

# Mikrokunststoffe in Umweltproben identifizieren

## Vor- und Nachteile der spektroskopischen, thermoanalytischen und chemischen Analyse

Microplastics have been detected in various environmental media. These includes oceans, rivers, soils, sediments, sludge, and compost. The following research questions should be clarified before embarking on any analysis: What is the goal for which the measurements are needed? What kind of data is useful for answering the research questions? What are the environmental matrices, and what are the default measurement conditions? At RWTH Aachen University, different spectroscopic, thermoanalytical and chemical analytical methods are being applied for microplastic detection. Each of these methods has its strengths and weaknesses. Actually, there is no uniform international standard on sample preparation or analysis protocol for plastics in environmental media; as a result, most studies are difficult to compare.

Mikroplastik wurde in verschiedenen Umweltmedien nachgewiesen, etwa in Meeren, Flüssen, Böden, Sedimenten, Schlämmen und Komposten. Sogar in weit von der menschlichen Zivilisation entfernten Eisproben wurden über atmosphärische Deposition Mikroplastikpartikel gemessen. Oft sind es nur wenige Partikel, die in einer sehr heterogenen und komplexen Matrix nachzuweisen sind. Hierzu muss zunächst eine repräsentative Probe mit einer ausreichenden Menge an Analyten entnommen werden. So sollten bei schwach belasteten Wässern wie Grundwasser oder Trinkwasser zwischen 0,5-5.000m<sup>3</sup> Wasser auf einem Filter angereichert werden, um auch kleinste Mengen Mikroplastikpartikel nachweisen zu können. In stark feststoffhaltigen wässrigen Proben oder Feststoffen stellt die Isolierung der Mikroplastikpartikel aus einer viel größeren Menge an anderen organischen und anorganischen Feststoffpartikeln die größte Schwierigkeit dar. Vor der Analytik ist das Ziel der geplanten Untersuchungen festzulegen. Stehen bei-

spielsweise Bilanzen oder Frachten von Mikroplastik aus Kläranlagen oder in Gewässersedimenten im Mittelpunkt oder Messdaten für ökotoxikologische Untersuchungen? Des Weiteren muss die Frage nach der Dimension und Art der gewünschten Messergebnisse geklärt werden. Hier wird zwischen der Anzahl an Partikeln oder der Masse in einem Umweltmedium unterschieden. Das Umweltmedium und die zur Verfügung stehende Analytik bestimmen die Probenvorbereitung und das Probenvolumen vor der analytischen Untersuchung. Zu den Massenpolymeren, die häufig in der Umwelt nachgewiesen werden, gehören Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Poly-

ethylterephthalat (PET) und Polyamid (PA). In den Anfängen der Mikroplastikanalytik wurden ausschließlich manuelle mikroskopische Untersuchungen nach einer aufwendigen Probenvorbereitung beispielsweise durch Säuren, Laugen oder oxidierende Substanzen zur Matrixentfernung von organischem Material und anschließender Abtrennung der Mineralik, etwa Sande und Tone, durch Dichtentrennung angewandt. Diese Methode hat den Nachteil, dass das manuelle Auszählen oder die Identifikation von potenziellen Kunststofffragmenten anhand Farbe und Form subjektiv ist. Allerdings kann hier zwischen primärem Mikroplastik – etwa Pellets und Microbeads – und sekundärem Mikroplastik

