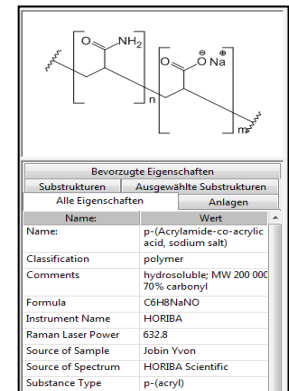
**2.** Partikelerkennung durch „ParticleFinder“ (Koordinaten, Partikelgröße, Partikelanzahl)



**3.** Messen des Raman-Spektrums von jedem einzelnen Partikel (automatisiert)



**4.** Abgleich aller Spektren mit einer Datenbank (manuell)



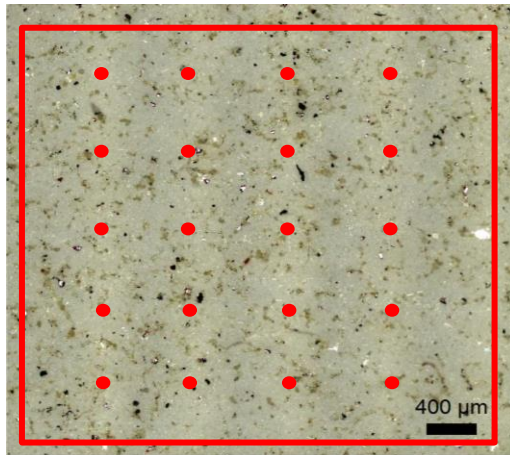
The screenshot shows a software interface with a chemical structure at the top and a table of properties below it. The chemical structure is a polymer chain with a carboxylic acid group and a sodium salt group. The table lists various properties of the substance.

Bevorzugte Eigenschaften	
Substrukturen	Ausgewählte Substrukturen
Alte Eigenschaften	
Anlagen	
Name:	p-(Acrylamide-co-acrylic acid, sodium salt)
Classification	polymer
Comments	hydrosoluble; MW 200 000 70% carbonyl
Formula	C6H8NaNO
Instrument Name	HORIBA
Raman Laser Power	632.8
Source of Sample	Jobin Yvon
Source of Spectrum	HORIBA Scientific
Substance Type	p-(acryl)

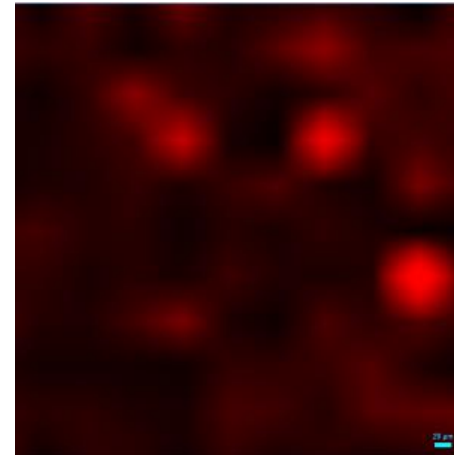
# Analytik: Identifikation mittels Raman-Mikrospektroskopie

- Partikel < **10  $\mu\text{m}$** : Mapping
- Messzeit: 12 - 16 h/Filter oder 2-3 Tage/Filter, bei ca. 0,3 – 1,4 % der Filterfläche

