



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

# Analytik von Mikroplastik

- Probennahme, Probenbehandlung und Messmethoden

**Martin Jekel**

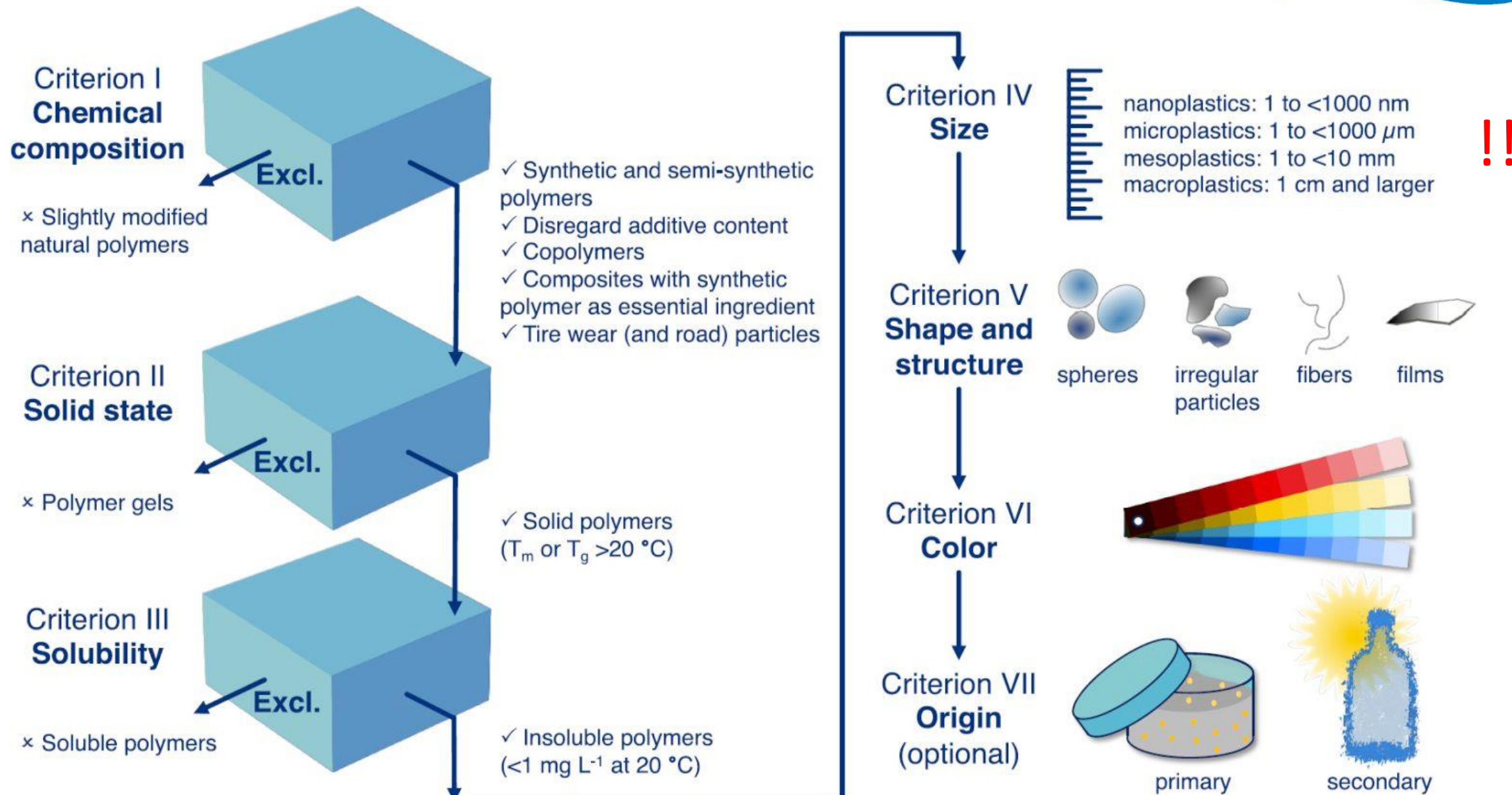
Prof. emer. Dr.-Ing., TU Berlin

Koordinator von MiWa – Mikroplastik im Wasserkreislauf



# Definition von Mikroplastik (MP)

- Bisher oft Partikel **kleiner 5 mm** (Thompson, 2004)
- Diskussionspapier zur MP-Analytik (2018, BMBF-Programm Plastik in der Umwelt)
- Neue Vorschläge von Hartmann et al. (2019) in ES&T mit sieben Kriterien:
  - Chemische Zusammensetzung
  - Feststoff
  - Löslichkeit
  - Partikelgröße
  - Form und Struktur
  - Farbe
  - Herkunft, primär und sekundär



# Was wollen wir wissen?

- **Polymersorten**, wie PE, PP, PS, PET etc.?
- **Massenkonzentrationen** in mg/l Wasser oder mg/g Feststoff
- **Partikelgrößen und –anzahlen** sowie die Identitäten der Sorten  
- für welchen Größenbereich?
- Was ist machbar, was ist wünschenswert?
- Bisherige Grenzen:  $\geq 20 \mu\text{m}$  für FTIR  
 $\geq 1 \mu\text{m}$  für Raman, aber aufwändig, ab  $10 \mu\text{m}$   
machbarer

# Allgemeine Punkte zu Mikroplastik im Wasser

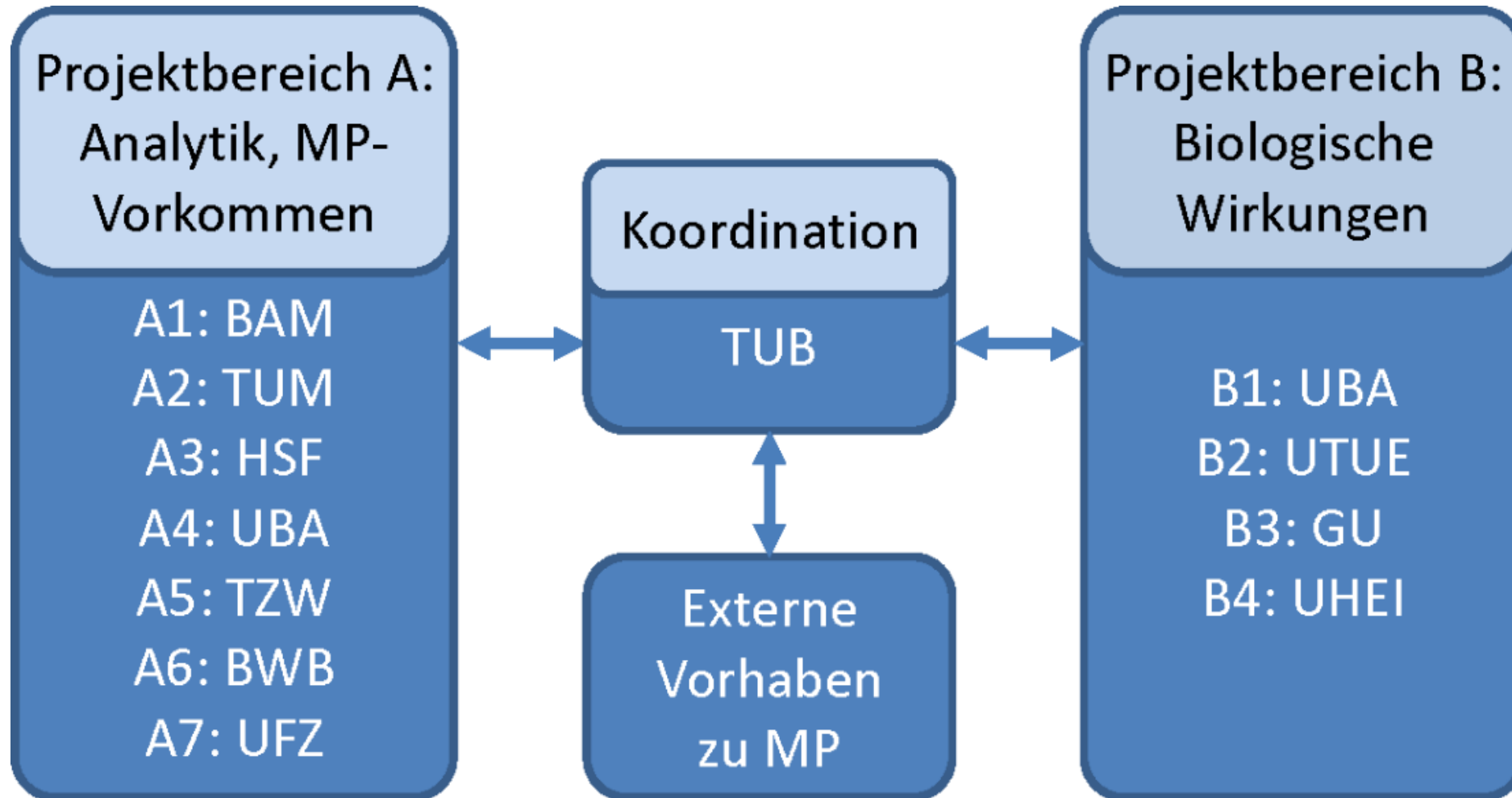
- Sehr weiter **Größenbereich**, von nm bis mm, bisher messbar ab 1  $\mu\text{m}$
- Unterschiedliche **Polymersorten und -dichten**: kleiner oder grösser als die von Wasser: Sedimentation, Aufschwimmen oder Schweben? Probennahme?
- **MP sind hydrophob**, sie aggregieren oder adsorbieren an Oberflächen: führt zu Verlusten
- Unterschiedliche **Additive in MP**: Wirkungen?
- Die Massenanteile von MP in Feststoffen sind oft unter 1 %: Abtrennung und Anreicherung nötig
- Die Massenkonzentrationen in Gewässern liegen eher im  $\mu\text{g/l}$ -Bereich
- Erhebliche **Blindwertprobleme** durch allgegenwärtiges MP

# Ziele von MiWa

- Erarbeitung einer standardisierbaren **Probennahme** für Wässer und Sedimente und einer geeigneten Probenaufarbeitung
- Testung unterschiedlicher **analytischer Methoden** zum Nachweis der Art, der Partikelgröße und der Menge an Mikroplastik in Umweltproben
- Vertiefte Kenntnisse über die Interaktion von Mikroplastik mit Biota und **Wirkungen** auf das aquatische Ökosystems und den Menschen



# Projektstruktur



# Probennahme

- In Sedimenten, Schlämmen, Böden, Biota: gute Homogenisierung nötig, machbar
- Aus Wässern: Anreicherung der Feststoffe über diverse Techniken, Größenbereiche beachten bei Filtrationsmethoden, z.T. hohe Wasservolumina nötig (Trinkwasser)
- Segregation von MP in Flüssen (Aufschwimmen, Schweben, Sedimentation): heterogene Verteilung im Querschnitt.
- Kontaminationen möglich und damit hohe Blindwerte: Probenbearbeitung nur unter Reinluftbedingungen (Flow-Box)



# Herausforderungen in der Analytik

- Bereitstellung realitätsnaher Mikroplastikpartikel
- Gewinnung aussagekräftiger Umweltproben
- Aufbereitung von Umweltproben
- Spektroskopische oder massenspektrometrische Analysen:
  - Identifikation der Polymersorten und ihrer Masse
  - Partikelanzahl je Polymersorte
  - Bestimmung der Partikelgrößen (für einen definierten Bereich) je Polymersorte

## **Herausforderung:**

Bereitstellung realitätsnaher Mikroplastikpartikel, da kommerzielle Partikelsuspensionen (runde Form, Markierungen, Dispersionsmittel, Lösemittel) nur bedingt geeignet sind

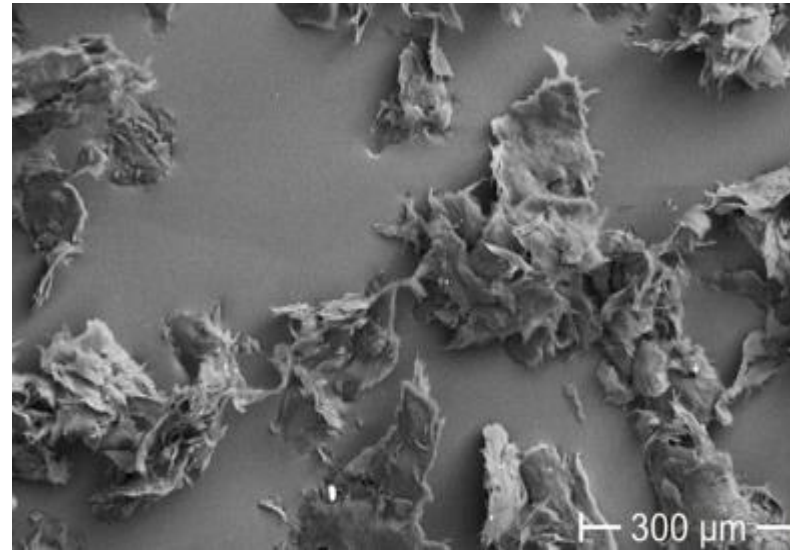
# Komplikationen

- Polymere unter „Normalbedingungen“ oft elastisch
- Energieeintrag bei Mahlvorgängen: Erwärmung
- Fraktionierung (definierte Partikelgrößenbereiche) schwierig
- Starke Agglomeration und Wandeffekte



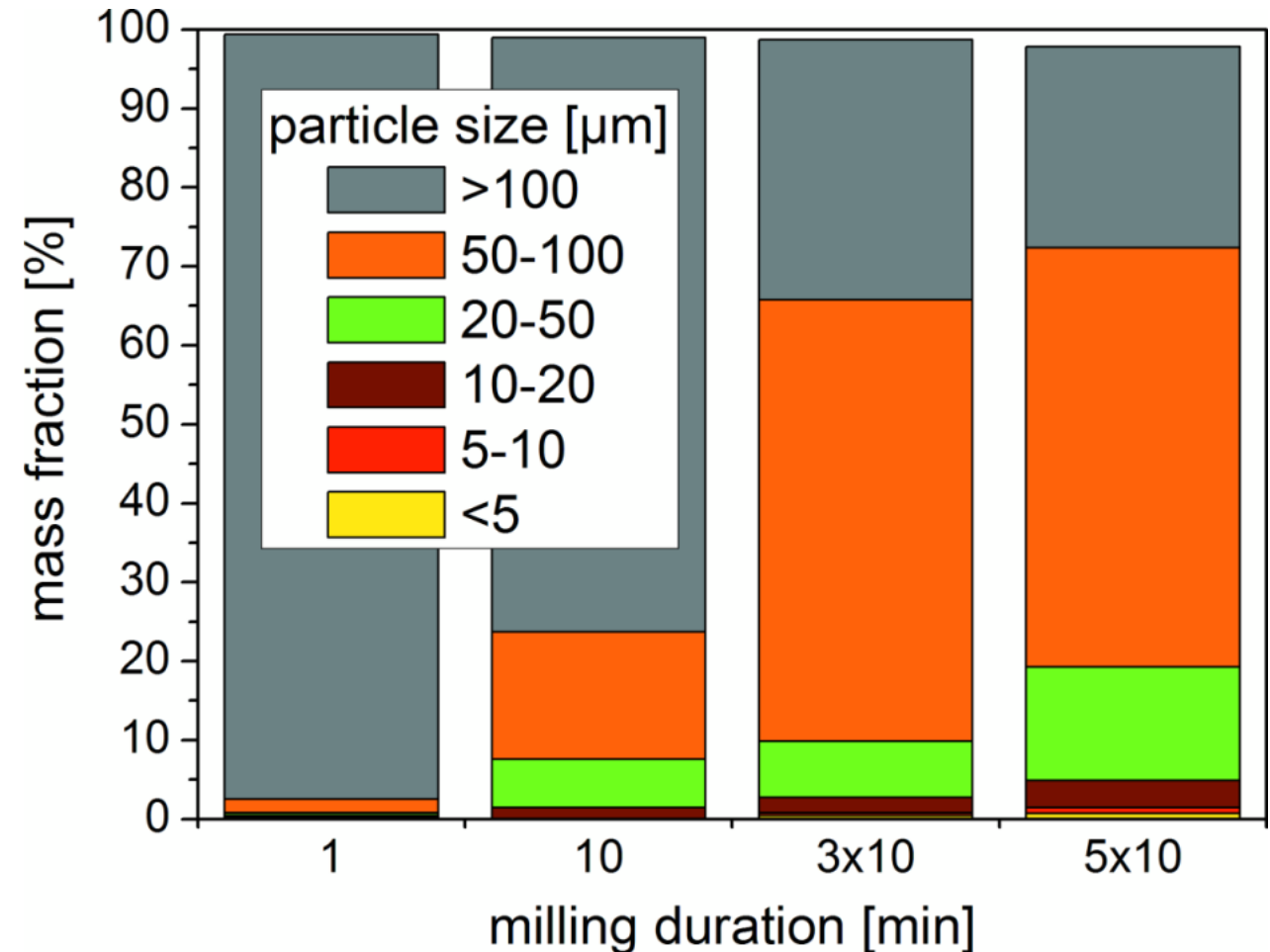
# (Not-) Lösung

- Herstellung von Mikroplastik mit Kryomühle
- Kühlung mit flüssigem Stickstoff
- Definiertes Ausgangsmaterial
- Starke Einflüsse von Vorkühlung und Mahldauer



# Mahlerfolg

- Polystyrolgranulat
- Je 6 min Vor- und Zwischenkühlung
- Geringe Massenausbeute an kleinen Partikeln
- Nächste Probleme: Suspension (Kontakt mit Wasser)



# Suspensionsverhalten

- Starke hydrophobe Effekte
- 11 bis 588 mg/L



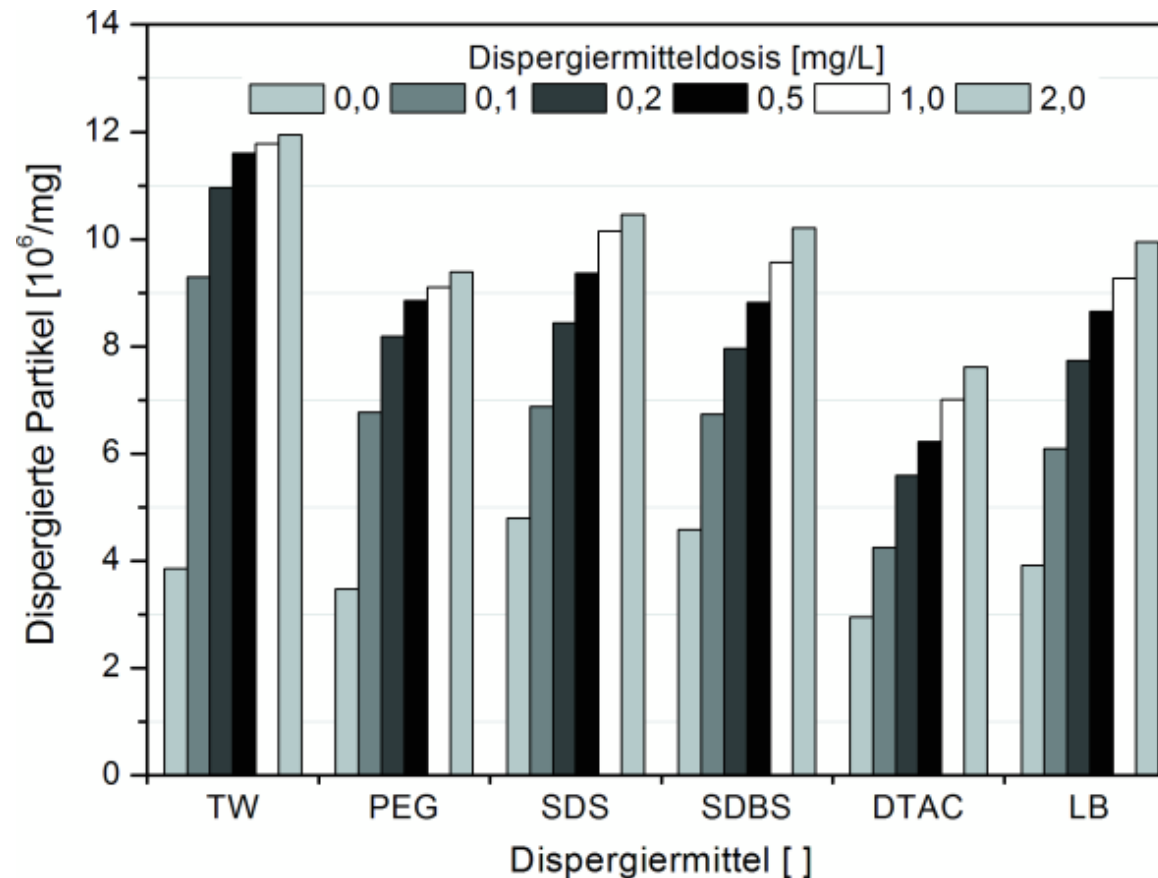
3 min Vorkühlzeit, 10 min gemahlen



3 min Vorkühlzeit, 10 x 15 min gemahlen

# Hilfsmittel

- Vergleich unterschiedlicher Dosen verschiedener Dispergiermittel



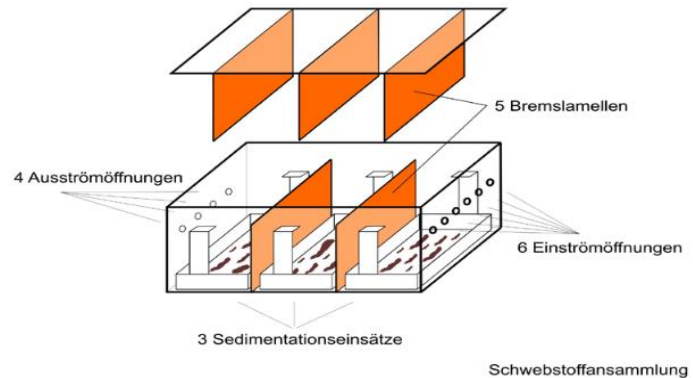


## **Herausforderung:**

Gewinnung aussagekräftiger Umweltproben

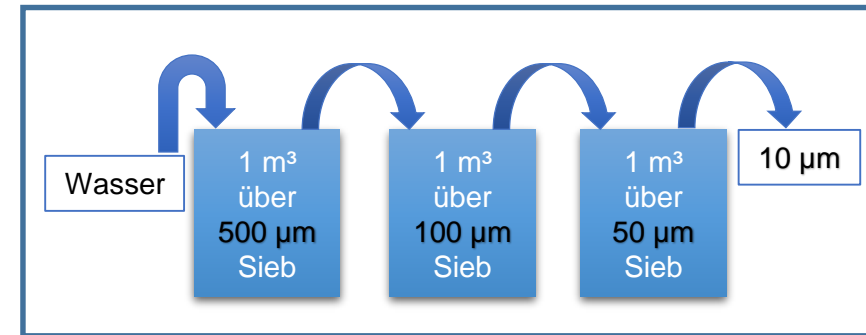
# Entwicklung von Probennahmetechniken

## Kontinuierliche Probenahme Schwebstofffalle



- Sedimentation von Schwebstoffen
  - Dauerhafte Beprobung (mehrere Wochen) im Durchstrom möglich
- Größenklassifikation, Abscheiderate und Reproduzierbarkeit, qualitative Methode

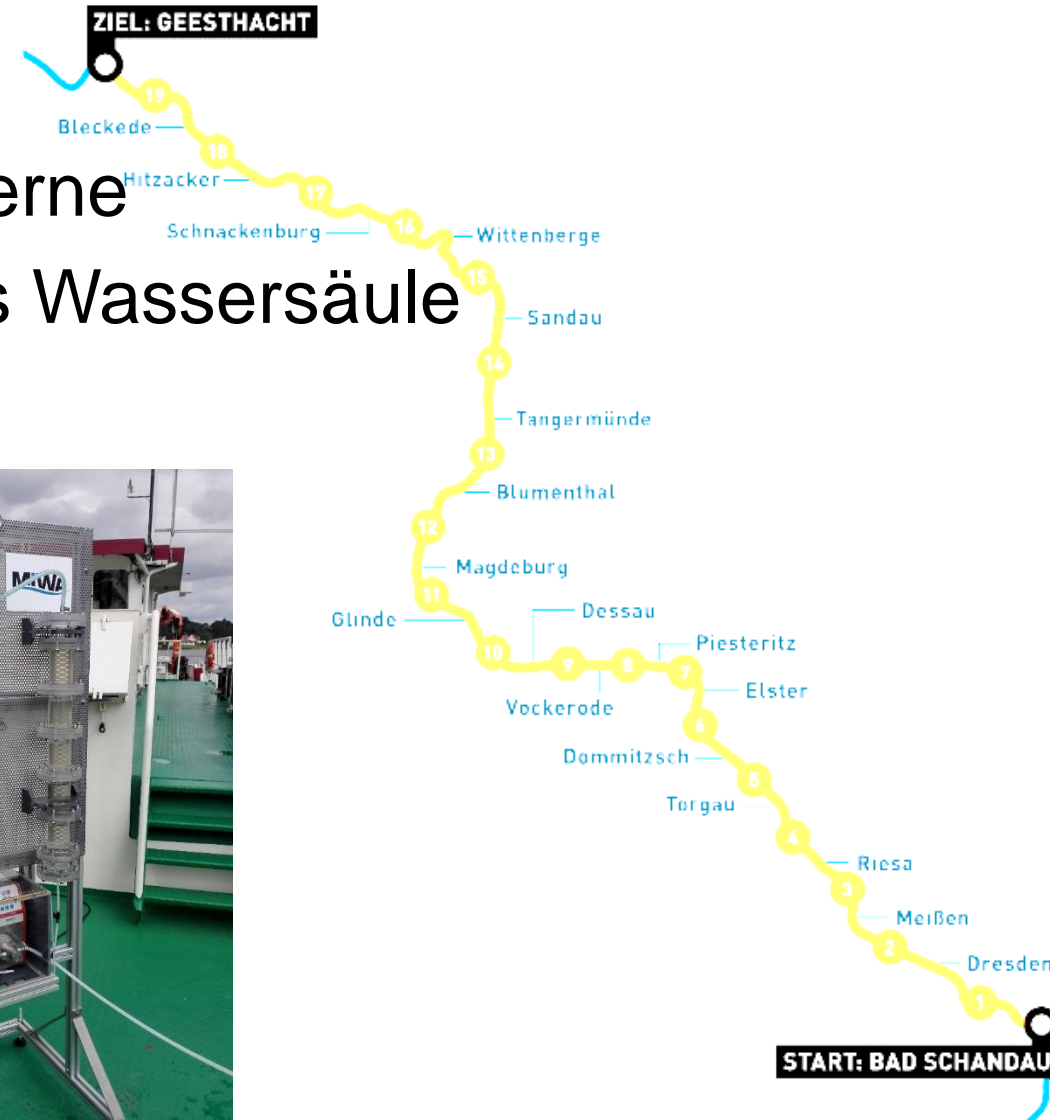
## Punktuelle Probenahme Fraktionierte Filtration



- Größenklassifizierung von MP durch Sieblinien vorgegeben
  - Optimierung auf Anforderungen
- Wiederfindung, Partikelverteilung innerhalb der Sieblinien und Reproduzierbarkeit

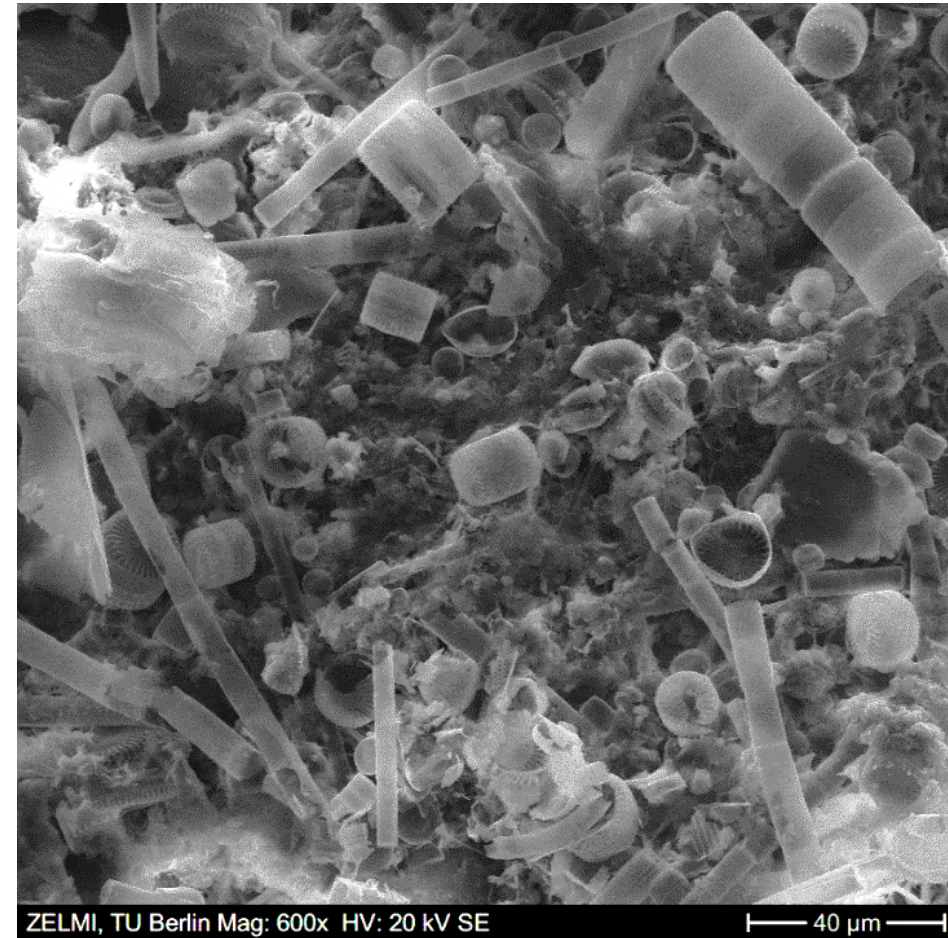
# Probennahme

- Sedimentproben: Greifer oder Bohrkerne
- Abfiltration suspendierter Partikel aus Wassersäule (Mikrosiebe)



# Mikrosiebkaskade

- Schnelle Verblockung der Mikrosiebe
- Geringe durchgesetzte Probenvolumina:  
Nachweisgrenze steigt
- Änderung der Größentrennung  
durch Ablagerungen  
(Filterkucheneffekt)



*100 µm Mikrosieb*

## **Herausforderung:**

Aufbereitung von Umweltproben

# Komplikationen

- Verlustfreie Überführungen der Probe
  - Entfernung organischer und anorganischer Fremdanteile
  - Anreicherung und Vereinzelung von Mikroplastikpartikeln
  - Reinigung der Partikeloberfläche notwendig
  - Trocknen und Homogenisieren der Proben
  - Blindwerte vermeiden
  - Keine Verluste und Kontaminationen
  - Keine Schädigung der Partikel
  - Wiederfindungen prüfen
- Dauer von Analysen bis zu 2 – 3 Wochen je Probe.



# Probennahme und Aufbereitung: Kontaminationen Visualisieren

## UV/Weißlicht

- Methode in der Reinraumtechnik und der Forensik
- Visualisierung durch intensive Beleuchtung
  - UV-Licht: Fluoreszenz der bestrahlten Partikel
  - Weißlicht: Im Streiflicht bestrahlte Partikel streuen Licht intensiv

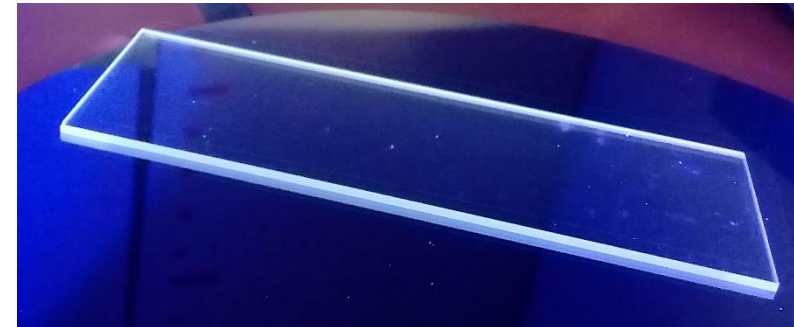


Nitecore Chameleon CU6,  
365 nm, 3000 mW

440 Lumen, CREE XP-G2  
LED für Weißlicht



UV-Licht



Weißlicht





## **Herausforderung:**

Spektroskopische oder massenspektrometrische  
Analysen

# Analyseverfahren

- Raman-Mikrospektroskopie: ab 1  $\mu\text{m}$ , praktikabel ab 10  $\mu\text{m}$
- Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, FTIR, ab 20  $\mu\text{m}$

## Polymersorte, Partikelgröße und –anzahl

- TED-GC-MS: Thermoextraktion mit Desorption, Gaschromatographie und Massenspektrometrie für Zersetzungsgase
- Pyrolyse-GCMS: direkte Pyrolyse von Feststoffen
- ICP-MS: Induktiv gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie für Elementgehalte (Zn bei Reifenabrieb)

## Polymersorte und Massengehalte

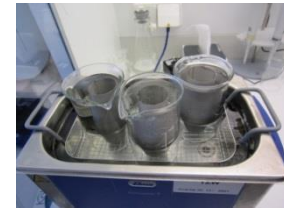
# Workflow: Probennahme, -behandlung und Analytik



**Probenahme**  
Filtration/Anreicherung von 1 – 20 m<sup>3</sup>  
→ Filterkaskade (100, 20 und 5 µm)



**Extraktion der Filterkerzen**  
Aufkonzentration der angereicherten Partikel in 1 – 2 L Extraktvolumen



Ultraschallextraktion

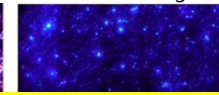


**Probenaufreinigung**  
Bleichung der Organik mit Ozon

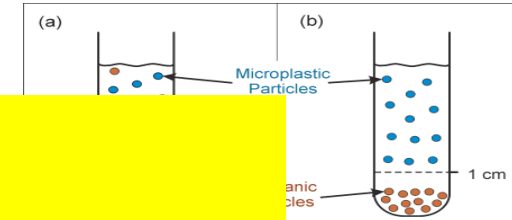
(ohne O<sub>3</sub>)



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

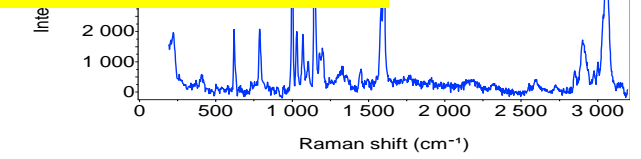


Zentrifugation



**Blindwerte auch bei Flow-Box:  
ca. 2500 MP-Partikel je Filter  
Alle Befunde in Trinkwässern unter dem  
Blindwert**

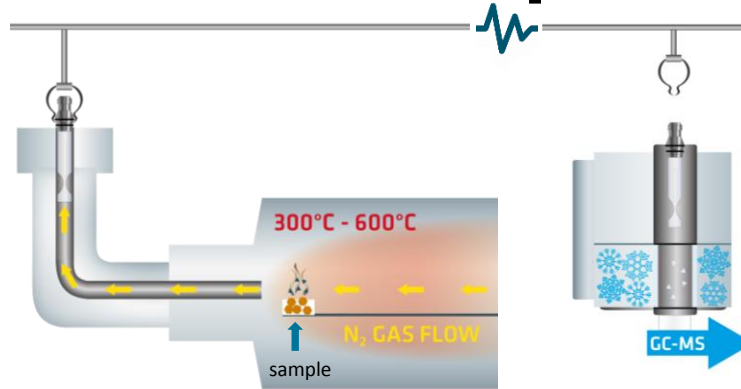
**Analyse und Hochrechnung**  
- Raman-Mikrospektroskopie (N/m<sup>3</sup>)  
- Teilfläche (0,3 - 21 % Filterfläche)



Ramansignal  
Filteroberfläche

# TED-GC-MS

## ThermoExtraktion & Desorption-GC-M



➤ Messprinzip: thermische Zersetzungsprodukte werden an Festphase gesammelt, desorbiert und analysiert

➤ Homogene Probe erforderlich

➤ Vollautomatisierbar

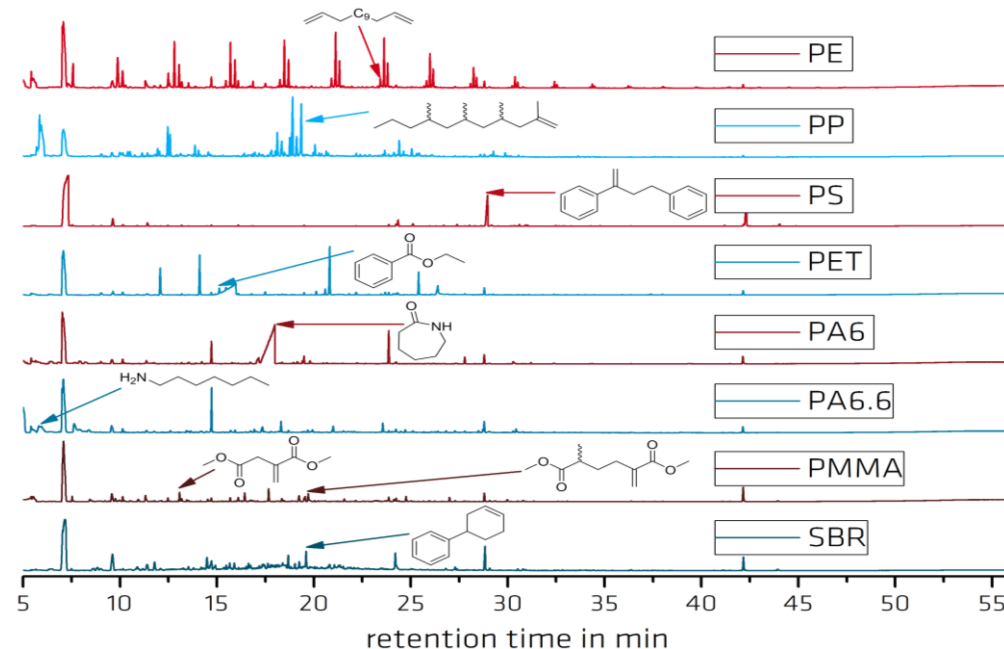
➤ Sichere Identifikation durch Produkte

➤ Quantifizierung des Gehaltes

➤ 50 mg Probe

➤ Messzeit 2h 20min

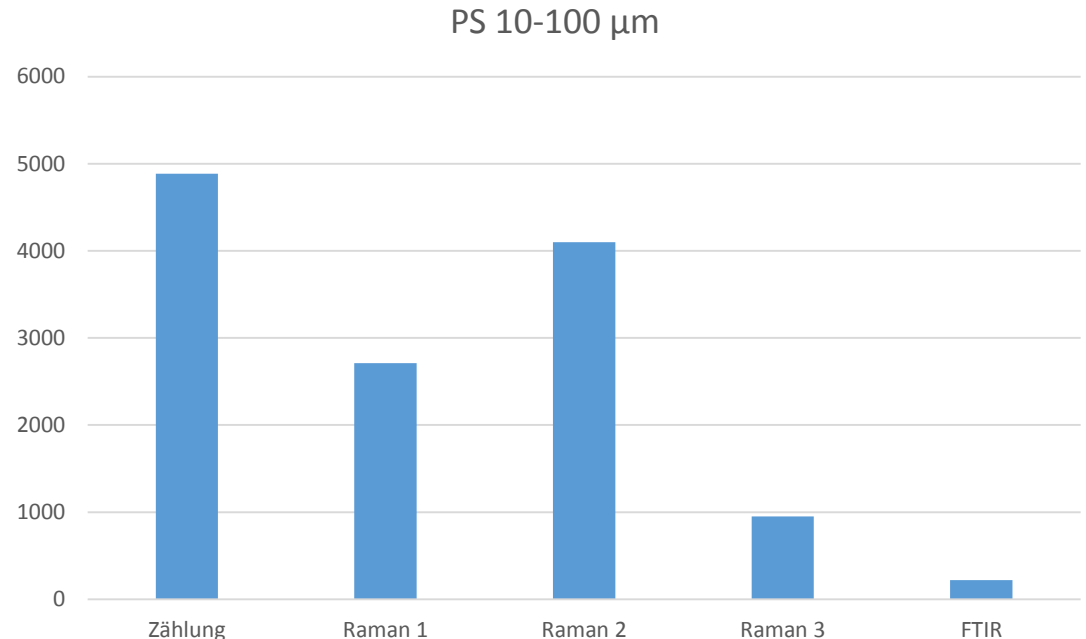
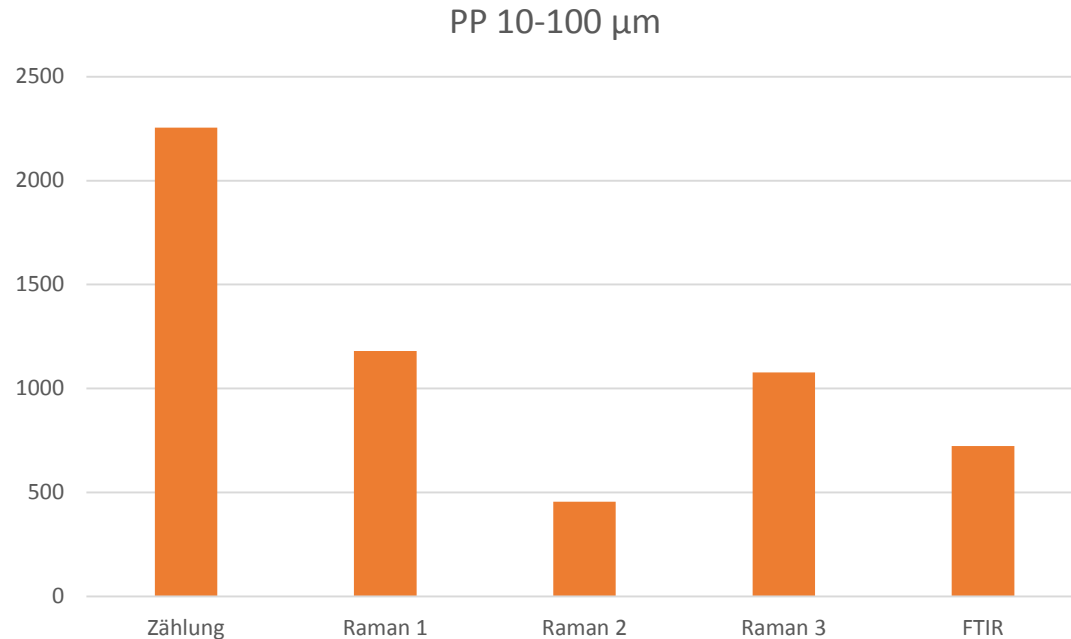
➤ SD bis 4%



Polymer	LOD in µg
PE	1,6
PP	0,44
PS	0,20
PET	0,68
PA6	0,52
PA6.6	2,8
PMMA	0,20
SBR	0,27

# Vergleichsproben:

## Spektroskopische Methoden - Probe Q

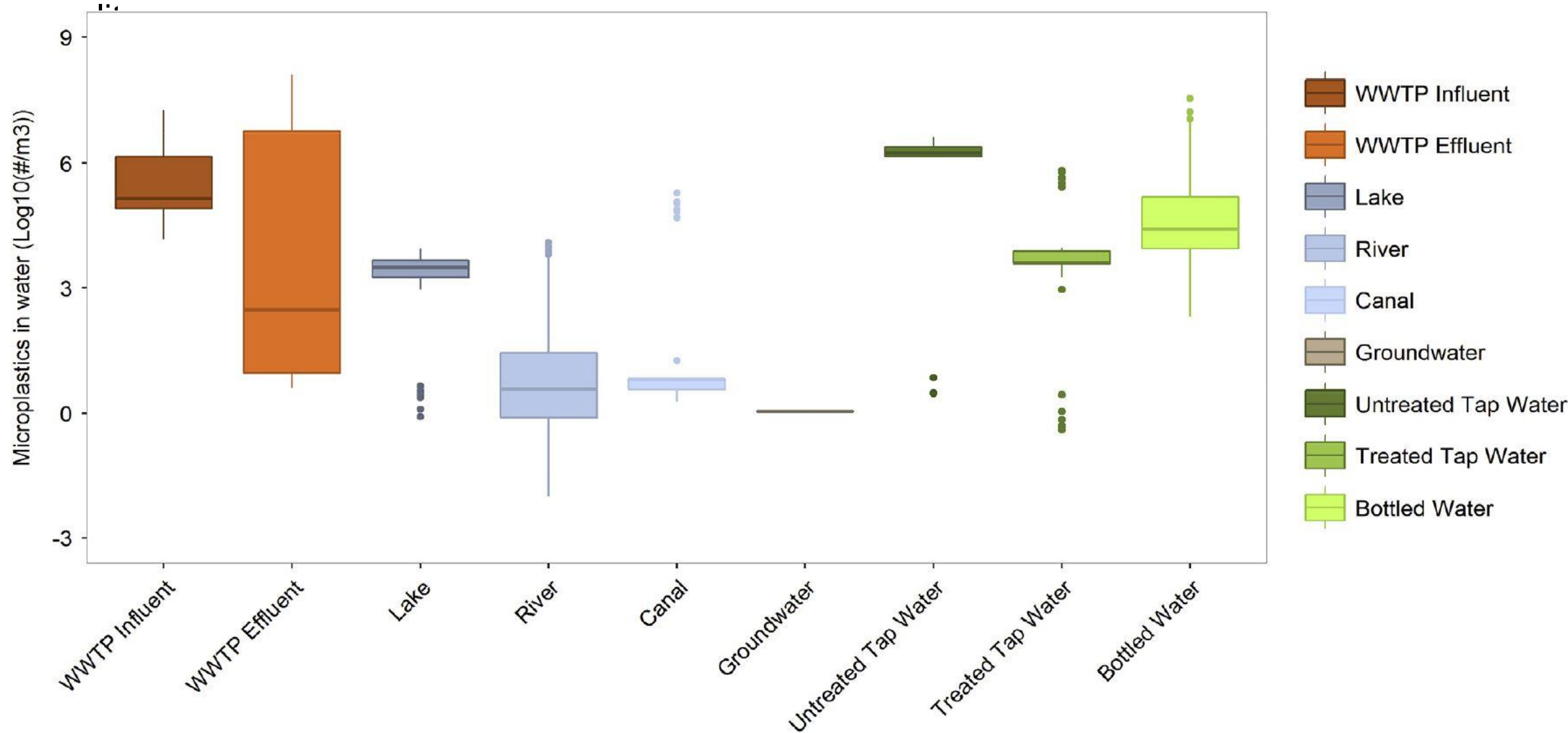


TED-GCMS: Abweichungen von 27 bis 43 % von Zielwert (Einwaage)

# Neue Publikation von Koelmans et al. (2019), Water Research



Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data



## Kriterien der Qualitätssicherung

- Probennahme-Methode
- Probengröße
- Probenhandling und Lagerung
- Laborvorbereitung
- Reinluftbedingungen
- Negativ- und Positivkontrollen
- Probenbehandlung
- Polymeridentifikation

**Ergebnis:** Nur 4 von 50 referierten Publikationen erfüllten alle Kriterien, wurden aber von den Journalen angenommen.



**Es gibt noch viel zu tun!  
Mein Dank gilt dem BMBF und den  
Projektpartnern.**

**Vielen Dank für Ihr Interesse!**

**NaWaM**  
Nachhaltiges Wassermanagement



**RiSKWa**  
Risikomanagement von neuen Schadstoffen und  
Krankheitserregern im Wasserkreislauf

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung