

Harmonisierung von Untersuchungsverfahren für (Mikro-)Plastik in der Umwelt

Ulrike Braun und Claus G. Bannick

1.	Einteilung in Partikelklassen	222
2.	Definition der richtigen Fragestellungen	223
3.	Generelle Empfehlungen.....	224
4.	Detektionsverfahren	225
5.	Probennahme	227
6.	Probenaufbereitung	228
7.	Ausblick	229
8.	Quellen	229

Die steigende Präsenz von unabsichtlich in die Umwelt gelangten Kunststoffen erfährt in den letzten Jahren weltweit ein zunehmendes gesellschaftliches, politisches und wissenschaftliches Interesse [10, 25, 27]. Besondere Aufmerksamkeit erfahren Kunststoffpartikel kleiner 5 mm, sogenanntes Mikroplastik. Die Begrifflichkeiten Plastik und Mikroplastik adaptieren den englischen Begriff *plastics* und sind umgangssprachliche Begriffe für Kunststoff oder Mikrokunststoff. Mit dem Begriff Kunststoff werden definitionsgemäß nur die thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffe gefasst. Aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht sind Kunststoffe eine Teilgruppe der Polymere. Die aus synthetischen Polymeren aufgebauten Elastomere (z.B. Styrol Butadien Kautschuk), chemisch modifizierte natürlichen Polymere (z.B. Viskose, Zelluloseacetat), sowie auf synthetischen Polymeren basierenden Produkte (z.B. Fasern, Lacke, Reifenabriebpartikel) werden aber in den derzeitigen öffentlichen Debatten und laufenden Forschungsaktivitäten mit betrachtet. Auch aus ihnen können Mikropartikel entstehen, die als synthetische Polymere identifiziert werden. Zur Vereinfachung werden alle diese Materialien umgangssprachlich mit dem Begriff *Plastik/Mikroplastik* zusammengefasst.

Es wird unterschieden zwischen primärem und sekundärem Mikroplastik (MP). Primäres Mikroplastik sind Kunststoffpartikel, die vorsätzlich einem Produkt zugesetzt sind, zum Beispiel in Kosmetikartikeln, um dessen Eigenschaften zu optimieren. Sekundäres Mikroplastik stammt von fragmentierten größeren Kunststoffprodukten, die durch Alterung, UV Strahlung, biologische oder mechanische Beanspruchung entstehen. Eine erste vorläufige Abschätzung der Beiträge für Deutschland ergab [28], dass primäres

Mikroplastik nur ein sehr geringer Anteil am gesamten Mikroplastik in der Umwelt bildet (500 t/a). Ein wesentlich größerer Teil ist sekundäres Mikroplastik, wobei hier der Reifenabrieb (100.000 t/a) [15], das so genannte Littering (50.000 t/a) und Beiträge aus Sekundärrohstoffen (20.000 t/a) den größten Anteil der Einträge bilden.

Obwohl Bewertungskonzepte für die Umweltmedien bislang nicht vorliegen und damit auch Wirkungen, die von diesen Partikeln ausgehen bisher nicht klar sind, ist eine Erfassung von Stoffströmen und Vorkommen in der Umwelt von hohem Interesse. Die Identifikation von relevanten Quellen, Transportströmen und der Verbleib über alle Umweltkompartimente hinweg wäre eine Voraussetzung, um Ansätze von zielführenden Vermeidungsstrategien zu entwickeln, die Effektivität dieser zu erfassen und somit eine wesentliche Unterstützung den stetig steigenden Eintrag von Plastik in die Umwelt langfristig zu vermindern. Für die Ermittlung von Daten in den betroffenen Bereichen ist die Entwicklung von harmonisierten Untersuchungsverfahren notwendig, die die Probenahme, die Probenaufbereitung und die Detektion umfassen. Hierzu wurde auf nationaler Ebene im Rahmen des BMBF Forschungsschwerpunktes *Plastik in der Umwelt* ein erster Ansatz geschaffen [4], der eine Vergleichbarkeit von Ergebnissen ermöglichen soll. Berücksichtigt wird aktuell das Umweltkompartiment Wasser sowie die Beprobung von Feststoffen. Die Untersuchung von MP in Biota und Luft ist bisher noch nicht abgestimmt. Die in dem Papier abgestimmten, grundsätzlichen Überlegungen werden von Deutschland über DIN auch in die internationale (ISO) und europäische (CEN) Normung eingebracht.