mapping (Rastermessung)\*



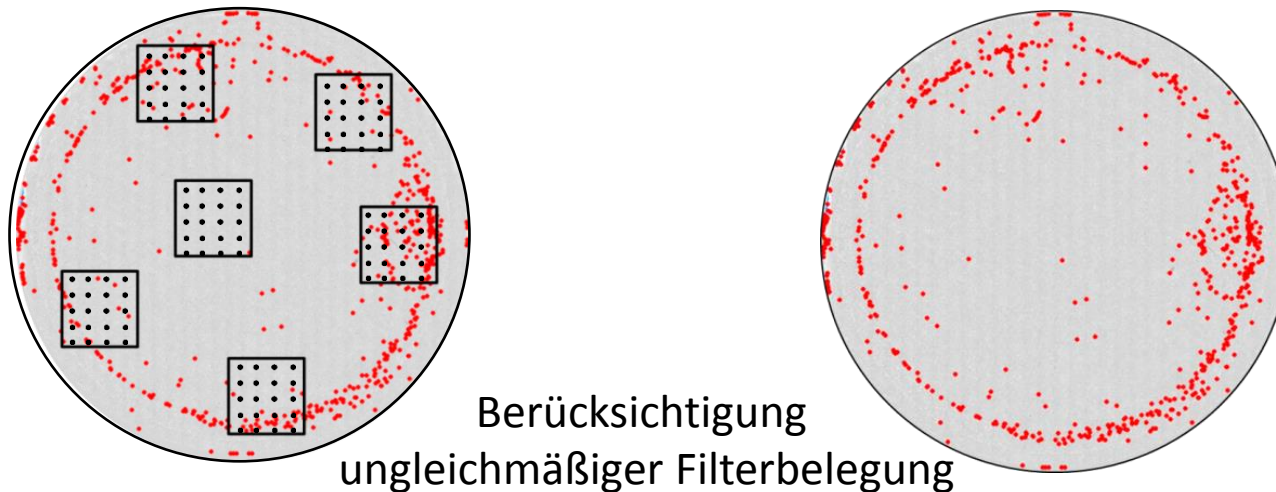
imaging (Raman-Banden)\*



\*schematisch, Maßstab unterschiedlich

# Analytik: Untersuchung von Teilflächen

- Der **Zeitbedarf** für die Analyse kompletter Filter ist enorm:  
Je nach Auflösung **Wochen bis Monate**
- Analyse repräsentativer **Teilflächen** und Hochrechnung



- Partikelverteilung abhängig von dem betrachteten Größenklassenbereich
- Betrachtung von Referenzpartikeln und Einfluss von Umweltmatrices
- Neuverteilung der Filterausschnitte abhängig von der Partikelverteilung
- **Vergleich** Hochrechnung flächenbezogen oder mittels Verteilungsfunktion

# Analytik: kleine Fläche .... **große Wirkung**

---

Kleine Partikel (< **10 µm**, Mapping)

- **Probenahme** von 1 m<sup>3</sup> und Aufkonzentration der Partikel in 1 L Extrakt:

-Faktor **1 (Ergebnis als Partikel pro m<sup>3</sup>)**

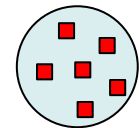
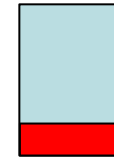
-Wird weniger als 1 m<sup>3</sup> beprobt, wird der Faktor größer als 1

- **Aufreinigung** und Untersuchung von 26 mL Extrakt:

-ca. Faktor **40**

- Untersuchung von 0,3 % der **Filterfläche**

- ca. Faktor **300**



→ Aus einem Partikel, der tatsächlich vermessen wird, können bis zu **12.000** Partikel **pro m<sup>3</sup>** werden!