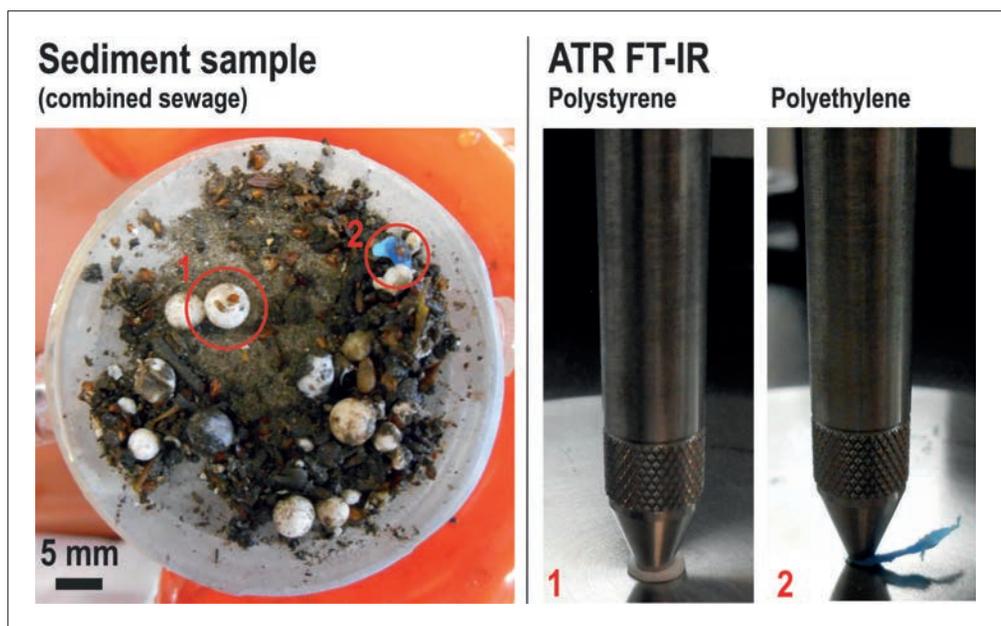


Bild 1: Untersuchung einer angereicherten Mischwasserprobe. Links: Rückstand einer Mischwasserprobe vor der Matrixentfernung und Dichtentrennung. Rechts: ATR-FTIR eines Polystyrol-Partikels (1) und eines Polyethylen-Folienfragments (2)

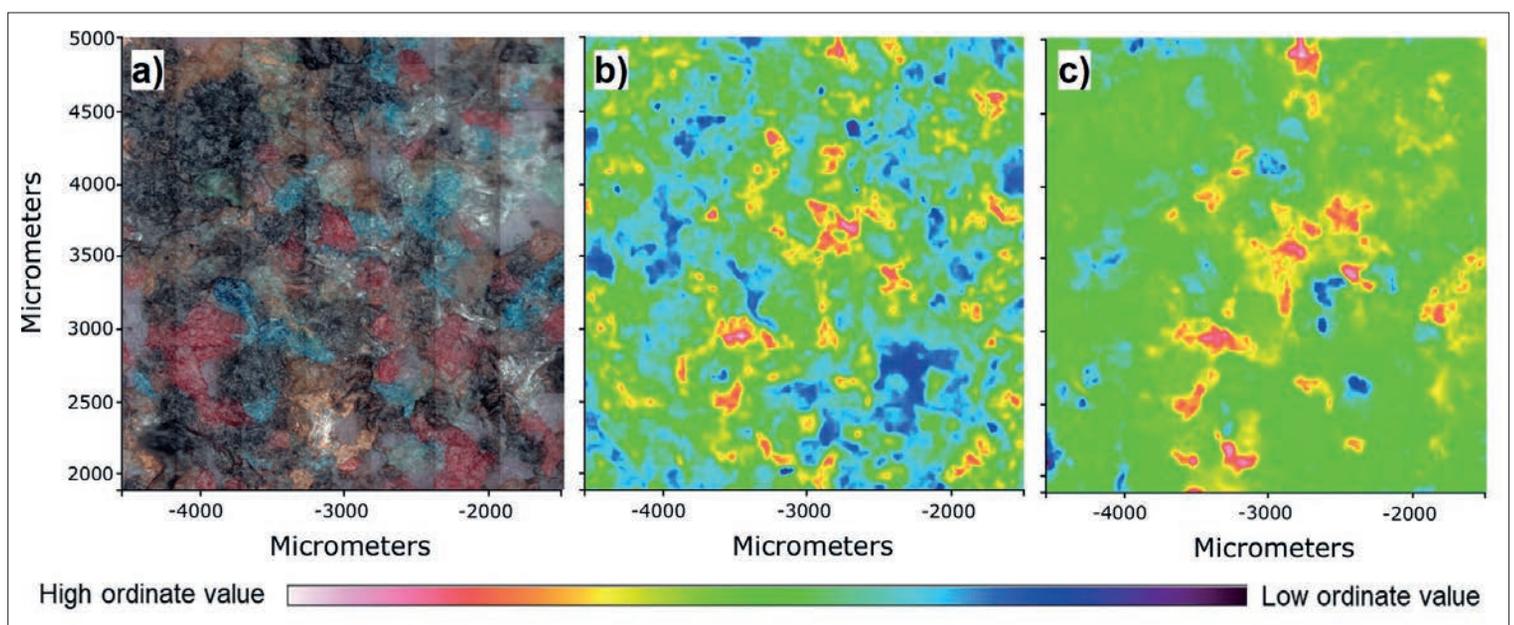


Bild 2: Drei Darstellungen zur Erfassung von Polyethylterephthalat (PET) in einer komplexen Matrix durch  $\mu$ FTIR – a) Visible Image, b) Full Spectral Image für den Bereich 1416 bis 1406  $\text{cm}^{-1}$  sowie c) Full Spectral Image für die Wellenzahl 1425  $\text{cm}^{-1}$ . Die blauen Partikel in a) sowie die roten Anteile in b) und c) repräsentieren PET-Partikel.