1. Einteilung in Partikelklassen

Es wird zunächst eine stärkere Klassifizierung von Mikroplastik in sieben Größenklassen empfohlen (Tabelle 1). Die Partikel werden anhand ihrer maximalen Dimension in die Größenklasse eingeteilt. Die Klassierung orientiert sich an einem numerischen Modell und der *historischen* Definition. Die mengenmäßig deutlich häufiger auftretenden kleinen Partikel werden in engere Klassierungscluster gefasst, als die deutlich

Tabelle 1: Übersicht der Partikelklassen für Mikroplastik. Übersicht der Partikelklassen für Mikroplastik (*= mit einer durchschnittlichen Größe)

Bezeichnung	Einheit	Großes Mikroplastik	Mikroplastik					
			1.000 – 500	500 – 100	100 – 50	50 – 10	10 – 5	5 – 1
Partikelgrößenklassen	µm	5.000 – 1.000	1.000 – 500	500 – 100	100 – 50	50 – 10	10 – 5	5 – 1
Durchschnittliche Partikelgröße	µm	3.000	750	300	75	30	7,5	3
Masse eines individuellen Partikels*	mg	14,13	0,221	0,014	2,2 E-04	1,4 E-05	2,2 E-07	1,4 E-08
Anzahl der Partikel in 14,13 mg	Zahl	1	64	1.000	6,4 E+04	E-07 E+06	1,4 E+07	1,0 E+09

weniger auftretenden größeren Partikel, welche jedoch stärker massenrelevant sind. Dadurch werden eine bessere methodische Realisierbarkeit von Verfahren u.a. die Umsetzbarkeit der Filtration und die Detektionsgrenzen in der Analytik möglich.

Andererseits ist somit grundsätzlich eine Einordnung der Partikelmengen/-massen in Wirkungsanalysen z.B. für die Umweltbewertung möglich, da z.B. von den kleinen Partikeln eine stärkere Wirkung erwartet wird [3].

2. Definition der richtigen Fragestellungen

Im Vorfeld einer Untersuchungsstrategie von MP in Umweltproben sollte das Ziel der Untersuchungsergebnisse klar identifiziert werden. Ausgehend von den Zielen ist eine geeignetes Detektionsverfahren für die Mikroplastikpartikel zu wählen. Verschiedene Detektionsverfahren liefern unterschiedliche Untersuchungsergebnisse.

Bestimmung von Eigenschaften individueller MP Partikel

Für das Verständnis der Wechselwirkung von MP Partikeln mit der Umwelt ist die hoch spezifische Charakterisierung von spezifischen Eigenschaften isolierter Partikel, z.B. der Sorte, den Alterungszustand, die Oberflächenstruktur oder -beschaffenheit von Interesse. Solche Untersuchungen können auch herangezogen werden, Quellen, Eintragspfaden und dem Verbleib von MP in der Umwelt zu analysieren. Diese Untersuchungen beinhalten zum Teil eine sehr aufwendige Probenaufbereitung zur Isolierung von Partikeln und benötigen eine umfangreiche analytische Ausstattung, die im Rahmen von Routine- oder Überwachungsmessungen aktuell nicht realisierbar sind.

Bestimmung von MP Partikelzahlen und -größenverteilungen

Die Bestimmung der Partikelsorten, -anzahl, -größe und -form ergibt ein sehr umfassendes und detailliertes Bild des Auftretens von MP in Umweltproben. Es ist zu erwarten, dass deutlich mehr kleine als große Partikel gefunden werden sollten. Die Analyse von Partikeln kleiner 500 μm ist analytisch aufwendig und für reale Proben bisher nur für MP Partikel größer 10 μm möglich. Häufig wird deshalb nur eine Teilmenge analysiert und auf eine Gesamtzahl an Partikeln extrapoliert. Dazu ist jedoch ein hohes Maß an Homogenität der analysierten Probe gewährleisten.

Bestimmung von MP Massengehalten

Die Ermittlung von Massengehalten ist aus regulatorischer Sicht für die Überwachung und die Kontrolle von Maßnahmen von besonderem Interesse, um Informationen zum Ausmaß des Vorkommens, z.B. auf Anlagen zu erhalten. Durch die Unterteilung in Größenklassen (Tabelle 1) wird eine Zuordnung der Gesamtgehalte zu einem spezifischen Partikelgrößenbereich und damit einer Fragestellung/Zielgruppe besser möglich. Die Gehalte der verschiedenen Kunststoffe können dabei unabhängig von Partikelform, -anzahl und -größe gleichförmig erfasst werden.