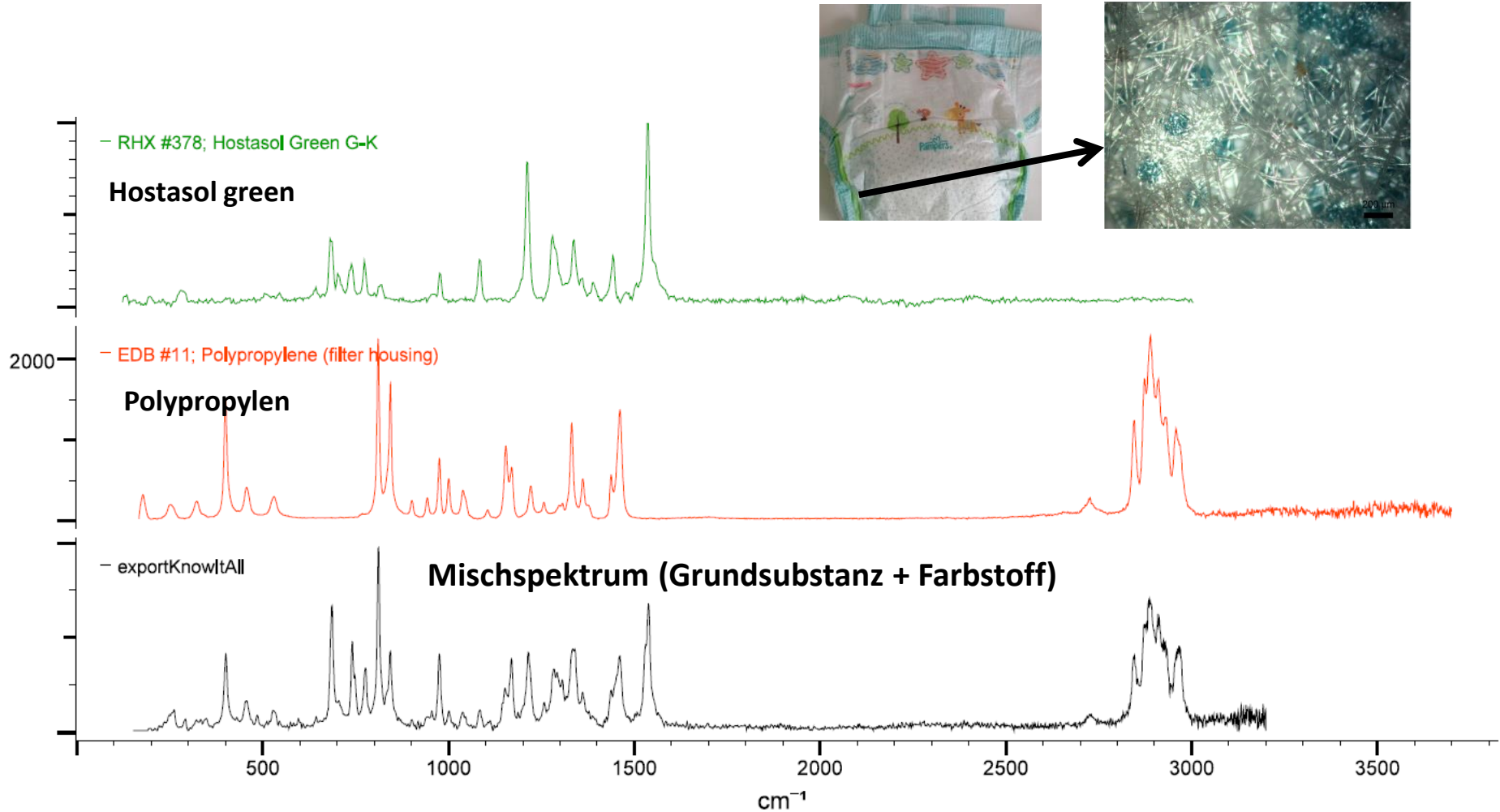
- Für Partikel > **10 µm** werden 22 % der Filterfläche untersucht

- (ca. Faktor **200**)