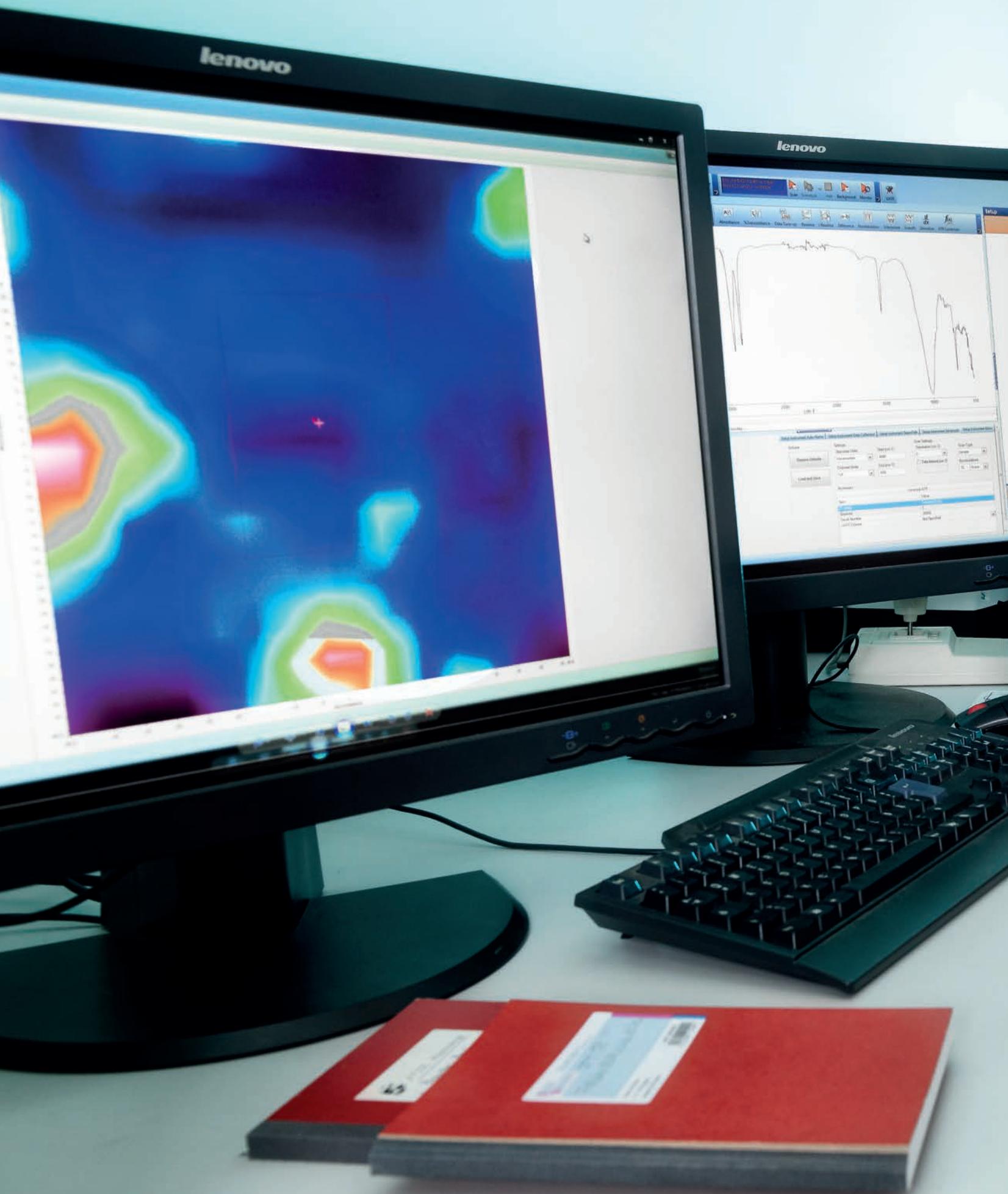


Bild 3:  $\mu$ FTIR-Analysen von Mikroplastik benötigen eine sorgfältige Methodenwahl und eine optimale Einstellung der mikroskopischen und spektroskopischen Messbedingungen  
Foto: Peter Winandy



