



GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

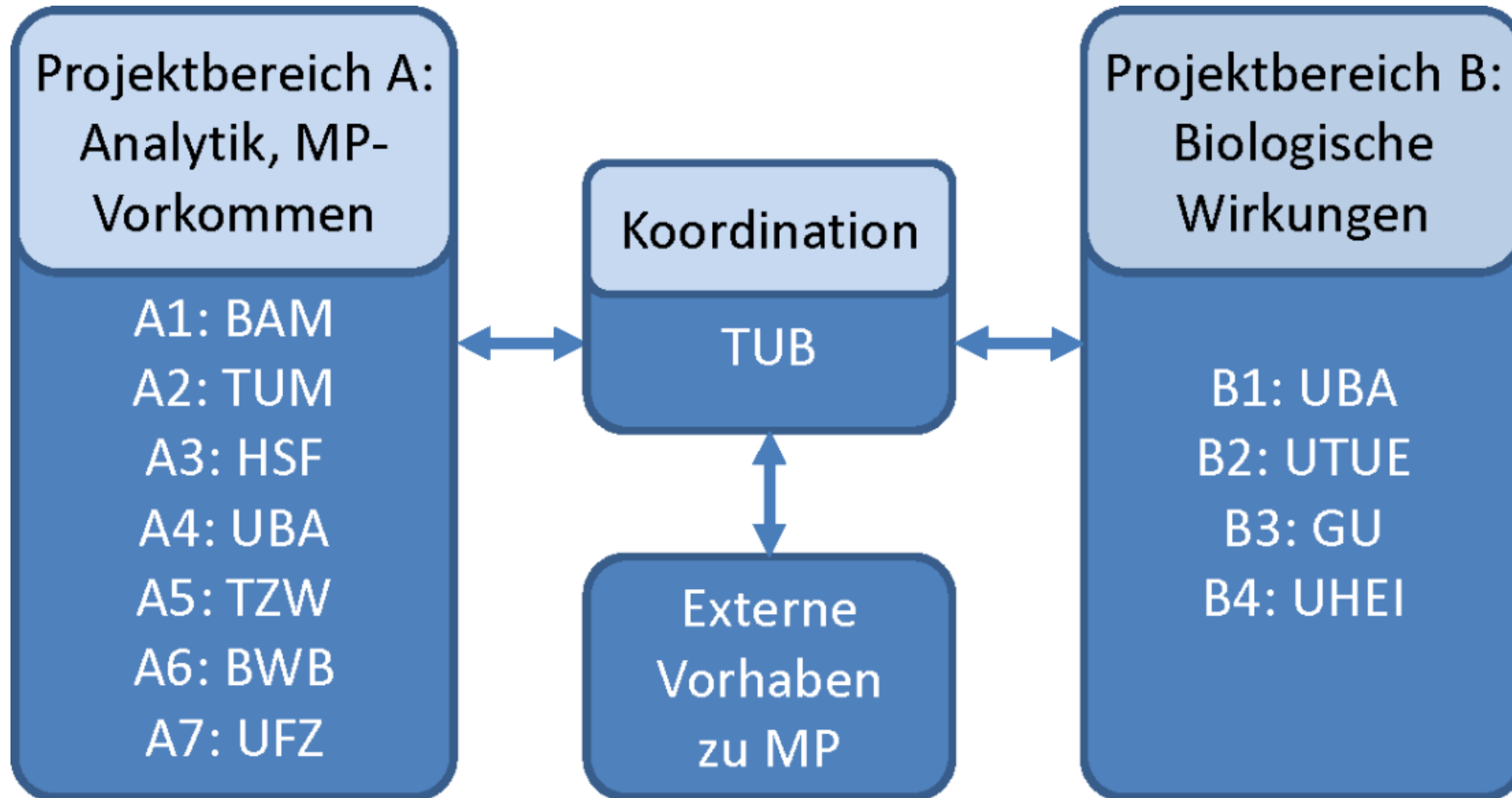
# Mikroplastik im Wasserkreislauf – Probenahme, Probenbehandlung, Analytik, Vorkommen, Entfernung und Bewertung