# Analytik: Spektrenabgleich mit Standards / Bibliotheken

## ■ Beispiel: Windel



# Probenahme: Praktische Tests

- Probenahme von Oberflächenwasser



- Probenahme von Grundwasser/Trinkwasser

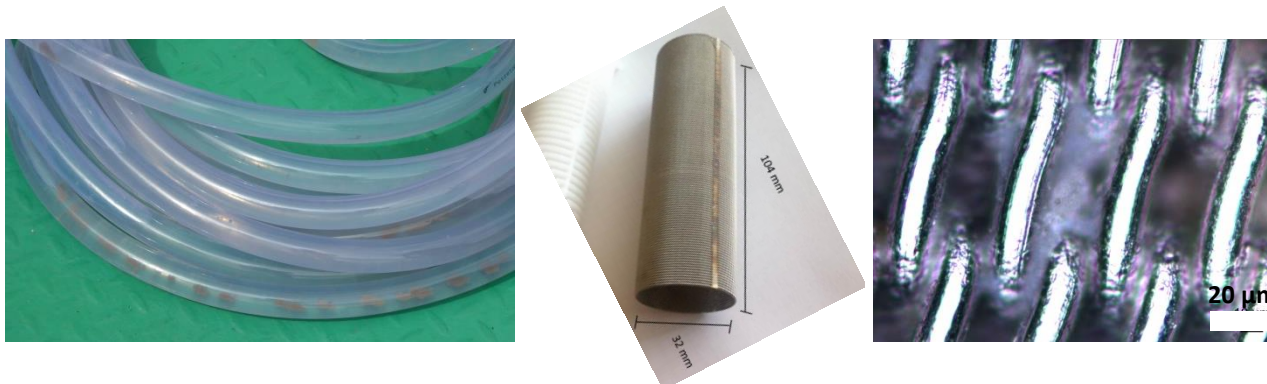




- Probenahme von Oberflächenwasser (Schiff oder Bootsanleger)

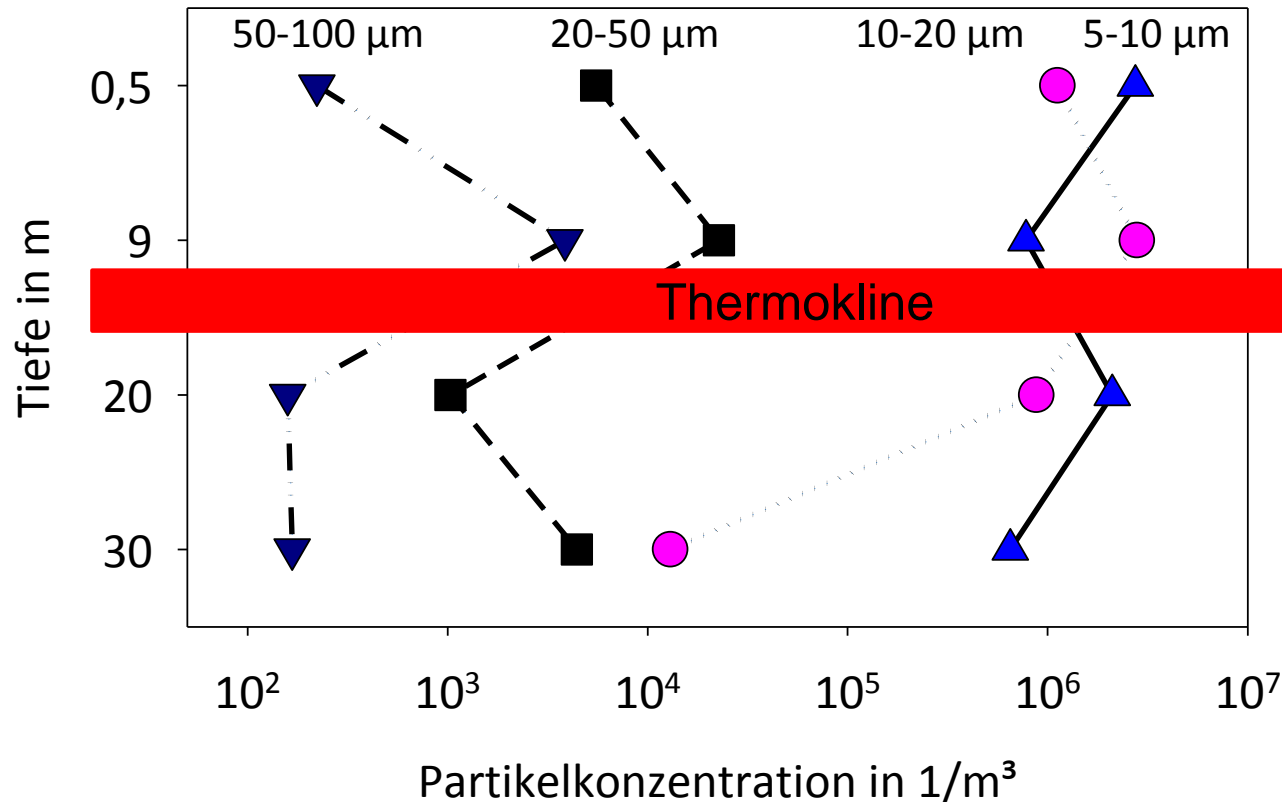


- Punktuelle Probenahme in ca. 0,5 m Tiefe mit kontinuierlichem Pumpen
- Filtration von 0,3 – 0,5 m<sup>3</sup> möglich (trotz hoher Schwebstofffracht)
- Probenahmedauer 2 – 3 h (Durchfluss: 0,1 – 0,3 m<sup>3</sup>/h; bei max. 3 bar)
- Ablagerungen im Probenahmeschlauch (Mobilisierung durch Nachspülen)