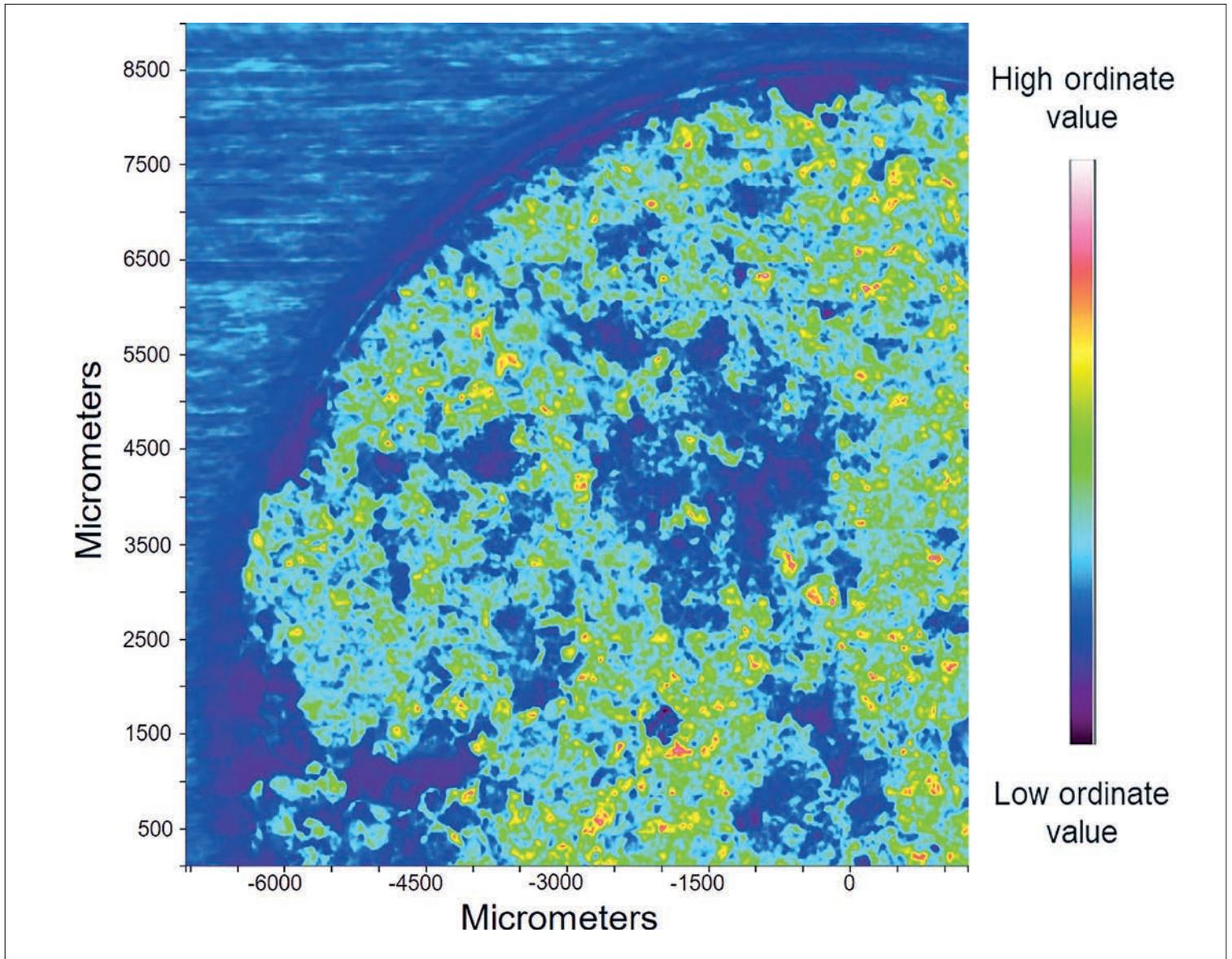


Bild 4: Full Spectral Image für den Wellenlängenbereich 28980 bis 2780  $\text{cm}^{-1}$  in Kombination mit dem Bereich von 1480 bis 1400  $\text{cm}^{-1}$  zur simultanen Identifizierung von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyamid (PA).

in Form von Fragmenten und Fasern unterschieden werden.