# Ziele von MiWa

- Erarbeitung einer standardisierbaren **Probenahme** für Wässer und Sedimente und einer geeigneten **Probenaufarbeitung**
  - Testung von unterschiedlichen **analytischen Methoden** zum Nachweis der Art, der Partikelgröße und der Menge an MP in Umweltproben
  - Vertiefte Kenntnisse über die Interaktion von MP mit Biota und **Wirkungen** auf das aquatische Ökosystems und den Menschen
- Förderung durch das BMBF seit März 2016

# Projektstruktur



# Partner

- K: TUB: Technische Universität Berlin, M. Jekel, A. S. Ruhl
  
- A1: BAM: Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, U. Braun
- A2: TUM: Technische Universität München, N. Ivleva
- A3: HSF: Hochschule Fresenius, Idstein, T. Knepper
- A4: UBA: Abwassertechnikforschung, C.G. Bannick
- A5: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, F. Storck
- A6: BWB: Berliner Wasserbetriebe, R. Gnirß
- A7: UFZ: Helmholtz Zentrum für Umweltforschung, Leipzig, T. Reemtsma
  
- B1: UBA: Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers, T. Grummt
- B2: UTUE: Universität Tübingen, R. Tribskorn
- B3: GU: Goethe-Universität Frankfurt, J. Oehlmann
- B4: UHEI: Universität Heidelberg, T. Braunbeck

# Probenahme und -aufbereitung

Technische  
Universität  
München

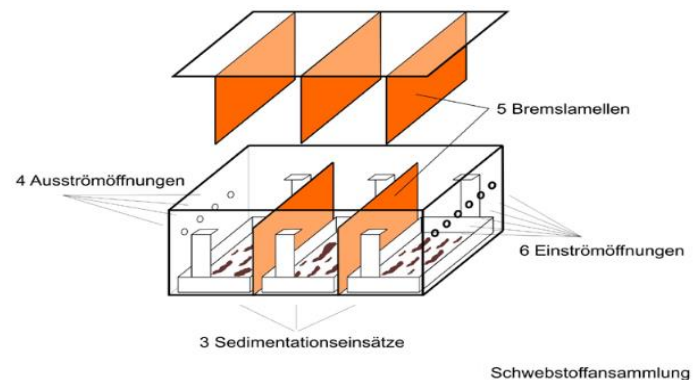


**TZW**  
Technologiezentrum  
Wasser



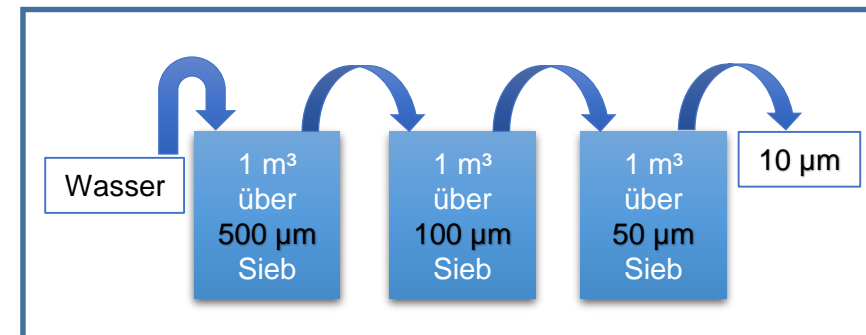
# Entwicklung von Probenahmetechniken

## Kontinuierliche Probenahme Schwebstofffalle



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

## Punktuelle Probenahme Fraktionierte Filtration



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

# Workflow: Probenahme, -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

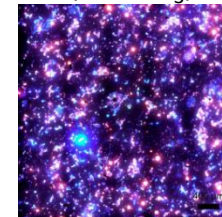


Ultraschallextraktion

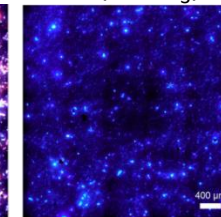
**Probenaufreinigung**

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

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

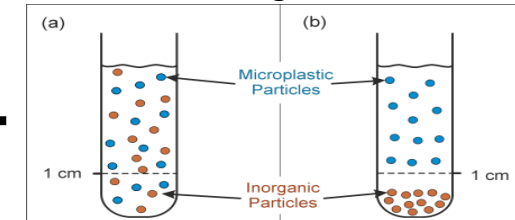


(mit O<sub>3</sub>)