Unabhängig vom Detektionsverfahren erfolgt die Entscheidung über die Probennahmestrategie und -verfahren: Sie richtet sich in der Regel nach dem zu beprobenden Umweltkompartiment und dem zu erwartenden Partikelvorkommen. Für die Beprobung von Wasser, Feststoffen (einschließlich Boden, Sediment, Klärschlamm, Kompost), Luft oder Biota sind Probennahme Strategien zu entwickeln und geeignete bestehende Ansätze weiter zu entwickeln.

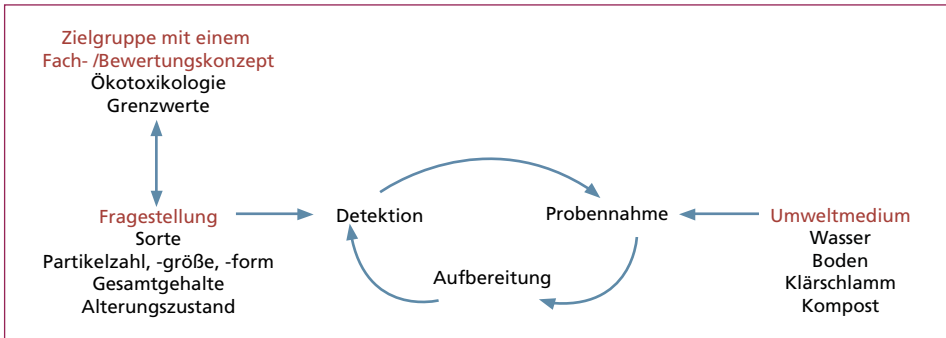


Bild 1: Darstellung der kausalen Zusammenhänge zur Entscheidungsfindung für die Analytik von Mikroplastik

Die Wahl der Probenaufbereitung richtet sich nach der Umweltprobe und den Voraussetzungen des geplanten Detektionsverfahren. Obwohl sie mittig im chronologischen Ablauf der MP Analytik steht, stellt sie kein eigenständiger Analysenschritt dar, da sie sich nur nach der Sorte der Umweltprobe und den Voraussetzungen der Detektionsverfahren richtet.

Eine Darstellung der kausalen Zusammenhänge zur Definition der richtigen Fragestellung ist in Bild 1 dargestellt.

3. Generelle Empfehlungen

Es ist im Vorfeld festzulegen, ob eine Hygienisierung von Proben notwendig ist. Für die Untersuchung von trockenen Proben aus Abwässern, Klärschlamm und Bioabfällen wird grundsätzlich eine Sterilisation empfohlen, wobei eine mögliche Degradation der polymeren Partikel berücksichtigt werden sollte. Möglich sind Dampfsterilisation, Strahlungssterilisation und Chemische Sterilisierung.

Während aller Analyseschritte – Probenahme, Aufbereitung, Detektion – ist auf maximale *kunststofffreie* bzw. kunststoffarme Arbeitsbedingungen zu achten. Alternativen aus Metall, Glas oder Silikon sind ideal, im Ausnahmefall können auch Kunststoffe verwendet werden, die nicht Bestandteil der anschließenden Analysen sind. Der Umgang mit Proben im Labor sollte möglichst in Laminar Flow Boxen erfolgen, um insbesondere eine Kontamination durch luftgetragene Partikel zu vermeiden.

Die Dokumentation und Ermittlung von Nullproben oder Blindwerten für die angewendeten Detektionsverfahren ist zwingend notwendig. Eine Bestimmung und Dokumentation von Wiederfindungsraten mittels definierter Referenzmaterialien (MP Partikelanzahl und/oder MP Massengehalte für MP von unterschiedlichen Polymersorten/Dichten, Partikelgrößen und Formen) ist für alle Analyseverfahren und -schritte darzustellen. Das kann über eine Probenaufstockung (Additionsverfahren) von Realproben mit geeigneten Referenzmaterialien erfolgen oder durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten in geeigneten Referenzmischungen.

Die Bestimmung und Dokumentation von Kontrolluntersuchungen, insbesondere der Partikelstabilität muss unter Berücksichtigung aller Analyseschritte und unter für alle Proben vergleichbaren Bedingungen (gleiche Schritte, gleiche Dauer, gleiches Volumen) durchgeführt und dokumentiert werden. Abhängig von Polymersorte, Partikelgröße und Alterungszustand kann es zur physiko-chemischen Degradation und/oder mechanischen Fragmentierung kommen.

Die Darstellung der MP Ergebnisse soll in Zukunft einheitlich erfolgen. Es sollen zukünftig immer folgende Angaben gemacht werden:

- MP-Anzahl pro Volumen bei beprobten Gewässern (Anzahl/l) oder pro gesamter Trockenmasse bei beprobten Feststoffen (Anzahl/kg)
- MP-Masse pro Volumen bei beprobten Gewässern ($\mu\text{g/l}$) oder pro gesamter Trockenmasse bei beprobten Feststoffen (mg/kg)

Es ist immer eine genaue Darstellung und nachvollziehbare Dokumentation der Menge des beprobten Umwetaliquoten, der aufbereiteten Laborprobe und der untersuchten Probe anzugeben.

4. Detektionsverfahren

Merkmale der spezifischen chemischen Struktur von Polymeren können mittels spektroskopischer Methoden erfasst und Referenzspektren aus Datenbanken zugeordnet werden. Typische Verfahren sind hier Fourier Transformation Infrarotspektroskopie (FTIR) oder Raman Spektrometrie. Diese Geräte können in mikroskopisch auflösenden Versionen verwendet werden, beim FTIR wird zusätzlich differenziert nach der Messgeometrie (Transmissionsmodus oder *attenuated total reflection*, ATR), bzw. ist ihr der Einsatz von komplexen Detektionsmodulen möglich (*focal plane array*, FPA) [1, 13, 23]. Alternative spektroskopische Verfahren sind die Anfärbung der Partikel mit Nilred [17] und anschließende Detektion mittels Fluoreszenz Mikroskopen, sowie die Analyse der Partikel mit Nah Infrarot (NIR) Sonden [22] und Hyperspektralem Imaging Verfahren [14].

Bei thermoanalytischen Verfahren wird die Probe unter inerten Bedingungen pyrolysiert und spezifischen Zersetzungsprodukte der einzelner Polymere detektiert. Die für Polymere bekannteste Methode, Pyrolyse Gas Chromatographie Massenspektrometrie (Py-GC-MS) erhitzt nur eine geringe Probenmenge [8], im Gegensatz zu modifizierte Py-GC-MS Aufbauten mit vorangegangener Aufbereitung [7] oder Thermoextraktion Desorption GC-MS (TED-GC-MS) [5], welche für größere Probenmengen möglich sind. Eine weitere Alternative ist *differential scanning calorimetry* (DSC) [19].

Letztlich können auch mit chemischen Verfahren die Proben aufgeschlossen werden und als intaktes makromolekulares Molekül [6], als spezifische Degradationsfragmente von Polymeren oder Elemente detektiert werden [9, 29].

Ein Vergleich der Methoden ist in Tabelle 2 dargestellt, die ermittelten Werte/Angaben orientieren sich an Praxisproben, das heißt an MP-haltigen Realmaterialien. Die bestehenden Detektionsverfahren unterscheiden sich – unabhängig von den Parametern

für Probenahme und Aufbereitung – in ihrer methodischen Leistungsfähigkeit und Realisierbarkeit pro Messung. Dazu zählen die analysierbare Probenmasse oder Partikelanzahl im Rahmen einer Messung, die Nachweisgrenzen in Bezug auf Partikelgröße und -masse, die notwendige Präparation der Probe im Messgerät sowie die Mess- und Auswertzeit pro Messung.

Die Detektionsverfahren unterscheiden sich – unabhängig von den Parametern für Probenahme und Aufbereitung – in ihrer Generierung des Ergebnisses pro Messung. Dazu zählen die Bestimmung der Polymersorte und mögliche Additive, die Analyse des Alterungszustandes, die Bestimmung von Partikelzahl, -größe, -form und Oberflächenbeschaffenheit wie auch die Bestimmung von Partikelmassen.

Grundsätzlich gilt, dass nur spektroskopische Verfahren Informationen über Partikelzahlen, -größen und -formen liefern können, thermoanalytische Verfahren jedoch nur Informationen über Massengehalte. Chemische Analysenverfahren liefern auch Massengehalte, sind nur für spezifische Polymere möglich. Die Ergebnisse von MP-Partikelanalysen lassen sich nur mit erheblichen Fehlern in Massengehalte umrechnen, da die Partikel oftmals nicht gleichmäßig sphärisch sind. Deshalb wird davon abgeraten.

Tabelle 2: Übersicht möglicher Detektionsverfahren mit zugeordneten methodischen Parametern (rot), sowie des generiertes Ergebnisses aus der Untersuchung (blau). Angaben beziehen sich auf reale Proben, unberücksichtigt ist die Probenaufbereitung, Abkürzungen sind im Text erläutert.

	Spektroskopisch							Thermoanalytisch				Chemisch		
	μ Raman	μ FTIR (trans)	FPA FTIR (trans)	μ ATR-FTIR	Nil red/Fluorescence	NIR	Hyper-spectral Imaging	Py-GC-MS	Mod. Py-GC-MS	TED-GC-MS	DSC	SEC	LC	ICP-MS
Analy-sierte Proben-masse	ng - μ g	ng - μ g	ng - μ g	mg	mg	mg	mg	μ g	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Mess-bare Parti-kelzahl	103-105	103-105	103-105	1	103-105	Nicht definiert	102-103	1	Nicht definiert	Nicht definiert	Nicht definiert	Nicht definiert	Nicht definiert	Nicht definiert
Mess-zeit	h - d	h - d	h - d	min	h - d	min	min	h	h	h	h	h	h	min
Untere Nach-weis-grenze	10 μ m	20 μ m	20 μ m	25 - 50 μ m	μ m	1 %	300 μ m	<< 1 -0,5 μ g	0,5 – 2,5 μ g	0,5 – 2,5 μ g			8-50 μ g/kg	ppm
Poly-mer-sorte	Ja	Ja	Ja	Ja	Nur Polymer	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nur PE, PP	Nur PS, PET	Nur PET, C	Nur Reifen
De-gradations-status	Surface Oxid.	Nein	Nein	Oberflächen Oxid.	Nein	Nein	Nein	Oberflächen Oxid.	Nein	Nein	Mol. Gewicht	Mol. Gewicht	Nein	Nein
Parti-kelzahl, -größe, -form	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Mas-senge-halt	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja

5. Probennahme

Das Probenvolumen von Wasser richtet sich nach Anzahl und Größe der zu untersuchenden Partikelmenge in den unterschiedlichen Wässern [2].

Das Probevolumen im unteren μm -Bereich kann deshalb geringer sein (im Milliliter-, bzw. Literbereich), weil die statistische Wahrscheinlichkeit, einen repräsentativen Querschnitt der zu untersuchenden kleinen Partikel zu erhalten, bei zahlenmäßig hohen Partikelvorkommen sehr groß ist. Soll bei der Probenahme der gesamte Größenbereich bis in den oberen μm -Bereich abgedeckt werden, sind auch hier deutlich größere Wassermengen zu filtrieren (50 Liter bis mehrere Kubikmeter). Für fast feststofffreie Gewässer mit einer sehr geringen Anzahl an Merkmalsträgern sind sehr große repräsentative Probenvolumen notwendig.

Eine Übersicht zu Empfehlungen für Probenahmevolumen sind in Tabelle 3 dargestellt, basierend auf Angaben aus der Literatur [18, 20, 21, 24, 26].

Tabelle 3: Übersicht von empfohlenen zu beprobenden Wasservolumen basierend auf Literaturangaben

	Sehr Feststoffreiche	Feststoffreiche	Feststoffarme	Fast Feststofffreie
Abfiltrierbare Stoffe/ Plankton	mehr als 500 mg/L	100-500 mg/l	1-100 mg/l	weniger als 1 mg/l
Beispiele	Klärwerkszulauf	Straßenabfluss- wasser	Klärwerksablauf Oberflächen- gewässer	Grundwasser, Mineralwasser, Trinkwasser
Empfohlenes Probenvolumen für Partikel-Analysen von 1.000 - 50 μm	50 l	5 m ³	15 m ³	5.000 m ³
Empfohlenes Probenvolumen für Partikel-Analysen von 50 - 1 μm	5 ml	500 ml	1 l	500 l

Bei allen Filtrationsverfahren von Wasser ist die Anwendung der dargestellten Partikelgrößenklassen in Tabelle 1 empfehlenswert, um einerseits Ergebnisse entsprechend der Größenklassen bewerten und Ergebnisse aus verschiedenen Untersuchungen vergleichen zu können. Darüber hinaus vermindert die Kaskadenfiltrationen die Bildung von Filterkuchen bei entsprechend großen Filtrationsflächen. Bei der Probenahme für Partikel kleiner 10 μm ist eine Druckfiltration notwendig (etwa 2 bis 6 bar), bedingt durch die geringe Wasserdurchlässigkeit der Filter.

Die Beprobung von Böden, Sedimenten und Sekundärrohstoffdüngern, wie Klärschlamm und Komposte, ist in Bezug auf die Untersuchung von Nähr- oder Schadstoffen, wie zum Beispiel Metallionen oder persistente, organische Substanzen, bereits in verschiedenen Verordnungen rechtlich reguliert und mit Normen zur Probenahme, Probenaufbereitung und entsprechenden Detektionsverfahren hinterlegt (ISO 10381, ISO 5667-13, DIN 19698, DIN 38414, Bundes-Bodenschutzverordnung, BBodSchV-1999, Klärschlammverordnung, AbfKlärV). Deshalb sollte eine Orientierung an diesen Verfahren erfolgen.

Eine repräsentative Entnahme von Bodenmaterial hängen von der Nutzung des Bodens und seinen Eigenschaften (Bodenart, Granularität, pH-Wert, organische Substanz, Trockenrückstand) sowie vom Muster einer zu erwartenden lokalen Verteilung ab. Eine Festlegung der räumlichen Verteilung der Einzelproben auf einer Teilfläche kann unterschiedlich erfolgen (z.B. punktförmig, streifenförmig, lokal begrenzte Verteilungen). Liegen Vorinformationen vor, soll sich die Beprobung an der erwarteten Belastungshistorie orientieren und in einer entsprechenden Beschreibung des Probenahmeplans dargestellt werden (z.B. kreuzförmige Probenahme, Transsekten, statistische Verteilung). Die Anzahl der Probenahmestellen orientiert sich an der zu beprobenden Fläche.

Für die Probenahme aus einem Klärschlammgemisch, Klärschlammkompost und Bioabfällen bestehen gesonderte Vorordnungen/Normen. Sie berücksichtigen insbesondere die Anzahl der Teilproben und -volumina. Darüber hinaus ist hier dargelegt, wie beim Arbeiten mit solchen frischen und gefriergetrockneten Proben die üblichen Sicherheitsregeln für das Arbeiten in mikrobiologischen Laboratorien, insbesondere nach der Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei Tätigkeiten mit biologischen Arbeitsstoffen, einzuhalten sind (z.B. durch 20-minütiges Erhitzen der Probe bei 121 °C im Autoklaven).

Die notwendige Probenmenge richtet sich nach dem Größtkorn und muss ausreichen um nach sachgerechter Probenvorbereitung die Laboruntersuchungen, sowie Rückstellproben zu gewährleisten. Grobmaterialien und Fremdmaterialien sind aus der gesamten Probemenge zu entnehmen. Die Aufbereitung der Feldprobe zu einer Laborprobe sollte anhand einer Grobsortierung/Grobzerkleinerung erfolgen sowie anschließender Homogenisierung (Fraktioniertes Teilen). Es empfiehlt sich eine Trockensiebung mittels 1 mm, die Obergrenze von (Tabelle 1). Entsprechend dem Richtwert für eine Laborprobe (< 2 mm Korngröße etwa 1 Liter oder 500 Gramm Feinboden) entspricht das bei einer Korngröße < 1 mm 0,5 Liter oder 250 Gramm Feinboden.

Die Überführung der Laborprobe in eine Prüfprobe umfasst gegebenenfalls eine Hygienisierung und eine adäquate Probenhomogenisierung (Rotationsprobenteiler/Cross-Riffling-Verfahren), bei der Trocknung empfiehlt sich Gefrietrocknung, um eine starke Agglomeration der Böden zu vermeiden. Für fraktionierte Siebung empfiehlt sich für Sieblinien kleiner 100 µm Nasssiebung.

6. Probenaufbereitung

Die Wahl und die Reihenfolge des Aufbereitungsverfahrens richten sich nach der zu analysierenden Umweltmatrix und dem Detektionsverfahren. Grundsätzlich kann differenziert werden nach Verfahren zur Entfernung anorganischer (u.a. Silikate, Carbonate, Mineralien) und organischer Matrix (u.a. Huminstoffe, Bakterien, Zellulose). Da je nach Umweltkompartiment unterschiedliche Anteile und Zusammensetzungen der Matrix vorliegen, können bisher keine allgemein gültigen Empfehlungen gegeben werden. Kritisch ist bei der Probenaufbereitung insbesondere, dass einzelne Schritte als auch die Summe mehrere Schritte in der Regel sehr zeitaufwendig sind.

Die Entfernung der organischen Matrix wird für Proben aus Gewässern (Filtrate) für alle spektroskopischen Detektionsverfahren einschließlich von Aufbereitungsschritten zur Entfernung der anorganischen Matrix vorgeschlagen. Bei Proben aus Feststoffen (u.a. Boden, Sediment) ist eine Abtrennung der anorganischen Matrix unerlässlich. Bei thermoanalytischen Verfahren ist eine Abtrennung der organischen Matrix nicht immer notwendig.

Am häufigsten wird für die Entfernung der organischen Matrix die Behandlung der Proben mit oxidierenden Wasserstoffperoxid-Lösungen (Fenton-Reagenz) vorgeschlagen [11]. Eine Alternative ist die Aufbereitung mit Ozon-Wasser. Üblich ist auch die Behandlung der Proben mit verdünnten oder konzentrierten Säuren oder Basen. Eine Alternative ist die enzymatische Aufbereitung [16]. Sie wird als sehr schonend für MP eingestuft, kritisch sind hier eher die langen Einwirkungszeiten von zwei Wochen und mehr.

Zur Dichteseperation wird zur Entfernung der anorganischen Matrix mittels gesättigter Salzlösungen (z.B. NaCl, ZnCl₂, Wolframate, NaI, CaCl₂, KBr) vorgeschlagen [12]. Diese Salzlösungen stellen verschiedene Dichtentrenngrenzen dar, und können Polymere kleiner dieser Dichtegrenze separieren. Kritisch kann dabei auch die Viskosität der Lösung sein und die statische Aufladung von Partikeln. Eine unterstützende Zentrifugation für den Separationseffekt ist möglich.

7. Ausblick

Die Präsenz von MP Partikeln in der Umwelt ist zwar mittlerweile allgegenwärtig dokumentiert, lässt bisher aber noch offen, ob und wenn welche Beeinträchtigungen von diesen Partikeln auf die Umweltsystemfunktionen ausgehen. Sicher ist hingegen, dass der steigende Eintrag von Kunststoffen in die Umwelt aus dem Vorsorgeprinzip heraus begrenzt werden sollte. Dafür sind jedoch valide Daten nötig, um das aktuelle Vorkommen zu bewerten, weitergehende Maßnahmen zu erlassen und deren Effektivität zu überprüfen.

Bisher liefert der überwiegende Anteil der wissenschaftlichen geprägten Untersuchungen Partikelzahlen, oft anhand nicht repräsentativ gewonnener Umweltpollen. Deshalb sind sie auch kaum als Maßstab für regulatorische Maßnahmen geeignet. Eine besondere Herausforderung ist, dass aktuelle Verfahren häufig sehr zeit- und kostenaufwendig sind und in der Regel nur einzelne Stichproben Ergebnisse liefern.

Die Entwicklung von schnelleren, repräsentativen Verfahren findet zwar bereits statt, benötigt jedoch aber noch Entwicklungszeiten. Die Harmonisierung von Untersuchungsverfahren läuft, ist jedoch von einer standardisierten Analytik noch weit entfernt.

8. Quellen

- [1] Anger, P.M., von der Esch, E., Baumann, T., Elsner, M., Niessner, R. and Ivleva, N.P. (2018) Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 109, 214-226.

- [2] Bannick, C.G., Szewzyk, R., Ricking, M., Schniegler, S., Obermaier, N., Barthel, A.K., Altmann, K., Eisentraut, P. and Braun, U. (2018) Development and testing of a fractionated filtration for sampling of microplastics in water. *Water Research*.
- [3] Bundesinstitut für Risikobewertung
- [4] Bundesministerium für Bildung und Forschung: Diskussionspapier Mikroplastik-Analytik – Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren. Abgerufen: <https://bmbf-plastik.de/publikation/diskussionspapier-mikroplastik-analytik>
- [5] Dümichen, E., Eisentraut, P., Bannick, C.G., Barthel, A.-K., Senz, R. and Braun, U. (2017) Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere* 174, 572-584.
- [6] Elert, A.M., Becker, R., Duemichen, E., Eisentraut, P., Falkenhagen, J., Sturm, H. and Braun, U. (2017) Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environmental Pollution* 231(Part 2), 1256-1264.
- [7] Fischer, M. and Scholz-Bottcher, B.M. (2017) Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 51(9), 5052-5060.
- [8] Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle, M.-T., Ebert, M. and Remy, D. (2013) Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15(10), 1949-1956.
- [9] Fuller, S. and Gautam, A. (2016) A Procedure for Measuring Microplastics using Pressurized Fluid Extraction. *Environmental Science & Technology* 50(11), 5774-5780.
- [10] Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E. and Svendsen, C. (2017) Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment* 586, 127-141.
- [11] Hurley, R.R., Lusher, A.L., Olsen, M. and Nizzetto, L. (2018) Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environmental Science & Technology* 52(13), 7409-7417.
- [12] Imhof, H.K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N. and Laforsch, C. (2012) A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnology and Oceanography: Methods* 10, 524-537.
- [13] Käßler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K.-J. and Voit, B. (2016) Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 1-15.
- [14] Karlsson, T.M., Grahn, H., van Bavel, B. and Geladi, P. (2016) Hyperspectral Imaging and Data Analysis for Detecting and Determining Plastic Contamination in Seawater Filtrates. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 24(2), 141-149.
- [15] Kocher, B. (2010) Stoffeinträge in den Straßenseitenraum - Reifenabrieb. *BAST-Bericht* V 188.
- [16] Löder, M.G.J., Imhof, H.K., Ladehoff, M., Löschel, L.A., Lorenz, C., Mintenig, S., Piehl, S., Primpke, S., Schrank, I., Laforsch, C. and Gerdt, G. (2017) Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples. *Environmental Science & Technology* 51(24), 14283-14292.
- [17] Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K. and Mayes, A.G. (2017) A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports* 7, 10.
- [18] Magnusson, K.N., Frederik (2014) Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant, Swedish Environmental Research Institute
- [19] Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E. and Horn, H. (2016) Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Science of The Total Environment* 568, 507-511.

- [20] Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Löder, M.G.J., Primpke, S. and Gerdts, G. (2017) Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research* 108, 365-372.
- [21] Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F. and Quinn, B. (2016) Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 50(11), 5800-5808.
- [22] Paul, A., Wander, L., Becker, R., Goedecke, C. and Braun, U. (2018) High-throughput NIR spectroscopic (NIRS) detection of microplastics in soil. *Environmental Science and Pollution Research*.
- [23] Primpke, S., Lorenz, C., Rascher-Friesenhausen, R. and Gerdts, G. (2017) An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Analytical Methods* 9(9), 1499-1511.
- [24] Setälä, O., Magnusson, K., Lehtiniemi, M. and Noren, F. (2016) Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: A comparison of two sampling methods. *Marine Pollution Bulletin* 110(1), 177-183.
- [25] Sul do, I., Juliana A. and Costa, M.F. (2014) The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution* 185(0), 352-364.
- [26] Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J.-P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O. and Vahala, R. (2015) Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science & Technology* 72 (9), 1495-1504
- [27] Thompson, R.C., Olson, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, d. and Russell, A. (2004) Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* 304, 838.
- [28] UBA (63/2015) Quellen für Mikroplastik mit Relevanz für den Meeresschutz in Deutschland, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_63_2015_quellen_fuer_mikroplastik_mit_relevanz_fuer_den_meeresschutz_1.pdf.
- [29] Wang, L., Zhang, J., Hou, S. and Sun, H. (2017) A Simple Method for Quantifying Polycarbonate and Polyethylene Terephthalate Microplastics in Environmental Samples by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology Letters* 4(12), 530-534.

Ansprechpartner



Dr. Ulrike Braun

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 6.6: Nano-Tribologie
und Nanostrukturierung von Oberflächen
Unter den Eichen 87
12205 Berlin, Deutschland
+49 30-8104-4317
ulrike.braun@bam.de

Weitere beteiligte Institutionen

Umweltbundesamt

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel • Olaf Holm • Elisabeth Thomé-Kozmiensky
Daniel Goldmann • Bernd Friedrich (Hrsg.):
Recycling und Rohstoffe – Band 12

ISBN 978-3-944310-46-6 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2019

Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.

Erfassung und Layout: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Claudia Naumann-Deppe,
Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Sarah Pietsch, Roland Richter,
Cordula Müller, Gabi Spiegel

Druck: Beltz Grafische Betriebe GmbH, Bad Langensalza

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk- sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.