# Ergebnisse: Tiefenprofil von Mikroplastik im Zürichsee

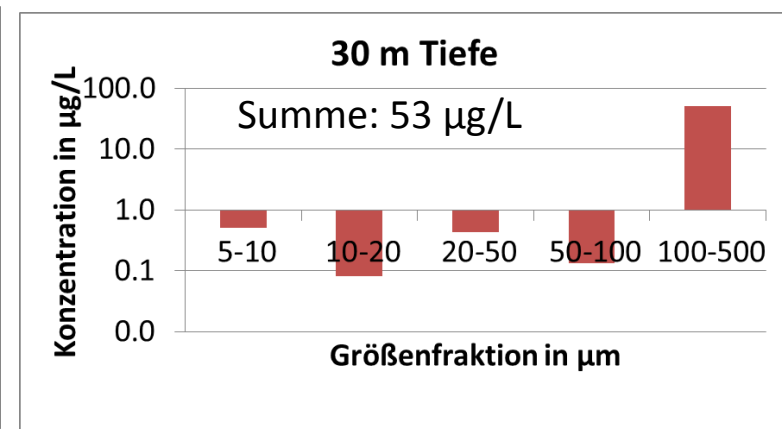
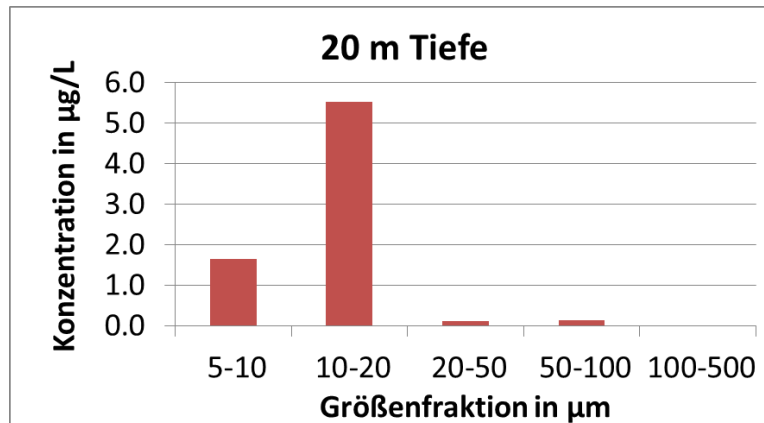
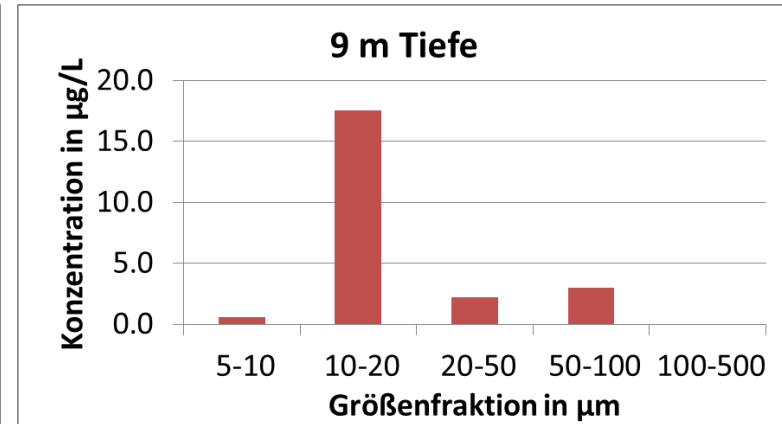
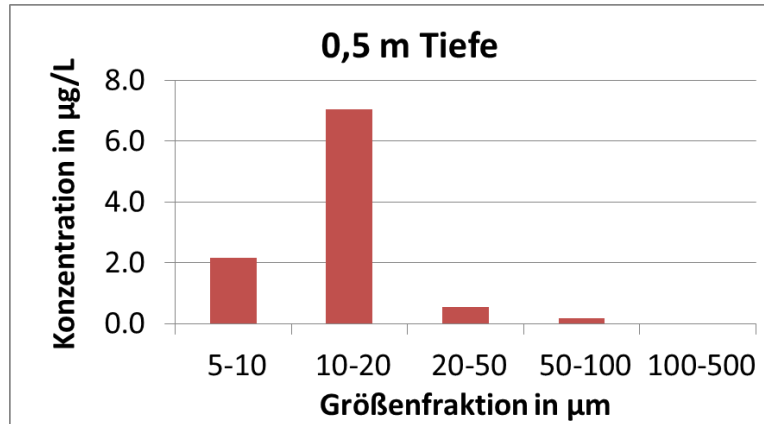
- Höchste Konzentration bei Partikeln 5-20  $\mu\text{m}$
- Konzentrationen in 30 m Tiefe tendenziell niedriger
- Maximum 4 Mio Partikel /  $\text{m}^3$





# Ergebnisse: Zürichsee - Massenkonzentration

- Hauptsächlich Fraktion 10-20  $\mu\text{m}$  (Ausnahme 30 m Tiefe)

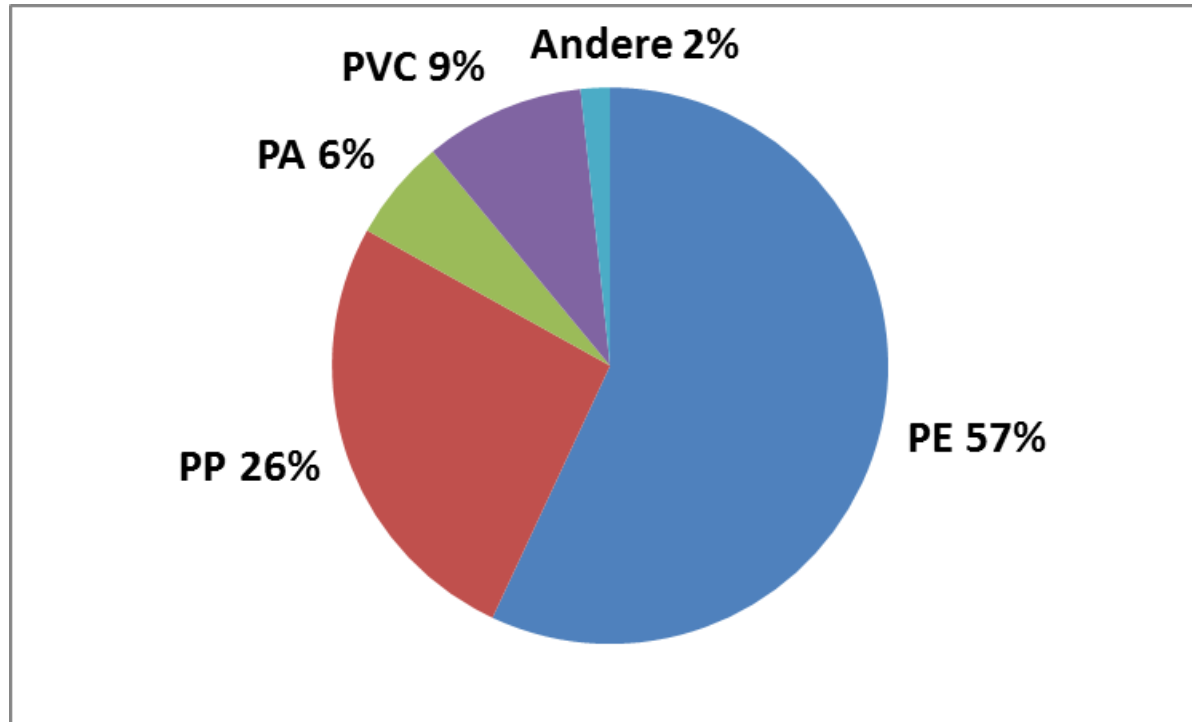


Max. Konzentration: Berechnet mit jeweils größtem Durchmesser, Dichte 1,5  $\text{g/cm}^3$

# Ergebnisse: Polymere im Zürichsee

---

- Vor allem häufig eingesetzte Polymere, kein PS



Anteil der gefundenen Polymere (Anzahl-basiert)

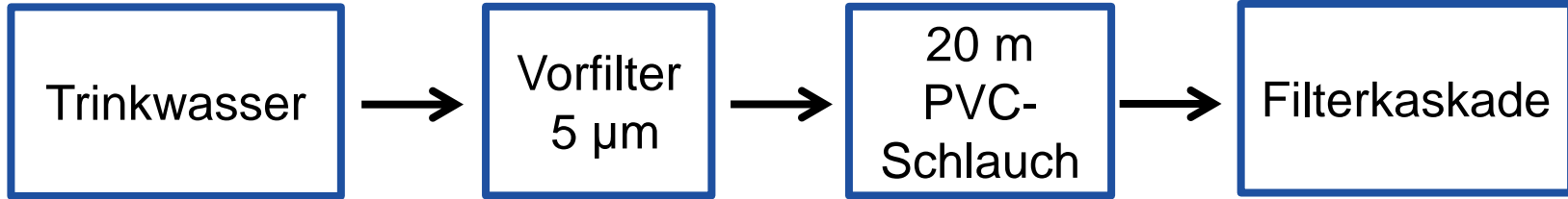
# Ergebnisse: Zürichsee – Vergleich natürliche Partikel

- Phytoplankton im Zürichsee:

Parameter	>20 µm	2 bis 20 µm	< 2µm	Einheit
Phytoplankton	43	1066	33	Partikel/mL
Mikroplastik	< 0,1	4	n.u.	Partikel/mL
Phytoplankton	179	128	0,07	µg/L
Mikroplastik	< 5	< 24	n.u.	µg/L

- **MP: max. 4 Partikel pro mL oder 24 µg/L**, Fraktion 5-20 µm  
(Summe aller Fraktionen maximal 53 µg/L)
- Vergleich Totalzellzahl (Bakterien):  
**1,2 Mio / mL**

# Ergebnisse: Validierung Filterkaskade - Blindwerte



- Filtration von ca. 7 m<sup>3</sup> vorfiltriertem (5 µm) Trinkwasser
- Probenextraktion der Filterkerzen (Standardverfahren)
- Analyse des gesamten Extraktes (22 % Filterfläche + Flächenhochrechnung)

[Anzahl/m <sup>3</sup> ]	>100	50-100	20-50	10-20	5-10	1-5	gesamt	
PA	8	32	122	157	46	0	365	Filter- kaskade
POM	11	28	67	83	21	0	211	
PVC	0	0	1	7	3	0	11	
PE	0	4	54	70	18	0	146	Verschlepp- ung, Luft
PP	0	0	2	1	1	0	4	
PS	0	0	0	3	0	0	3	
PU	0	0	3	2	0	0	6	
Zürichsee		10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>		10 <sup>6</sup>	

- hauptsächlich PA, POM und PE Blindwerte
- vernachlässigbar im Vergleich zu Zürichsee (PE 57 %, PVC 9 %, PA 6 %)



# Aktuelle Presse: Microplastic – a threat?

## INVISIBLES

*The plastic inside us*

By Chris Tyree & Dan Morrison

### CONTAMINATED

Chapter View Language Share



WASHINGTON, DC. ORB FOUND APPROXIMATELY 16 FIBERS IN THE TAP WATER AT THE VISITOR'S CENTER IN THE U.S. CAPITOL, HOME TO BOTH HOUSES OF CONGRESS. LABORATORY FILTER PAPER IS DYED WITH A SUBSTANCE THAT TURNS IT PINK TO BETTER IDENTIFY PLASTIC FIBERS.

## HOW DANGEROUS?



## PLASTIC FIBERS IN TAP WATER, 2017

Chapter View Language Share



orb, one world. one story.

PREVALENCE OF MICROSCOPIC PLASTIC FIBERS BY SAMPLE SOURCE LOCATION



WORLDWIDE  
83 PERCENT



USA  
84 PERCENT



EUROPE  
73 PERCENT



INDONESIA,  
JAKARTA  
76 PERCENT



INDIA,  
NEW DELHI  
82 PERCENT



LEBANON,  
BEIRUT  
84 PERCENT



UGANDA,  
KAMPALA  
81 PERCENT



ECUADOR,  
QUITO  
75 PERCENT

Plastic fibres found in tap water around the world, study reveals

**Exclusive:** Tests show billions of people globally are drinking water contaminated by plastic particles, with 83% of samples found to be polluted

## Eindruck: Methodisch fragwürdig

# Method Harmonization and Round Robin Comparison for Microplastics (MicRobin)

Florian R. Storck and Theo Wernicke



Global Water  
Research Coalition

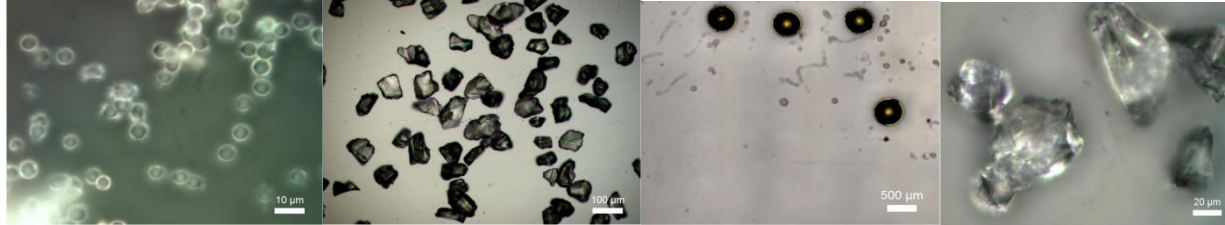


**TZW**  
Technologiezentrum  
Wasser

Laufzeit: 9/2017 – 8/2018  
ca. 25 Labore weltweit

# The Samples

- Different commercial and non-commercial microplastic standards of different size (several high volume polymers per bottle)



- Preparation of a stock suspension, homogenization and distribution of aliquots into containers
- Addition of ultrapure filtered water

- Every participant gets 2 bottles with:

Sample	Size range (µm)	Mass concentration range (mg/L)
Small	5 to 100	0,05 to 2
Large	50 to 1000	0,5 to 10



- Probenahme und Analytik von Mikroplastik sind noch deutlich aufwendiger als von klassischen Spurenstoffen gewohnt
- Im Vergleich zu natürlichen partikulären Wasserinhaltsstoffen sind die Konzentrationen von Mikroplastik eher gering
- Im Trinkwasser liegen die Befunde bisher im Bereich der sehr niedrigen Blindwerte
- Die Entwicklung und Automatisierung schreitet schnell voran
- Ergebnisse sollten stets auf methodische Schwächen überprüft werden
- Einfaches Auszählen unter dem Lichtmikroskop ist nicht ausreichend!

# Ende + Dank

---

- BMBF (02WRS1378F)
- Dr. Oliver Köster (WV Zürich)
- Marco Pittroff, Yanina Müller, Theo Wernicke, Dr. Nicole Zumbülte, Dr. Oliver Happel, Cordula Witzig, Beat Schmutz, Nora Herborn, Vincent Scholz (TZW)
- Den beteiligten Wasserversorgern

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