+

Zentrifugation



**Separation der Partikel**

- Vakuumfiltration über PTFE-Filter
- Teilprobe von 15-40 ml

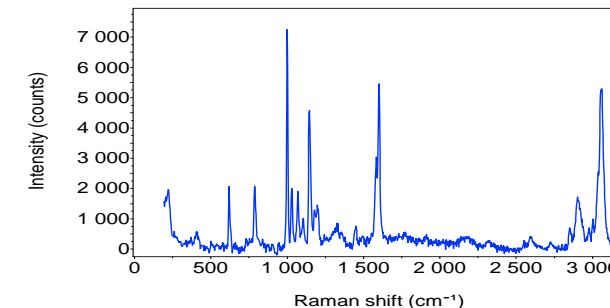


**Analyse und Hochrechnung**

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



- kein störendes Ramansignal
- möglichst ebene Filteroberfläche



# Analytik



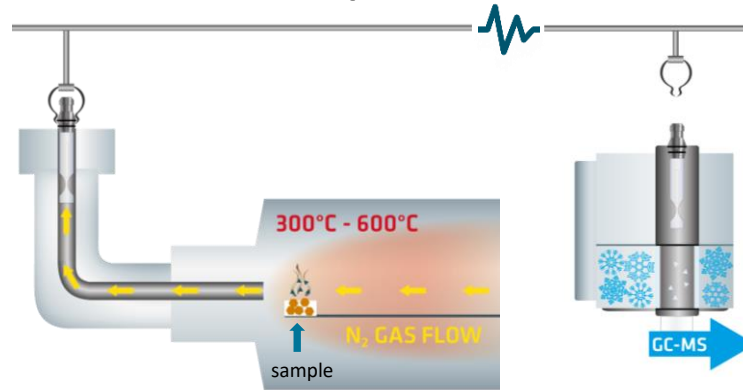
Technische  
Universität  
München





# TED-GC-MS

## ThermoExtraktion & Desorption-GC-MS



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

➤ Homogene Probe erforderlich

➤ Vollautomatisierbar

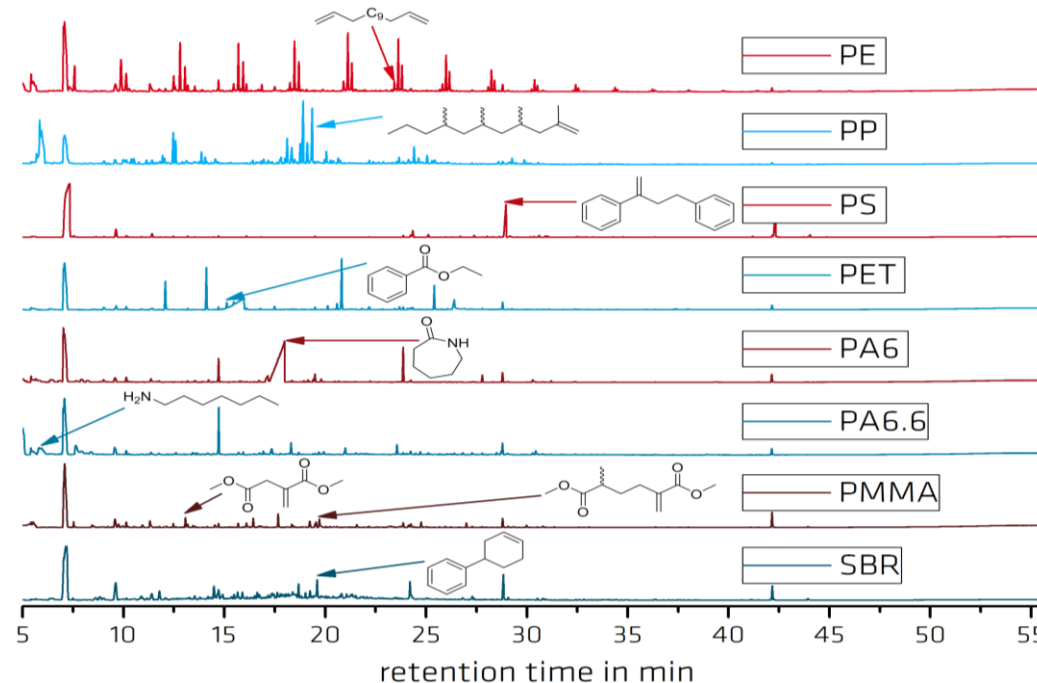
➤ Sichere Identifikation durch Zersetzungsprodukte

➤ Quantifizierung des Gehaltes

➤ 50 mg Probe

➤ Messzeit 2h 20min

➤ SD bis 4%

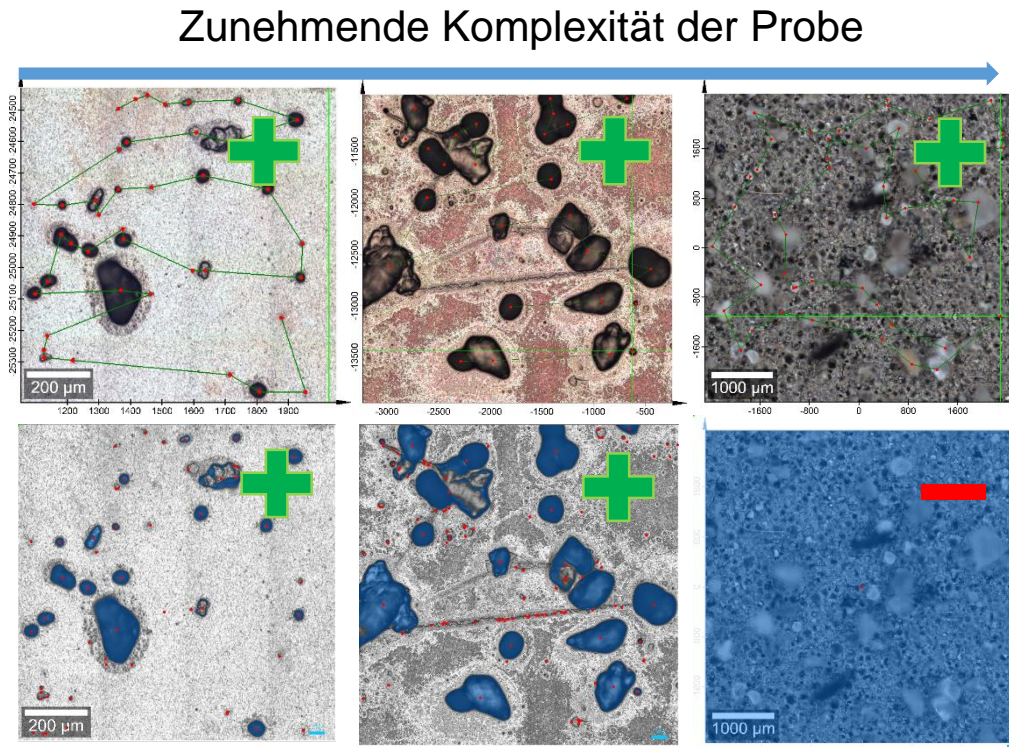


Polymer	LOD in µg
PE	1,6
PP	0,44
PS	0,20
PET	0,68
PA6	0,52
PA6.6	2,8
PMMA	0,20
SBR	0,27

# Mikroplastik Identifizierung & Quantifizierung mittels Raman- mikrospektroskopie

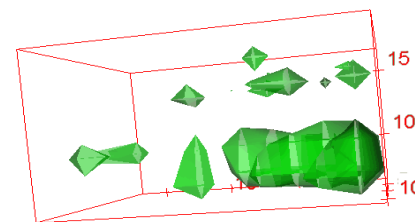
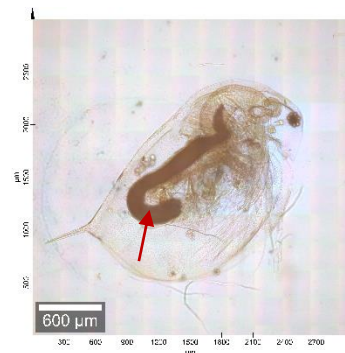
## Analyse von Filtern

Semi-  
automatisiert



Automatisiert

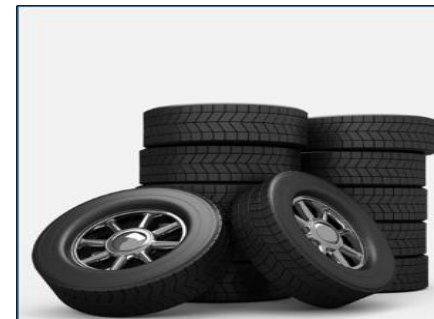
## Analyse von aquatischen Organismen



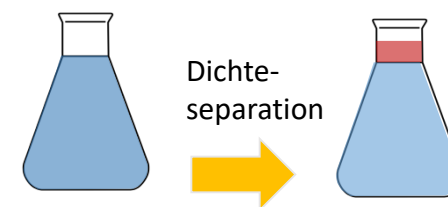
3D-Imaging

Unveröffentlichte Ergebnisse

# Elementgehalte als Fingerprint für Reifenabrieb



	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]	S : Zn
Average (n=12)	13900	9700	1.5
Std.dev.	1900	2300	0.3

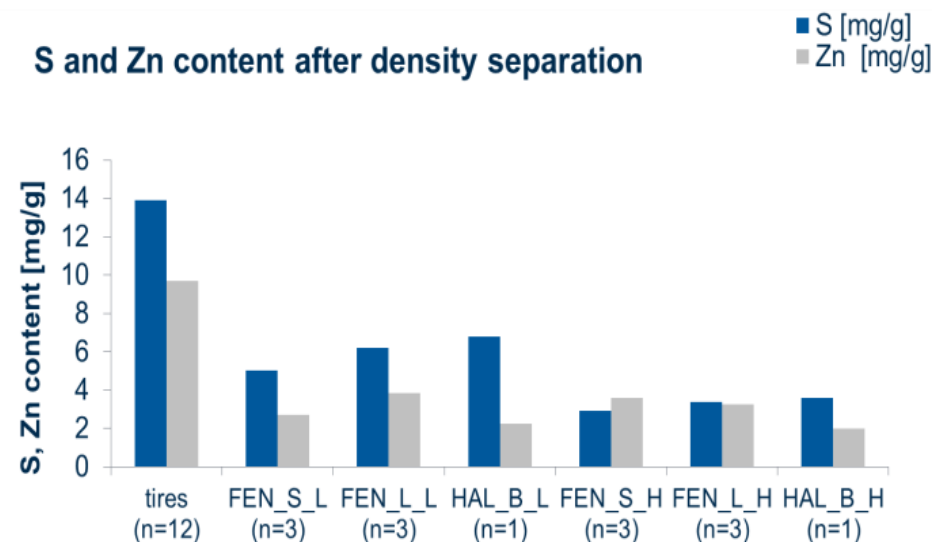


## Umweltproben (Straßenablauf)

1.) Separation und Aufkonzentrierung von Reifenpartikeln von der Matrix mittels Dichteseperation

2.) Elementgehalte in der leichten und schweren Fraktion auf S und Zn

S and Zn content after density separation



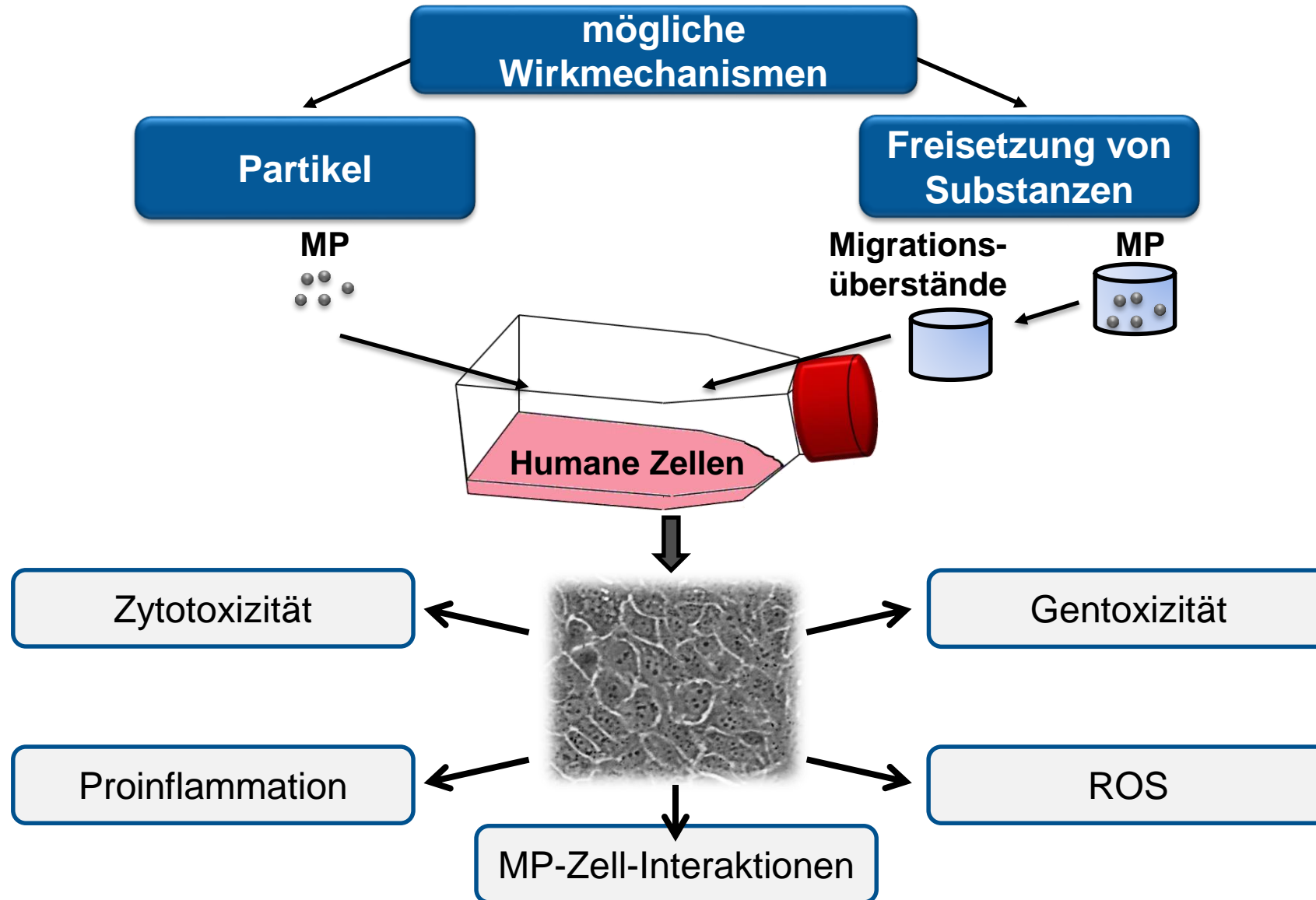
# Wirkungen



# Toxikologische und ökotoxikologische Wirktests in MiWa

- Relevanz für Mensch und Umwelt
- Effekte vom Molekül bis zur Nahrungskette
- Aufnahme und Effekte in Zellen und Organismen
- Kurz- und Langzeiteffekte (wenige Sekunden bis 6 Monate)
- Direkte und indirekte Wirkungen
- Interaktion von Mikroplastik mit anderen Stoffen

# Toxikologische Wirktests (UBA Bad Elster)





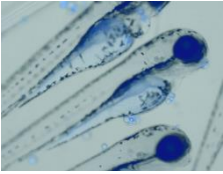

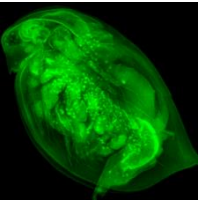
# Toxikologische Wirktests

Testsystem	Getestete Partikel	Wirkendpunkt	Effekt ja/nein
Humane Keratinozyten	Fluoreszierende PS-Partikel (PS-FluoRot-Fi207-1: $0,250 \pm 0,06 \mu\text{m}$ )	Plastikaufnahme in Zellen	Ja
	PS $< 5 \mu\text{m}$ ; 2300 Partikel/ml; 48 h	Zytotoxizität	Nein
	PS $< 5 \mu\text{m}$ ; 1000 bis 9725 Partikel/ml; 24 h	Apoptose (Detektion von Mono- und Oligonucleosomen)	Nein
	PS $< 5 \mu\text{m}$ ; 2300 Partikel/ml; 48 h	Gentoxizität	Nein
Humane Monozyten	Fluoreszierende PS-Partikel (PS-FluoRot-Fi267: $0,980 \pm 0,04 \mu\text{m}$ )	Mikroplastik-Zell-Interaktionen	Ja



**rot:** PS-FluoRot-Fi207-1:  $0,250 \pm 0,06 \mu\text{m}$

**blau:** Zellkern (Hoechst 33342; abs/em = 361/486 nm)

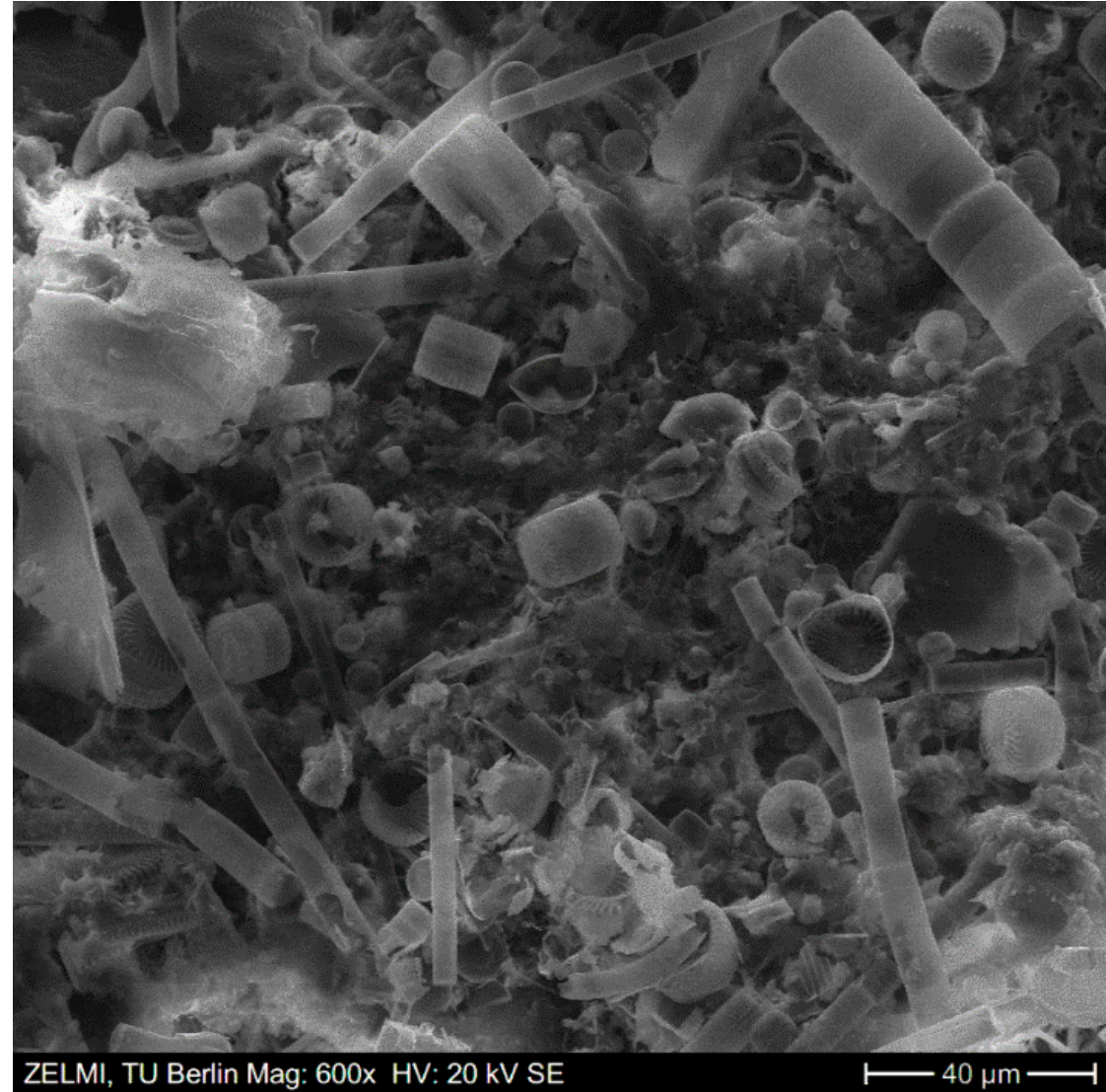
Arbeitsgruppe	Organismus	Wirkendpunkt	Effekt ja/nein
<b>Uni Tübingen</b>    	Bachforelle Ei / Embryo/ Larve	<b>Embryotoxizität, oxidativer Stress</b>	nein
	Bachforelle juvenil	<b>Oxidativer Stress, Proteotoxizität, Neurotoxizität, Histopathologie</b>	Noch ausstehend
	Zebrafärbling Ei / Embryo	<b>Embryotoxizität, Verhalten, Oxidativer Stress</b>	<b>Effekt PMMA +Mischung: Nein Effekt durch Thiaclopid: Ja</b>
	Paradiesschnecke Ei/Embryo	<b>Embryotoxizität</b>	nein
	Paradiesschnecke adult	<b>Oxidativer Stress, Proteotoxizität; Neurotoxizität; Histopathologie</b>	nein
<b>Uni Heidelberg</b>    	Zebrafärbling (Embryo)	<b>Embryotoxizität, Neurotoxizität (AChE), Teratogenität, Hepatotoxizität (EROD, CYP1A Induktion), Reproduktionsfähigkeit (Vitellogenin-Induktion)</b>	<b>PMMA +BkF: Nein Effekt durch EE2/BkF/ Cypermethrin: Ja Kombination MP + EE2/Cypermethrin: ausstehend</b>
	Zebrafärbling (juvenil/adult)  = Nahrungsnetzversuch	<b>Neurotoxizität (AChE), Reproduktionsfähigkeit (Vitellogenin-Induktion), Hepatotoxizität (EROD, CYP1A Induktion), Verhalten, Histopathologie, Immunhistologie</b>	ausstehend
	Salinenkrebs ( <i>Artemia spec.</i> )	<b>Aufnahmerate von MP, Verteilung von BkF in <i>Artemia</i> (opt. Detektion mittels Fluoreszenz)</b>	<b>MP=protektiv, da Aufnahmerate mit MP verlangsamt!</b>
<b>Uni Frankfurt</b>  	Wasserfloh (adulte, juvenile, neonate)	<b>Gewebettransfer</b>	nein
	Wasserfloh (adult)	<b>Phenoloxidase-Aktivität</b>	nein
	Wasserfloh (Populationsebene)	<b>Populationswachstum, Größenzusammensetzung- und -entwicklung, Dauereierproduktion</b>	nein



# Probenahmen bei Elbschwimmstaffel



# Elbe-Proben



100 µm (85 mg Beladung auf GF)

# Workshop am 16. 10. 2017, TU Berlin

**Beteiligte:** BASEMAN, JPI Oceans  
BONUS MICROPOLL, EU und BMBF  
MiWa, BMBF  
ca. 30 Teilnehmer

## **Inhalte:**

- Probenahmetechniken
- Probenaufarbeitung
- Analytik des Mikroplastik mit unterschiedlichen Methoden

Vielen Dank!

**NaWaM**  
Nachhaltiges Wassermanagement



**RiSKWa**

Risikomanagement von neuen Schadstoffen und  
Krankheitserregern im Wasserkreislauf

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung