

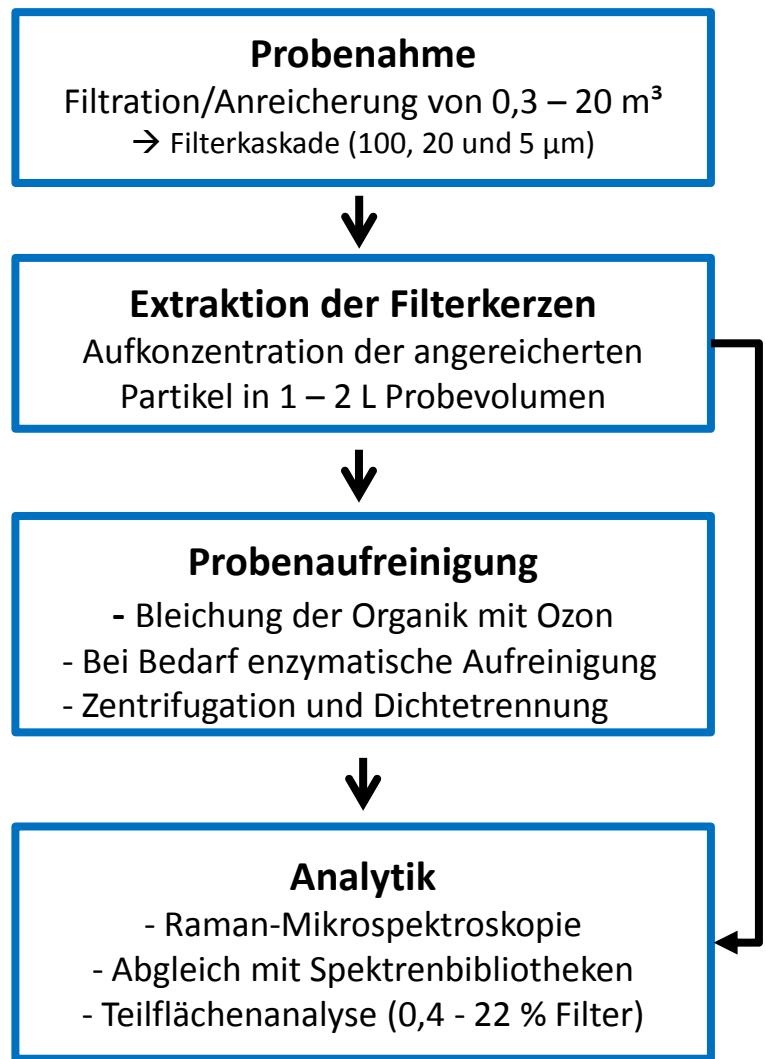
Mikroplastik in Wasser - Probenahme und Analytik

WaBoLu, Berlin, 07.11.2017

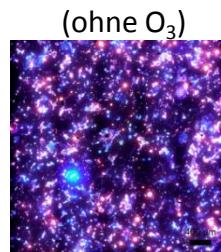
Dr. Florian R. Storck



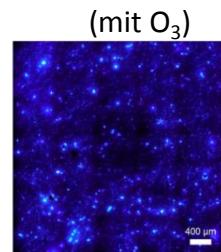
Workflow: Probenahme und Analytik



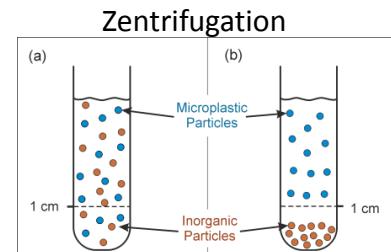
Ultraschallextraktion



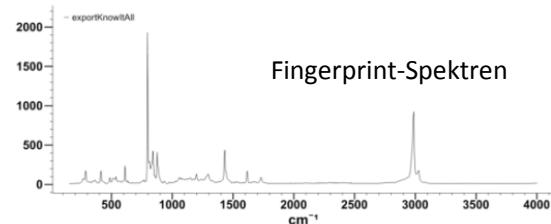
(ohne O₃)



(mit O₃)



Zentrifugation



Fingerprint-Spektren

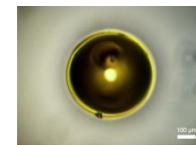
Probenahme: Filterkaskade

- **Filtration** von 0,3 – 5 m³ Oberflächenwasser / bis zu 20 m³ Grundwasser
→ Filterkaskade, Filterkerzen (Edelstahlgewebe: 100, 50, 20, 10 und 5 µm)

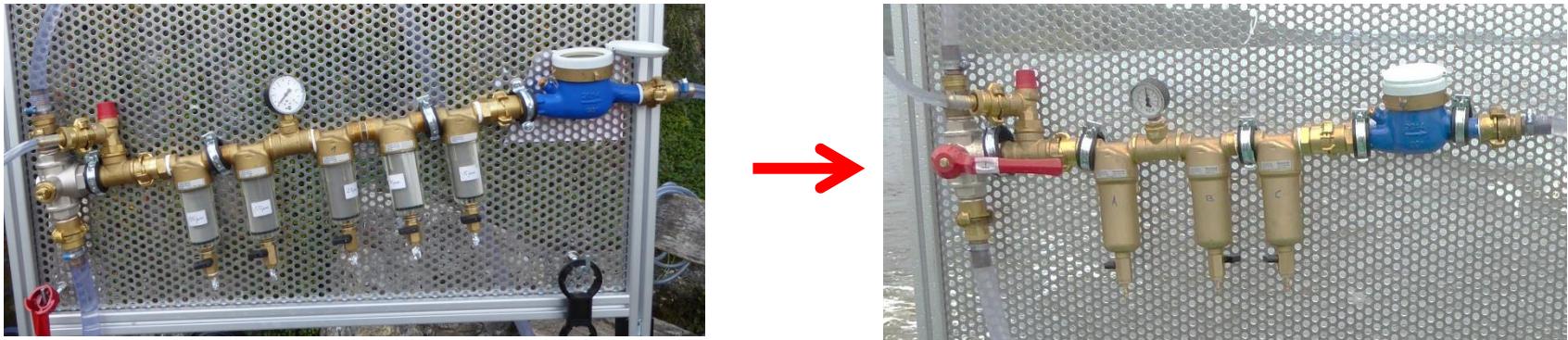


- **Validierung** der Filterkaskade
→ hohe **Wiederfindung** 86 – 92 % für große Referenzpartikel (150 – 300 µm)

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



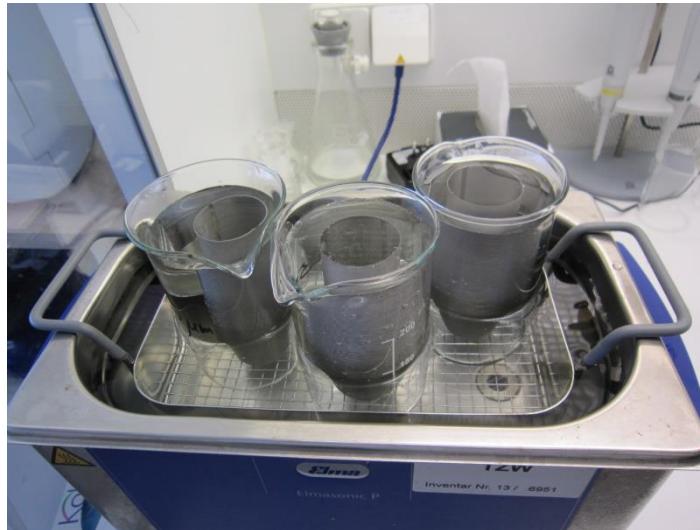
Probenahme: Optimierung der Filterkaskade



- **Reduzierung** der Anzahl auf drei Filterkerzen (Edelstahlgitter: 100, 20 und 5 µm)
→ 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**

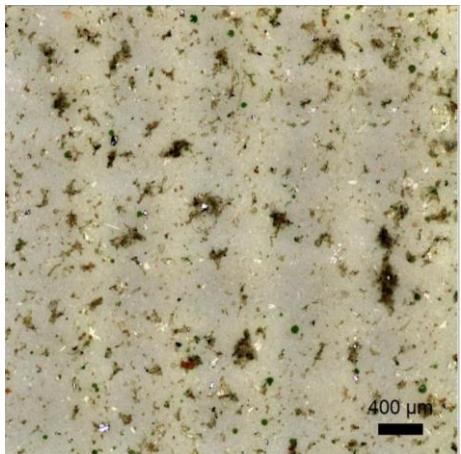


- Extraktion im Labor unter Laminar-Flow Box möglich
→ keine Kontaminationen durch Transport oder Luft

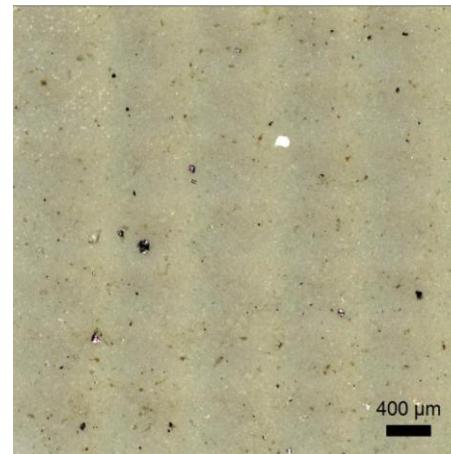
Probenaufreinigung: Fluoreszenzlösung mittels Ozon

Filterausschnitt 4 mm x 4 mm

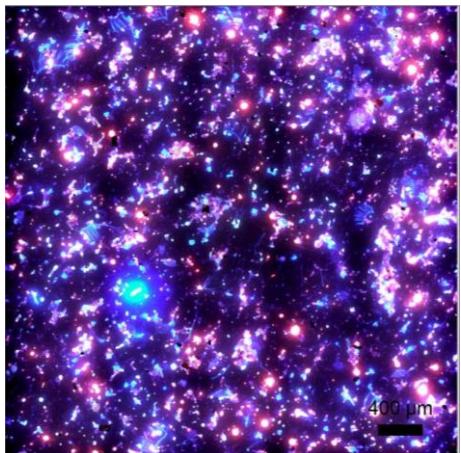
ohne O₃



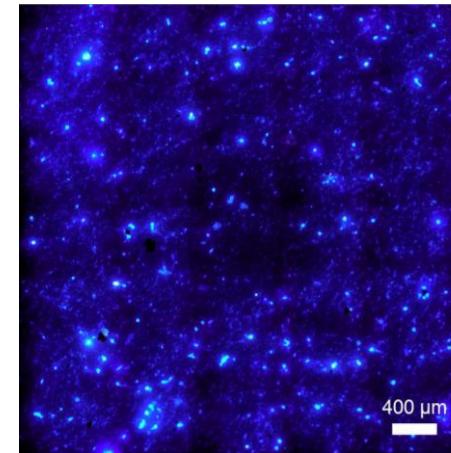
mit O₃



Auflicht



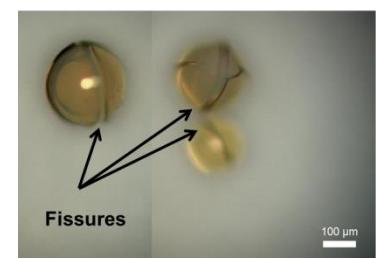
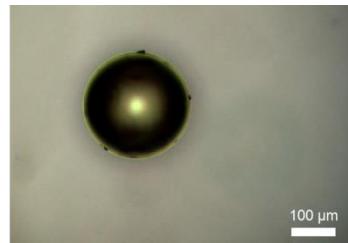
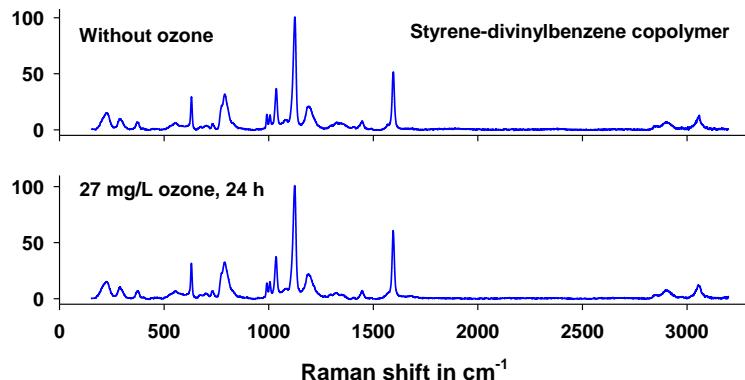
Fluoreszenz



→ 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)

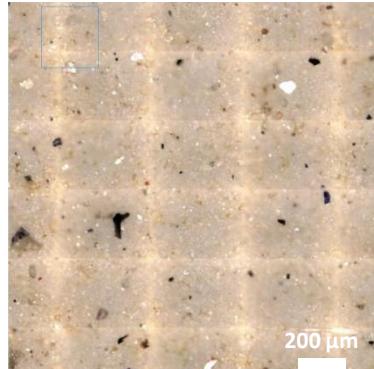
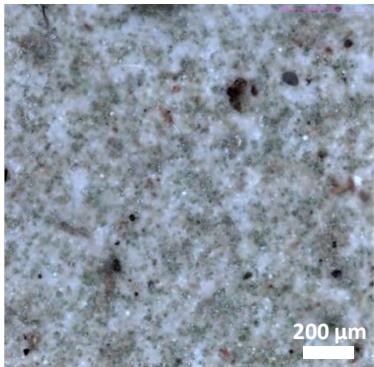


- keine Änderung des Ramanspektrums
- keine Größen- oder Materialänderung
- teilweise geringe Oberflächenveränderung

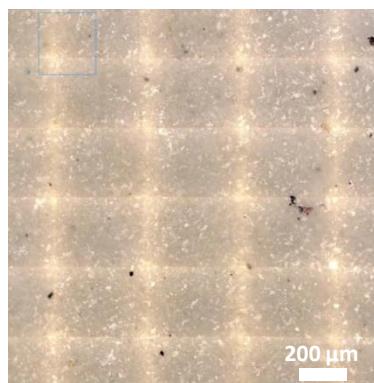
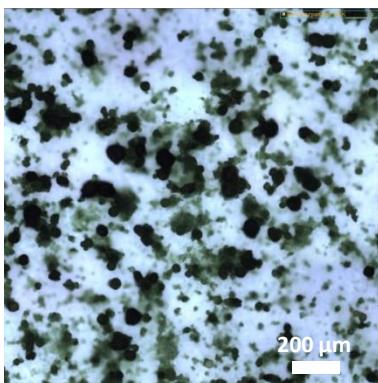
→ bis jetzt nur große Referenzpartikel (150 – 300 μm) getestet

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

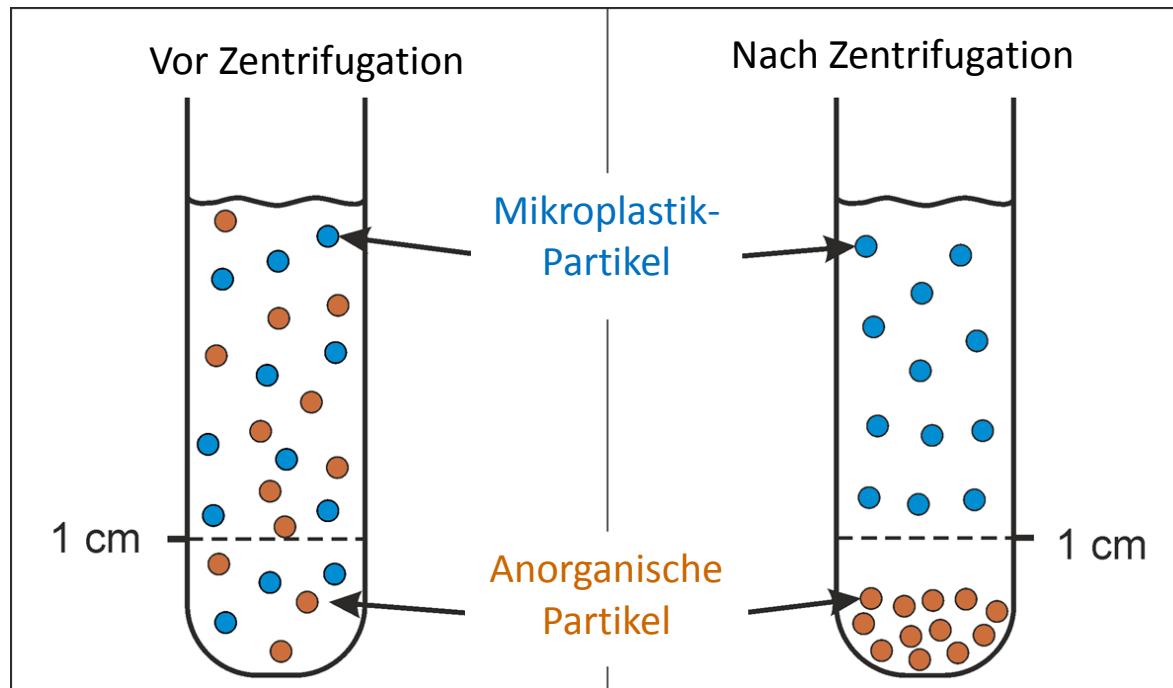
- Auflösung der Organik möglich mit akzeptabler Filterbelegung
- Weitere Versuche mit Referenzpartikeln (Beständigkeit) und Blindwerte in Bearbeitung

Probenaufreinigung: Zentrifugation / Dichtetrennung

→ Ziel: Abtrennung anorganischer Partikel

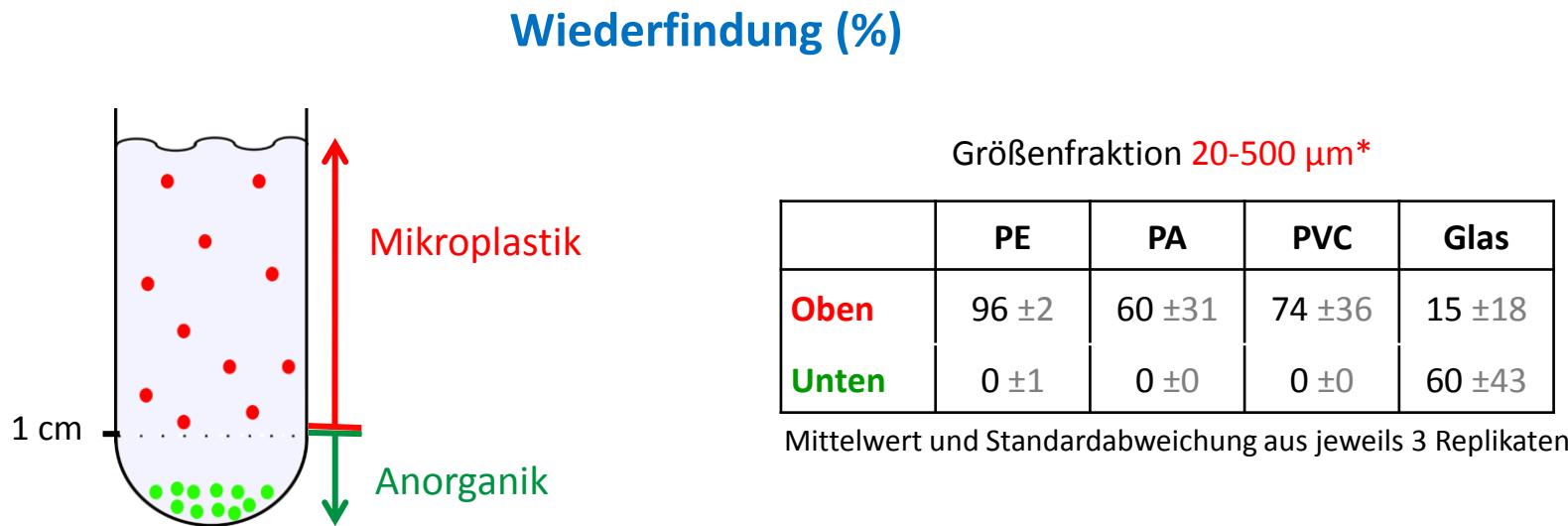
Verwendung von **Natriumpolywolframat-Dichtelösung (2,25 g/cm³) (SPT)**

- Berechnung optimaler Parameter (Medium, Zentrifuge und phys. Parameter)
→ optimale Parameter (5-10 µm Fraktion) für alle Größenklassen anwendbar



Probenaufreinigung: Zentrifugation / Dichtetrennung

Umweltmatrix (Oberflächenwasserprobe) mit Referenzpartikeln aufgestockt

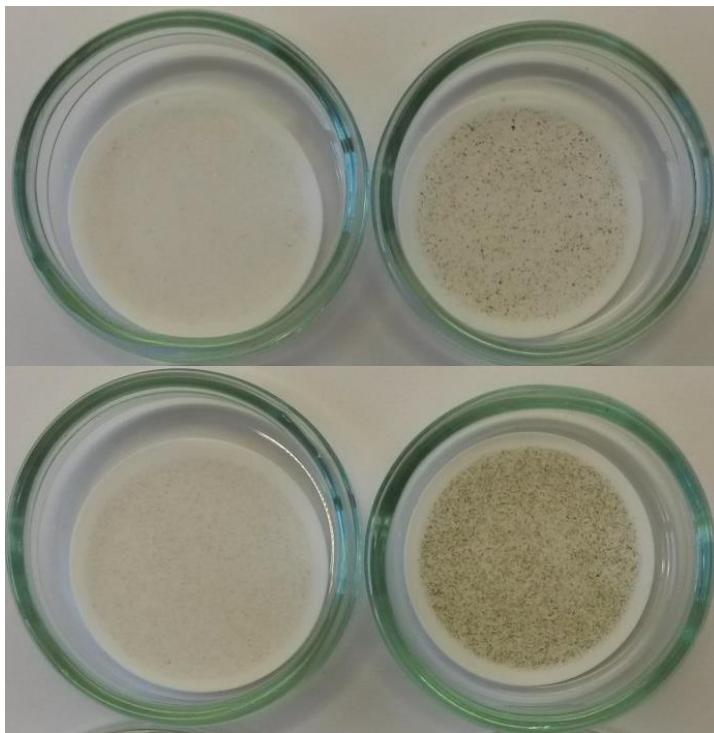


- Referenzversuche mit Umweltmatrix geglückt
- Abtrennung von Partikeln bis zu 5 µm möglich
- ca. 80 – 90% der Störstoffe werden abgetrennt

*Wiederfindung für Partikel 5-10 µm und 20-50 µm ohne Umweltmatrix zwischen 94 % und 114 %

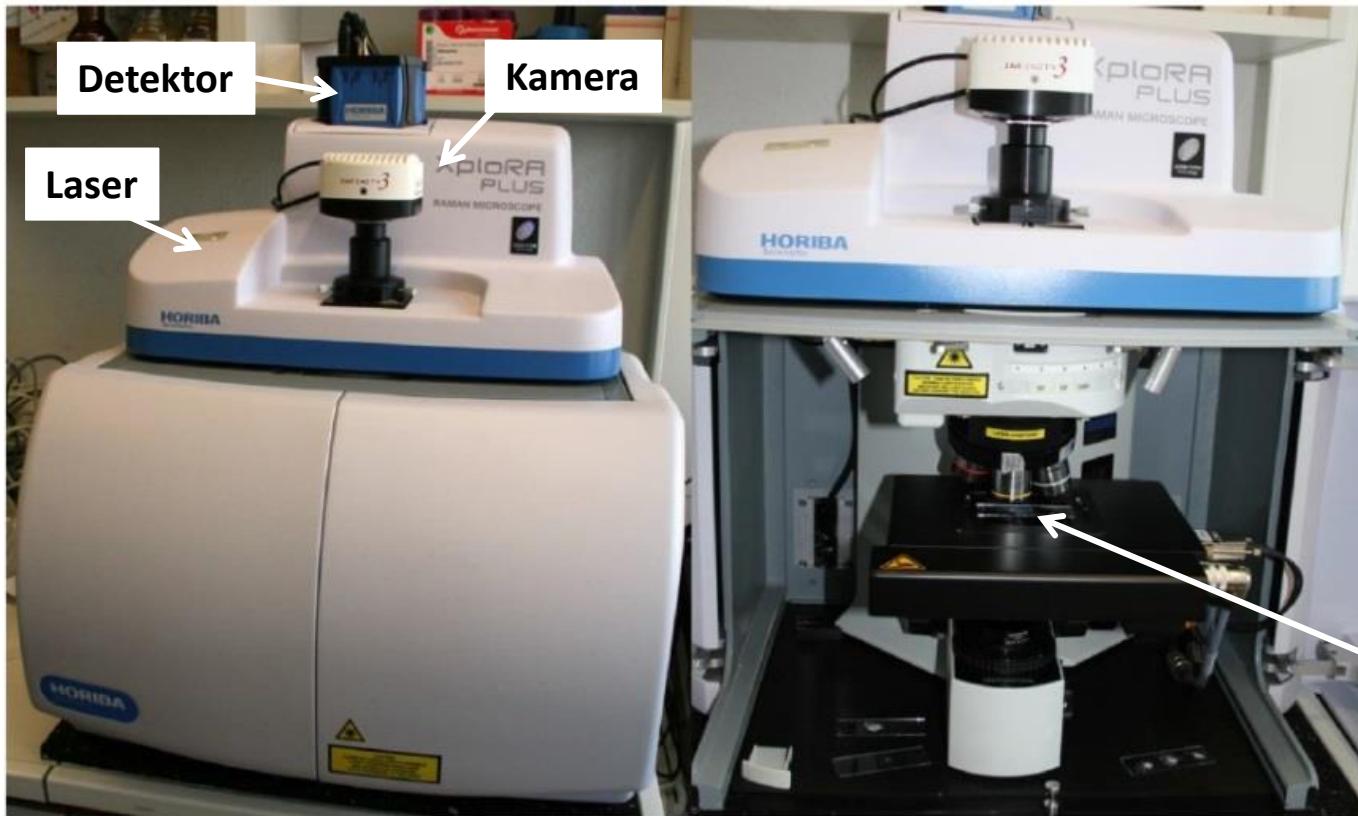
Probenaufreinigung: Abschließende Filtration

- Teflonfilter, 1 µm



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)



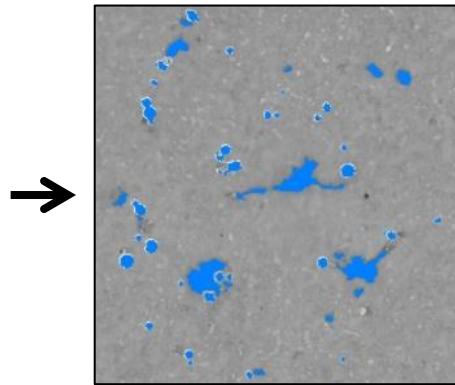
Analytik: Identifikation mittels Raman-Mikrospektroskopie

- Partikel > **10 µm**: Automatisierte Partikelerkennung/-analyse
- Messzeit < 1 Tag/Filter (12-16 h für ca. 22 % der Filterfläche)

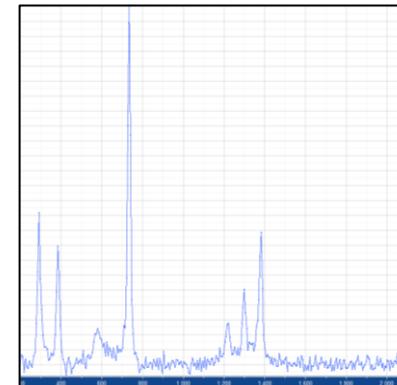
1. Erstellen einer Videomontage von einem Filterausschnitt



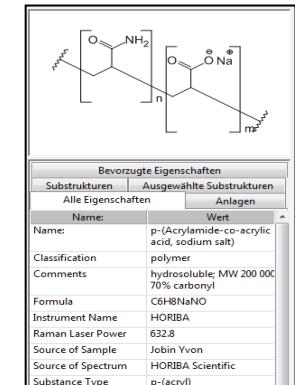
2. Partikelerkennung durch „ParticleFinder“ (Koordinaten, Partikelgröße, Partikelanzahl)



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



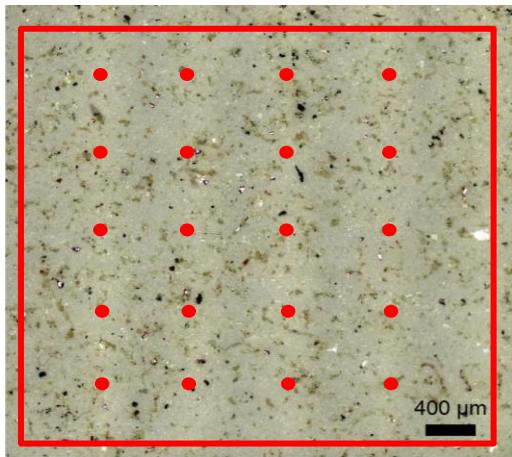
4. Abgleich aller Spektren mit einer Datenbank (manuell)



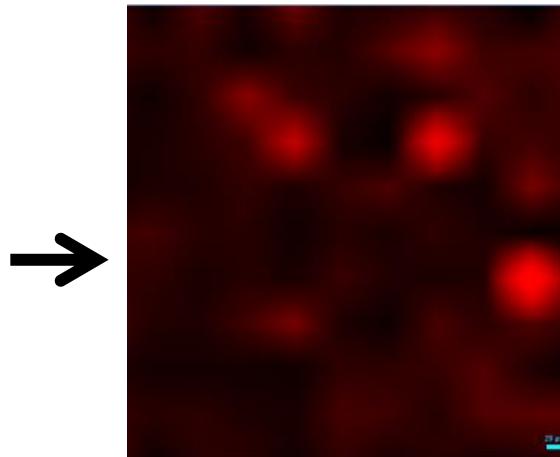
Analytik: Identifikation mittels Raman-Mikrospektroskopie

- Partikel < 10 µm: Mapping
- Messzeit: 12 - 16 h/Filter oder 2-3 Tage/Filter, bei ca. 0,3 – 1,4 % der Filterfläche

mapping (Rastermessung)*



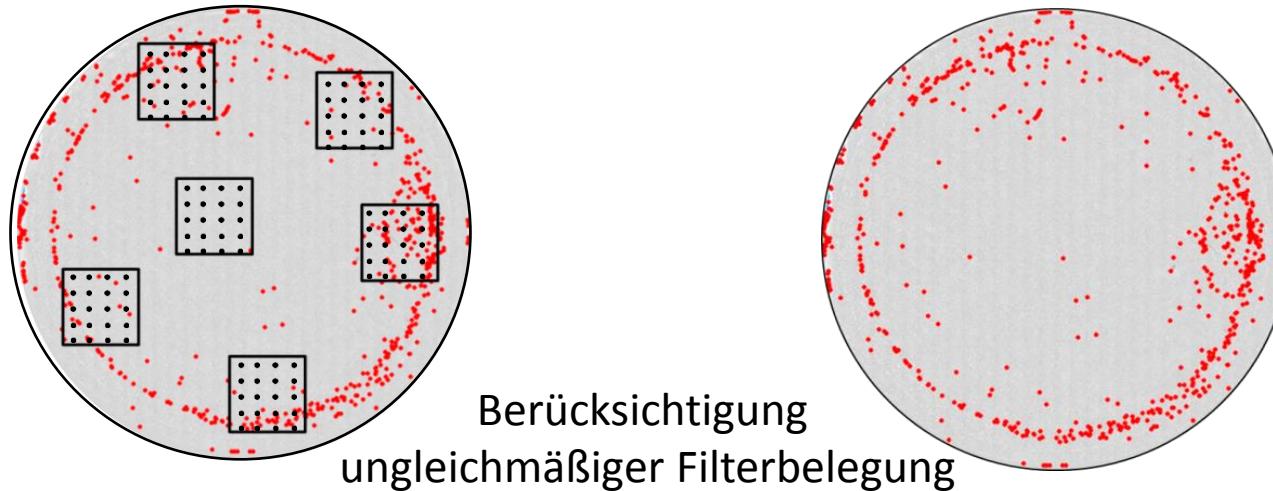
imaging (Raman-Banden)*



*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

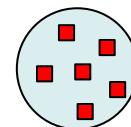
Kleine Partikel ($< 10 \mu\text{m}$, Mapping)

- **Probenahme** von 1 m^3 und Aufkonzentration der Partikel in 1 L Extrakt:
 - Faktor **1 (Ergebnis als Partikel pro m³)**
 - Wird weniger als 1 m^3 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**

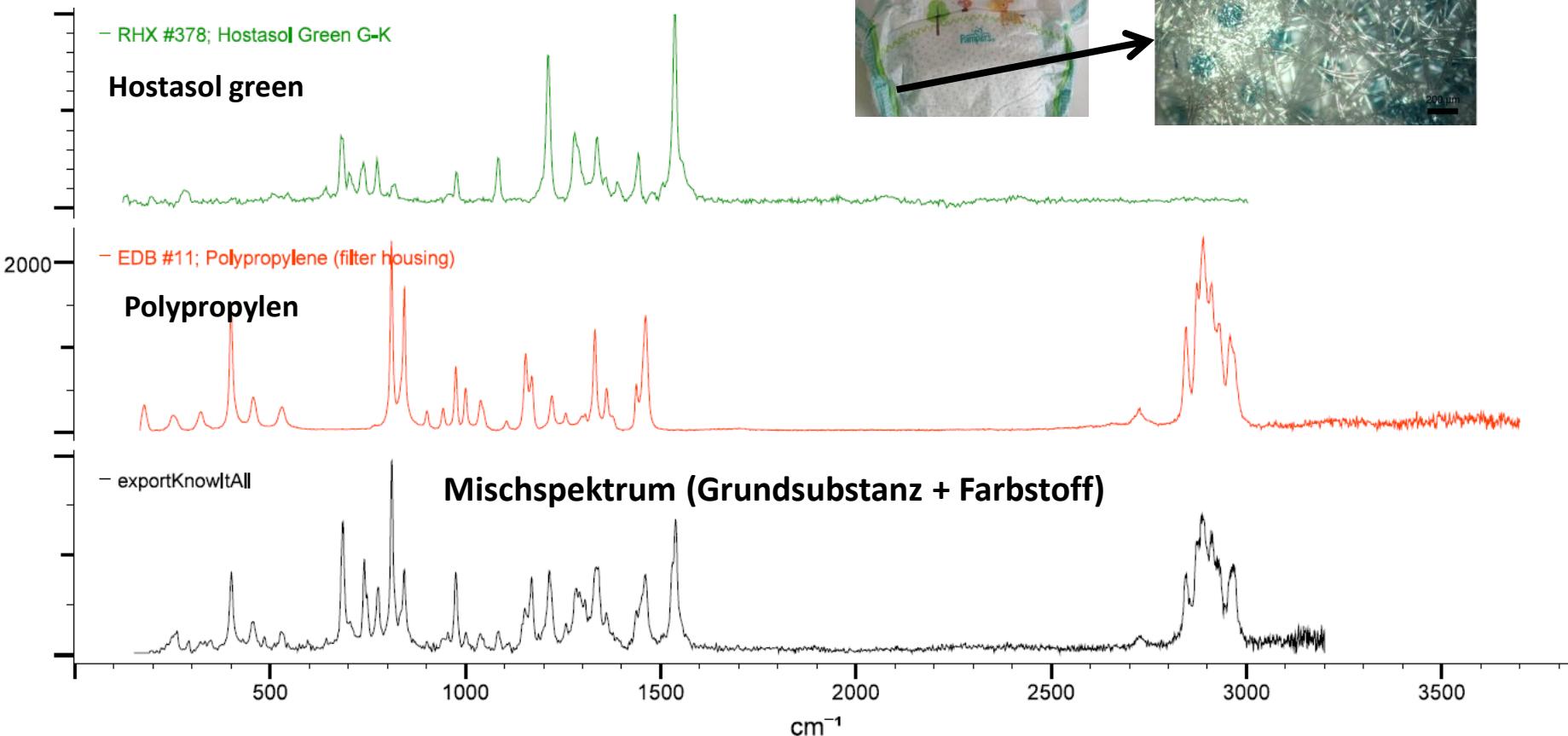


→ Aus einem Partikel, der tatsächlich vermessen wird, können bis zu **12.000 Partikel pro m³** werden!

- Für Partikel $> 10 \mu\text{m}$ 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

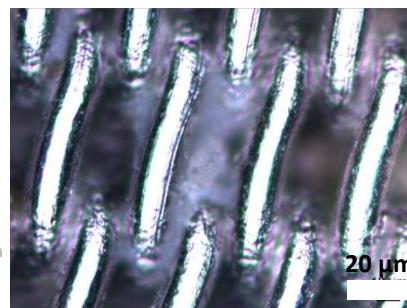
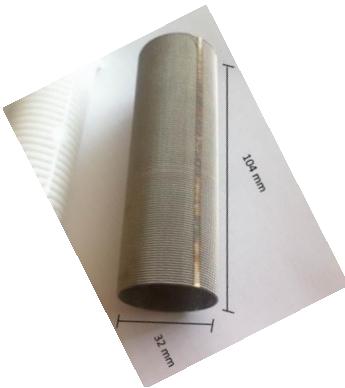


Probenahme: Elbschwimmstaffel 2017

- Probenahme von Oberflächenwasser (Schiff oder Bootsanleger)

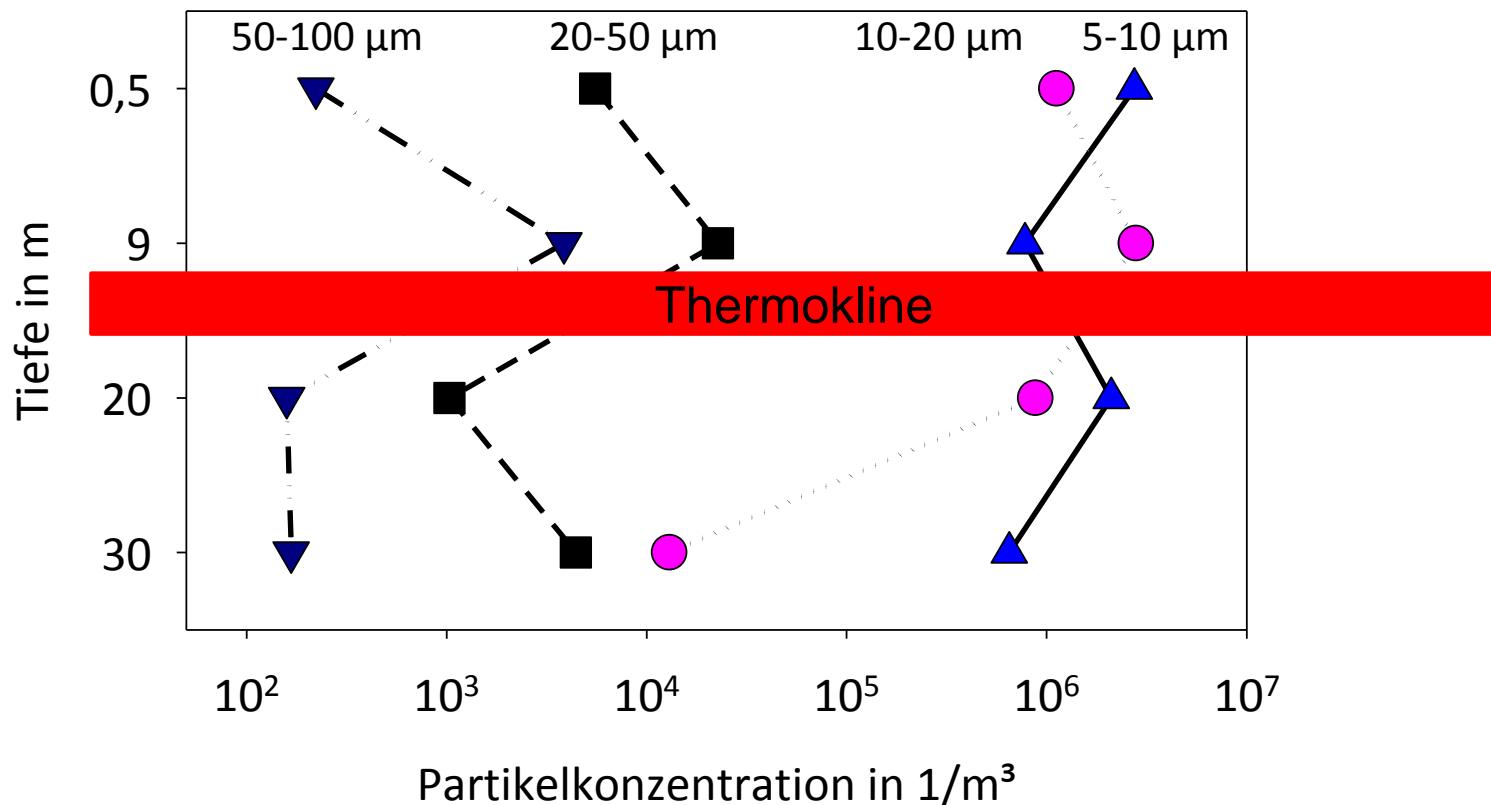


- Punktuelle Probenahme in ca. 0,5 m Tiefe mit kontinuierlichem Pumpen
- Filtration von 0,3 – 0,5 m³ möglich (trotz hoher Schwebstofffracht)
- Probenahmedauer 2 – 3 h (Durchfluss: 0,1 – 0,3 m³/h; bei max. 3 bar)
- Ablagerungen im Probenahmeschlauch (Mobilisierung durch Nachspülen)



Ergebnisse: Tiefenprofil von Mikroplastik im Zürichsee

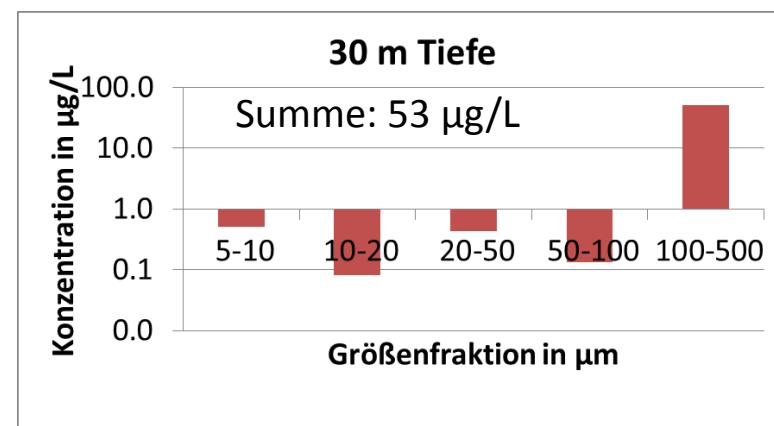
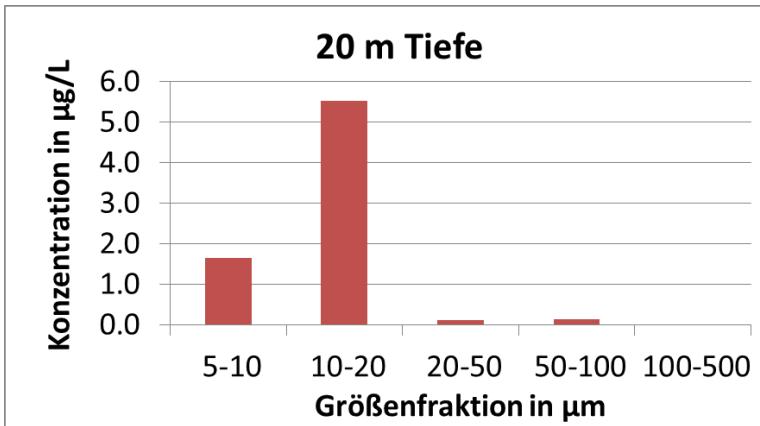
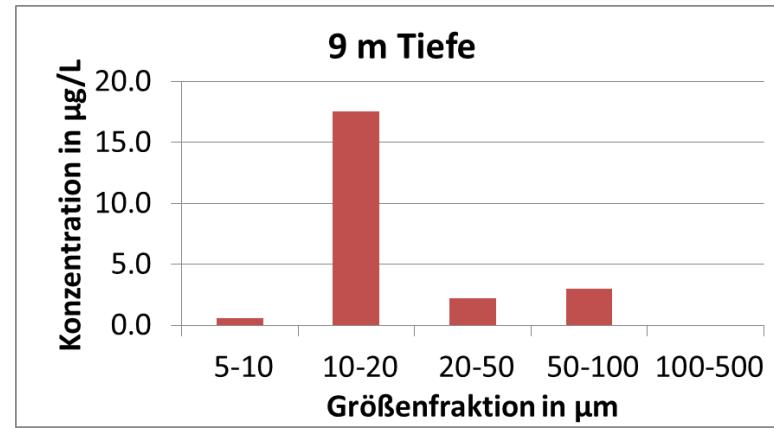
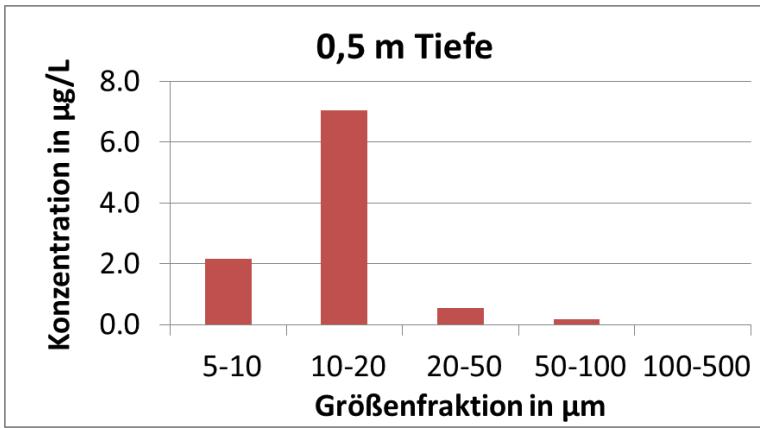
- Höchste Konzentration bei Partikeln 5-20 µm
- Konzentrationen in 30 m Tiefe tendenziell niedriger
- Maximum 4 Mio Partikel / m³



*Partikelkonzentration mit Skalierungsfaktoren berechnet

Ergebnisse: Zürichsee - Massenkonzentration

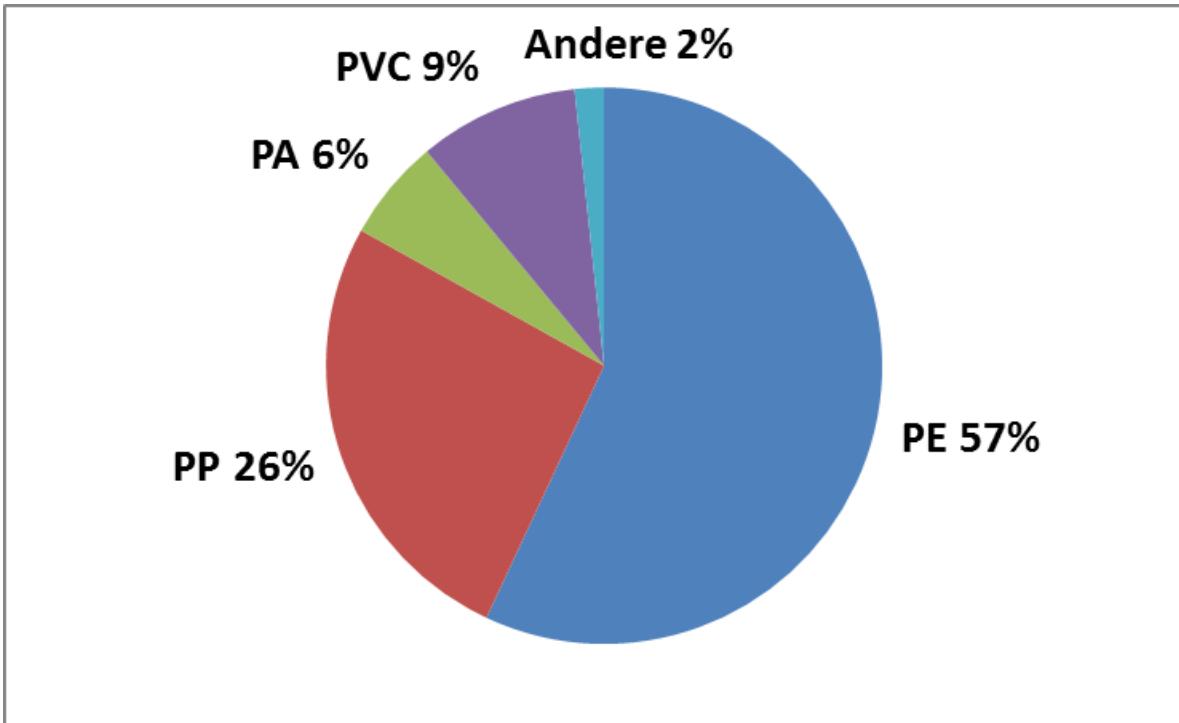
- Hauptsächlich Fraktion 10-20 µm (Ausnahme 30 m Tiefe)



Max. Konzentration: Berechnet mit jeweils größtem Durchmesser, Dichte 1,5 g/cm³

Ergebnisse: Polymere im Zürichsee

- Vor allem häufig eingesetzte Polymere, kein PS



Anteil der gefundenen Polymere (Anzahl-basiert)

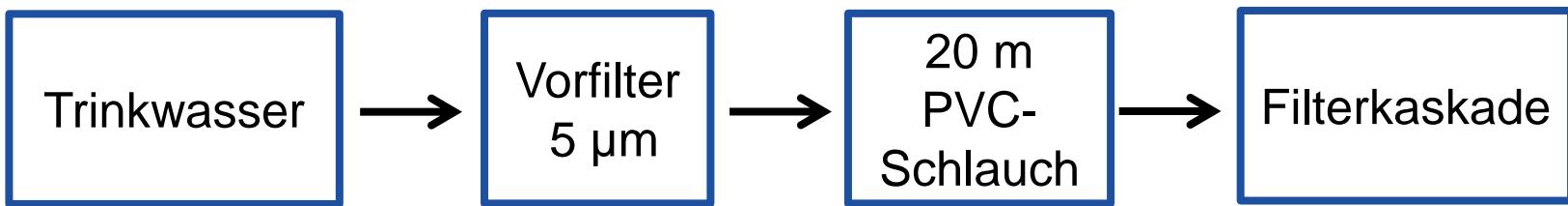
Ergebnisse: Zürichsee – Vergleich natürliche Partikel

- 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 m³ vorfiltriertem (5 µm) Trinkwasser
 - Probenextraktion der Filterkerzen (Standardverfahren)
- Analyse des gesamten Extraktes (22 % Filterfläche + Flächenhochrechnung)

[Anzahl/m ³]	>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	
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 ² -10 ³	10 ³ -10 ⁴	10 ⁴ -10 ⁶	10 ⁶		10 ⁶	Verschlepp- ung, Luft

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

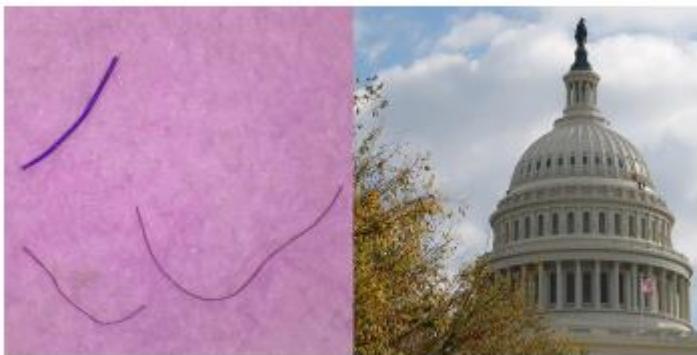
Aktuelle Presse: Microplastic – a threat?

INVISIBLES

The plastic inside us

By Chris Tyree & Dan Morrison

CONTAMINATED



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 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

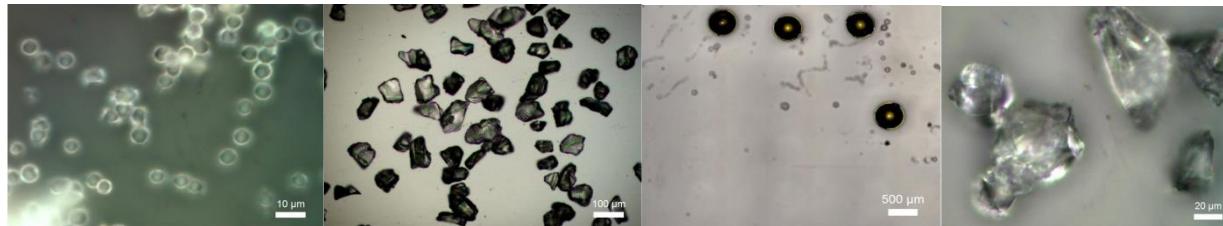


TZW
Technologiezentrum
Wasser

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



Fazit

- Probenahme und Analytik von Mikroplastik sind noch deutlich aufwendiger als von klassischen Spurenstoffen gewohnt
 - Im Vergleich zu natürlichen partikulären Wasserinhaltstoffen 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