Am Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle und am Institut für Siedlungswasserwirtschaft werden spektroskopische, thermoanalytische und chemische Analysenmethoden zur Mikro Kunststoffuntersuchung in Umweltproben angewandt. Mit den spektroskopischen Methoden kann neben der Partikelanzahl auch die Polymersorte bestimmt werden. Hierzu zählen die spektroskopischen Methoden Mikro-Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie ( $\mu\text{FTIR}$ ) am Labor für organisch-geochemische Analytik oder die Attenuated Total Reflection Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR) im umweltanalytischen Labor, siehe Bild 1.

Zur Identifizierung von Mikroplastikpartikeln hat sich in den letzten Jahren die Kombina-

tion von Infrarotspektroskopie und Mikroskopie etabliert. Hier werden die charakteristischen Spektren der einzelnen synthetischen Polymere räumlich sehr fein im  $\mu\text{m}$ -Bereich aufgelöst aufgenommen. Herausforderung ist dabei die Abgrenzung von Mikroplastikpartikeln von der umgebenden organischen Matrix. Beispielhaft ist in Bild 2 die Diskriminierung von PET-Partikeln in einem Flusssediment nach Anreicherung der Partikel durch sequenzielle Korngrößenfraktionierung und Dichtentrennung gezeigt. Die  $\mu\text{FTIR}$ -basierte Erfassung von Mikroplastik ist nicht auf einzelne Polymere beschränkt, sondern kann auch auf eine Gruppe von Analyten erweitert werden. Dies zeigt Bild 4 für die mengenmäßig gebräuchlichsten Polymere PE, PP, PS PVC und PA. Die  $\mu\text{FTIR}$  hat mit 20  $\mu\text{m}$  Partikelauflösung bei wenigen Stunden Messzeit eine niedrigere Nachweisgrenze als

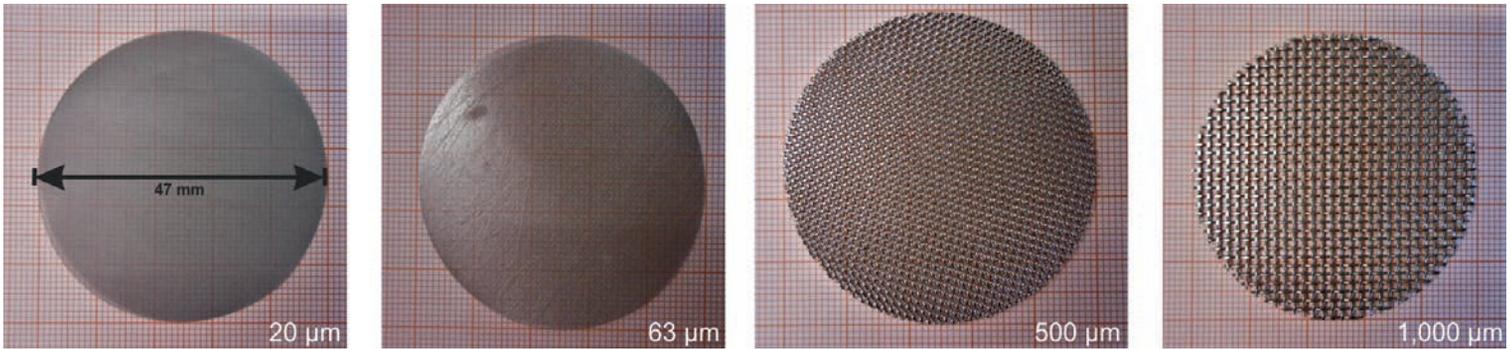


Bild 5: Edelstahlfilterronden zu Anreicherung und Größenklassifizierung von Mikroplastik in Umweltproben.

die ATR-FTIR mit 500 µm minimaler Partikelgröße, diese aber dafür eine kürzere Messzeit von nur wenigen Minuten. Spektroskopische und optische Methoden sind für alle Fragestellungen geeignet, bei denen Form, Partikelanzahl, Oberflächenmorphologie und Polymersorte gefragt sind. Die kleinsten Partikel mit einer Größe bis zu 10 µm lassen sich mit der zur FTIR-Spektroskopie komplementären Raman-Spektroskopie nachweisen.

Bei den thermoanalytischen Methoden gibt es dagegen keine untere Partikelgröße. Hier können alle Polymere aus der homogenisierten Probe untersucht werden, die auf einem Filter oder Netz mit einer unteren Maschenweite von meist 5-300 µm gesammelt wurden.

In größeren Oberflächengewässern und Meeren wird dafür unter anderem der Manta-Trawl mit 250-300 µm Maschenweite eingesetzt. Am Institut für Siedlungswasserwirtschaft werden alle Umweltproben zur Mikroplastikbestimmung auf Edelstahlfiltern verschiedener Maschenweiten aufkonzentriert, chemisch-enzymatisch behandelt und fraktioniert. Je nach Forschungsvorhaben können die Größenfraktionen variabel gewählt werden, siehe Bild 5. Mit den thermoanalytischen Methoden wie der Curie-Punkt Pyrolyse-Gaschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (GC/MS) am Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle oder der Thermoextraktions-Desorptions-GC/MS (TED-GC/MS) lassen sich Polymersorten und Massenkonzentrationen (µg/kg, µg/L) in Umweltmedien, ähnlich wie bei anderen Umweltschadstoffen, direkt bestimmen. Allerdings liefern diese Methoden neben der Konzentration keine Partikelanzahl, Farbe und Form. Eine Probenvorbereitung beziehungsweise

Matrixentfernung ist dabei nicht zwingend, wird aber zur Erhöhung der Nachweisgrenze oft durchgeführt. Die GC/MS ist eine seit vielen Jahren in der Umweltschadstoffanalytik eingesetzte selektive und nachweisstarke Methode. Mit einem entsprechenden Aufgabesystem können Kunststoffe in Umweltproben meist unter Sauerstoffausschluss bei mittleren Temperaturen zersetzt und die für jeden Kunststoff charakteristischen Pyrolyseprodukte identifiziert und quantifiziert werden. Neben den Massenpolymeren wird diese Methode zusammen mit der der Elementanalytik auch zur Untersuchung des Reifenabriebs in Straßenabflüssen verwendet. Die thermoanalytischen Methoden werden aufgrund der Automatisierbarkeit für Studien zur Frachtabschätzung und Umweltbelastung von verschiedenen Umweltmedien eingesetzt. Jede der dargestellten Methoden hat Stärken und Schwächen. Bisher setzen die verschiedenen Forschergruppen jedoch meist nur eine der Methoden ein. Am Institut für Siedlungswasserwirtschaft können die Proben zunächst zerstörungsfrei optisch und spektroskopisch untersucht und die Probe anschließend thermoanalytisch quantifiziert werden. Somit lassen sich anhand der Form, Anzahl, Farbe und Polymersorte Abschätzungen zur Herkunft von Mikroplastik – etwa Polyesterfasern aus der Wäsche – durchführen. Weitere Polymersorten und genaue Mengengehalte können anschließend aus der gleichen Analysenprobe thermoanalytisch bestimmt werden. Aktuell existiert international kein einheitliches Probenvorbehandlungs- und Analysenprotokoll für Kunststoffe in Umweltmedien zum Beispiel als ISO, CEN oder DIN-Norm, so dass die meisten Studien nur schwer vergleichbar sind. Aus diesem Grund sind das Institut für Siedlungswasser-

wirtschaft und der Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle in der Normungs- und Netzwerkarbeit aktiv.

#### Literatur

- [1] Schwanen, C., Strategies for analysing microplastics in sediments by extended sample treatment and  $\mu$ -FTIR spectroscopy, 2020, MSC Thesis, RWTH Aachen University.
- [2] Lechthaler, S. E., Dolny, R., Spelthahn, V., Pinnekamp, J., Linnemann, V., Sampling concept for microplastics in combined sewage-affected freshwater and freshwater sediments, *Fundamental and applied limnology*, 2019, DOI 10.1127/fal/2019/1176.
- [3] Braun, U., Jekel, M., Gerdts, G., Ivleva, N., Reiber, J., Diskussionspapier Mikroplastik-Analytik. Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren, veröffentlicht im Rahmen des Forschungsschwerpunkts „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“, 2018, Berlin: Ecologic Institut.

---

#### Autoren

apl. Prof. Dr. agr. Dipl.-Chem. Volker Linnemann ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Siedlungswasserwirtschaft.  
apl. Prof. Dr. rer. nat. Jan-Claudius Schwarzbauer ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle.

---