

Eine Initiative des Bundesministeriums
für Bildung und Forschung

Plastik in der Umwelt

Quellen • Senken • Lösungsansätze



PlastikNet

Statuspapier

im Rahmen des Forschungsschwerpunktes

Plastik in der Umwelt

Quellen • Senken • Lösungsansätze

Mikroplastik-Analytik

Probenahme, Probenaufbereitung und
Detektionsverfahren

Stand: November 2020

Verfasserin:

Dr. Ulrike Braun

Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM)

Umweltbundesamt (UBA)
ulrike.braun@uba.de

Redaktion:

Dr. Ulf Stein, Ecologic Institut, Berlin

ulf.stein@ecologic.eu

Hannes Schritt, Ecologic Institut, Berlin

hannes.schritt@ecologic.eu

Autor*innen, die mit eigenen Beiträgen zum Manuskript beigetragen haben:

Dr. Korinna Altmann, BAM Berlin

Dr. Claus G. Bannick, UBA Berlin

Dr. Roland Becker, BAM Berlin

Hajo Bitter, TU Darmstadt

Dr. Mathias Bochow, GFZ Potsdam

Dr. Ulrike Braun, BAM Berlin

Dr. Georg Dierkes, BfG Koblenz

Dr. Kristina Enders, IOW Warnemünde

Dr. Kyriakos A. Eslahian, BS-Partikel GmbH Mainz

Dr. Dieter Fischer, IPF Dresden

Dr. Corinna Földi, BfG Koblenz

Prof. Monika Fuchs, HTW Berlin

PD Dr. Gunnar Gerds, AWI Helgoland

Dr. Christian Hagendorf, Fraunhofer CSP Halle

Claudia Heller, HTW Berlin

Dr. Natalia P. Ivleva, TU München

Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel
Prof. Dr. Jutta Kerpen, Hochschule RheinMain
Franziska Klaeger, IOW Warnemünde
Dr. Oliver Knoop, TU München
Prof. Dr. Matthias Labrenz, IOW Warnemünde
Prof. Dr. Christian Laforsch, Universität Bayreuth
Nathan Obermaier, UBA Berlin
Dr. Sebastian Primpke, AWI Helgoland
Dr. Jens Reiber, WESSLING GmbH
Dr. Susanne Richter, Fraunhofer CSP
Mathias Ricking, UBA Berlin
Dr. Barbara Scholz-Böttcher, Universität Oldenburg
Dr. Friederike Stock, BfG Koblenz
Dr. Stephan Wagner, UFZ Leipzig
PD Dr. Katrin Wendt-Potthoff, UFZ Magdeburg
Dr. Nicole Zumbülte, TZW Karlsruhe

Danksagung

Ein besonderer Dank geht an Dr. Saskia Ziemann, Daniel Venghaus, Markus Gahleitner, Cordula Witzig, Dr. Ingo Sartorius, Dr. Sabine Lindner, Marco Kunaschk, Dr. Korbinian Freier, Katharina Wörle, Dr. Christian Scheid und Dr. Peter Schweyen für Ihre wertvollen Kommentare und Beiträge zum vorliegenden Papier.

Inhalt

1. Einleitung und Motivation	6
2. Allgemeine Grundlagen.....	8
2.1 Zielstellung	8
2.2 Definitionen	9
2.3 Klassifizierung	10
2.4 Ergebnisdarstellung.....	11
2.5 Qualitätskontrolle.....	12
3. Identifikation von Untersuchungsziel und Fragestellung	14
3.1 Gehaltsbestimmung	14
3.2 Partikelbestimmung.....	15
3.3 Charakterisierung spezifischer Eigenschaften	15
4. Auswahl der Detektionsmethode	16
4.1 Spektroskopische Verfahren	17
4.2 Thermoanalytische Verfahren	24
4.3 Chemische Verfahren.....	27
4.4 Vergleich der Verfahren	29
5. Auswahl des Probenahmeverfahrens	31
5.1 Allgemeines.....	31
5.2 Wasserproben	34
5.3 Feststoff- und Schlammproben	38
5.4 Atmosphärische Proben/ Luftgetragene Partikel	40
5.5 Biotaproben.....	43
6. Auswahl des Aufbereitungsverfahrens.....	46
6.1 Allgemeines.....	47
6.2 Dichtentrennung	48
6.3 Elektrostatische Trennung.....	50

6.4 Chemische Behandlung	51
6.5. Enzymatische Aufbereitung.....	53
6.6 Chemische Extraktion	54
7. Metrologie und Prüfung.....	55
7.1 Referenzmaterialien	55
7.2 Quantitative Methodenentwicklung.....	58
7.3 Durchführung von Ring- und Vergleichsversuchen	59
7.4 Testen von Prozessen und Produkten	62
8. Anhang.....	64

1. Einleitung und Motivation

Das Bundesministerium für Bildung und Forschung fördert innerhalb des Rahmenprogramms „Forschung für Nachhaltige Entwicklung“ (FONA³) den Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“ (PidU).

Das Statuspapier fasst die Inhalte der Verbundprojekt-übergreifenden Diskussionen und Abstimmungen innerhalb des Querschnittsthemas (QST) „Analytik und Referenzmaterialien“ des Forschungsschwerpunkts zusammen. Die vorliegende Fassung wurde aus dem Diskussionspapier ([Link Dokument Stand Oktober 2018](#)) entwickelt. Dieser kontinuierliche Entwicklungs- oder Erarbeitungsprozess wurde durch eine Reihe von Veranstaltungen organisatorisch untermauert:

- 1. Workshop (21. März 2018, Karlsruhe)
- 2. Workshop (4. Juli 2018, Augsburg)
- Statuskonferenz (9.-10. April 2019, Berlin)
- 3. Workshop (27. November 2019, Berlin).

Folgende Verbundprojekte haben sich aktiv bei den Veranstaltungen eingebracht: EmiStop, ENSURE, MicBin, MicroCatch_Balt, MikroPlaTaS, PLASTRAT, PLAWES, RAU, REPLAWA, RUSEKU, SubµTrack und TextileMission, sowie Vorläuferprojekte (MiWa, BASEMAN). Die einzelnen Textbeiträge im vorliegenden Statuspapier wurden durch ein Kommentierungsverfahren innerhalb des QST „Analytik und Referenzmaterialien“ abgestimmt.

Motivation dieses Statuspapiers ist es, die im Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“ verwendeten physikochemischen Untersuchungsverfahren zur Analytik von Mikroplastik (MP) zusammenzuführen. Dadurch sollen möglichst validierte Methoden und vergleichbare Ergebnisse in den verschiedenen Projekten für die jeweils spezifische Fragestellung erreicht werden – insbesondere für zukünftige Projekte. Am Ende soll ein möglichst einheitlicher Methodenpool für die relevanten Fragestellungen in Wissenschaft, Wirtschaft und Verwaltung zur Verfügung stehen.

Die vorliegenden Verfahrensempfehlungen beruhen auf dem aktuellen Wissensstand zur Analytik von MP und richtet sich an Akteure in der Wissenschaft als auch Anwender in der Praxis.

Es werden keine Verfahrensempfehlungen zu Untersuchungen von Wirkungen von MP auf Umweltmedien, Pflanzen oder Tiere gegeben (Siehe QST „Ökotoxikologie“). Es stellt nicht einzelne Ergebnisse oder Daten dar, die im Rahmen des Forschungsschwerpunktes entstanden sind.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Zielstellung

Für die Beantwortung der jeweiligen Fragestellungen und Ziele sind unterschiedliche Methoden notwendig. Dies umfasst nicht nur die Detektionsverfahren, sondern auch die mit ihnen im Zusammenhang stehenden Probenahme- und Probenaufbereitungsverfahren, bis hin zur statistischen Auswertung der Ergebnisse. Am Ende steht eine Übersicht von Stärken und Grenzen verschiedener Verfahren in Abhängigkeit von der zu bearbeitenden Fragestellung. Eine wesentliche Zielstellung ist dabei die sichere und nachvollziehbare Untersuchung der Transportpfade und Eintragswege von MP in verschiedene Umweltmedien wie Wasser und Böden unter Anwendung der jeweils adäquaten Mess- und Untersuchungsverfahren.

Eine schematische Darstellung der Zusammenhänge der MP- Analytik ist in Abbildung 1 dargestellt. Die MP- Analytik setzt sich aus drei Teilschritten zusammen, die komplex in der Handhabung und dem analytischen Ergebnis sind: Probenahme, Probenaufbereitung und Detektion.

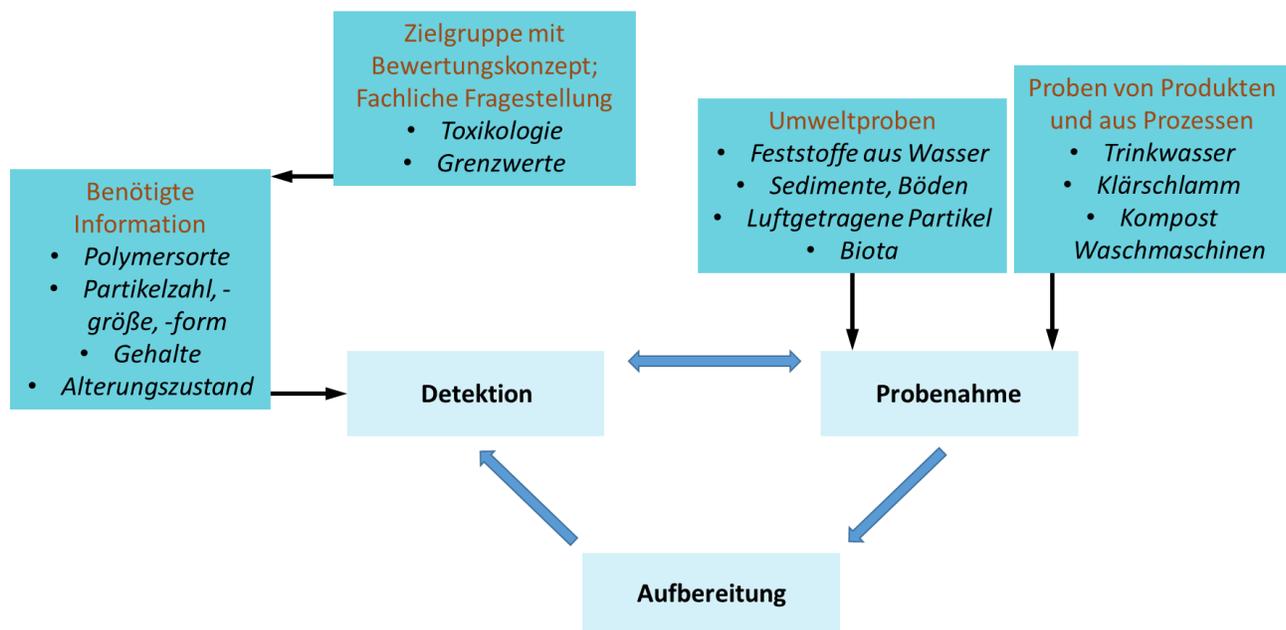


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Zusammenhänge bei der MP- Detektion

In der Regel liegt für das Ziel einer Messung oder eines Messprogrammes eine klare Fragestellung bzw. ein Fach- oder Bewertungskonzept zu Grunde, welches auf

notwendigen Beurteilungsparametern beruht, z. B. Einordnung in einen ökologischen Gesamtkontext, Grenzwerte für Überwachung.

Basierend auf der spezifischen Fragestellung erfolgt die Auswahl eines geeigneten Detektionsverfahrens, welches verschiedene MP- Information generiert: Polymerart, Gehalte, Anzahl, Form, Größe, Degradationszustand.

Der zu beprobende Umweltbereich z. B. Wasser, Boden / Sediment aber auch der zu beprobende Produktbereich, welcher Kompost, Klärschlamm, aber auch Trinkwasser umfasst, bestimmt das Probenahmeverfahren. Dieses muss gewährleisten, dass ein repräsentativer Anteil des Mediums bei gleichzeitig ausreichendem Analytgehalt für das gewählte Detektionsverfahren beprobt wird.

Die Probenaufbereitung richtet sich nach der zu untersuchenden Umweltmatrix (z. B. Qualität der natürlichen Begleitorganik, Anteile von anorganischen Stoffen), der zu untersuchenden Probenmenge, sowie der gewählten Detektionsmethode. Folglich sind differenzierte Vorgehensweisen je nach Umweltprobe und Detektionsverfahren notwendig.

Zu Beginn jeder MP- Analytik sollten deshalb folgende Fragen beantwortet werden:

- Welches Ziel soll mit der Messung erreicht werden?
- Welche Art der Ergebnisse soll mit den Messungen erzielt werden?
- Welche Umweltmedien / welche Produkte sollen beprobt werden?

2.2 Definitionen¹

Die Begrifflichkeiten Plastik bzw. Makroplastik und Mikroplastik adaptieren den englischen Begriff „plastics“ und sind umgangssprachliche Begriffe für Kunststoff oder Mikrokunststoff. Mit dem Begriff Kunststoff werden definitionsgemäß nur die thermoplastischen Kunststoffe u.a. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid (PA), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyvinylchlorid (PVC) und duroplastischen Kunststoffe u. a. Epoxidharze (EP), Polyurethanharze (PUR) und Polyesterharze (UP) gefasst. Aus synthetischen

¹ Begriffe und Definitionen zu Kunststoffen in der Umwelt, QST „Begriffe und Definitionen“.

Polymeren aufgebaute Elastomere z. B. Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) sowie auf überwiegend synthetischen Polymeren basierende Produkte (z. B. textile Fasern, Lacke, Reifen) werden in den derzeitigen Forschungsaktivitäten ebenfalls berücksichtigt. Auch aus diesen Materialien und Produkten können Mikropartikel entstehen, die als synthetische Polymere identifiziert werden. Zur Vereinfachung werden im vorliegenden Dokument alle oben aufgeführten Materialien umgangssprachlich mit dem Begriff „Plastik / Mikroplastik / Makroplastik“ zusammengefasst.

Die Einordnung von verarbeiteten, natürlichen Polymeren (z. B. Viskosefasern, Cellulosehydrat) oder chemisch modifizierten, natürlichen Polymeren (z. B. Celluloseacetat, vulkanisierter Naturkautschuk) ist bisher offen, da sie als MP- Partikel bisher kaum von natürlich auftretenden Polymeren unterschieden werden können.

2.3 Klassifizierung

Es wird eine Klassierung von MP- Analysen in Größenklassen gemäß Tabelle 1 empfohlen. Hierdurch wird die methodische Anwendbarkeit von Verfahren (u. a. Umsetzbarkeit der Filtration, Detektionsgrenzen in der Analytik) verbessert und eine Einordnung der Partikelmengen und Gehalte bei Wirkungsanalysen (z. B. für die Umweltbewertung) erreicht.

Tabelle 1: Partikelgrößenklassierung (*Unter der Annahme kugelförmiger Partikel einer Dichte von 1 g/cm³)

Bezeichnung	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 in Größenklasse / µm	3.000	750	300	75	30	7,5	3
Masse eines individuellen Partikels* / mg	14,13	0,221	0,014	2,2E-04	1,4E-05	2,2E-07	1,4E-08
Anzahl der Partikel in 14,13 mg (Ø = 3 mm Partikel)	1	64	1.000	6,4E+04	1,0E+06	6,4E+07	1,0E+09

Die Klassierung orientiert sich an einem numerischen Modell und der „historischen Definition“ mit den Zahlen 1 und 5 mm. Es werden folgende Größenklassen vorgeschlagen: 5.000 – 1.000 µm, <1.000 – 500 µm, <500 – 100 µm, <100 – 50 µm, <50 – 10 µm, <10 – 5 µm, <5 – 1 µm. Die maximale Dimension eines Partikels oder Folienfragments bzw. die Länge eines faserartigen Gebildes definiert die Einteilung in die Größenklasse. Die Analyse von Plastikpartikel < 1 µm („Nanoplastik“) wird im vorliegenden Dokument nicht berücksichtigt.

Die Tabelle stellt auch exemplarisch dar, in welcher Abhängigkeit von der Größenklasse die Masse eines kugelförmigen, individuellen Partikels (mit Dichte 1 g/cm³) abnimmt bzw. die Anzahl an Partikeln bei einer definierten Masse (z. B. 14,13 mg) zunimmt.

Diese Einteilung wurde spezifisch für Mikroplastik entwickelt und weicht deshalb von anderen Klassifikationssystemen ab. Die Partikelgrößen und die Partikelgrößenverteilung hat Einfluss auf die Stoffeigenschaften des oder der Feststoffe. In den unterschiedlichen fachtechnischen und wissenschaftlichen Bereichen (u.a. Wasser, Boden, Luft, Bauwesen, Geologie) wurden deshalb auch verschiedene Klassifikationssysteme mit unterschiedlichen Grenzgrößen für die Feststoffcharakterisierung entwickelt². Ein universelles Partikelklassifikationssystem existiert daher nicht.

2.4 Ergebnisdarstellung

Eine einheitliche Darstellung der Ergebnisse ist angestrebt (Ausnahme Biota, siehe hierzu 6.5). Darum sollen zukünftig immer folgende Angaben gemacht werden:

- i. MP- Anzahl (evtl. Polymersorte) pro Volumen bei beprobten Gewässern / Flüssigkeiten / Luftmenge (**Anzahl / l**) oder pro gesamte Trockenmasse bei

² Im Bereich der Bodenwissenschaft erfolgt in Deutschland die Einteilung der Bodenarten auf Basis der Korngrößenzusammensetzung der mineralischen Bodensubstanz nach der vorherrschenden Kornfraktion in die Hauptbodenarten Tone, Schluffe, Sande und Lehme. Die Grenzgrößen orientieren sich an den Zahlen 63 µm und 2 mm. Auch in der Oberflächengewässerverordnung wird der Wert 63 µm zur spezifischen Charakterisierung von Feststoffen in Bezug auf Schwermetalle verwendet.

beprobten Feststoffen (**Anzahl / kg**) inklusive der Angabe des untersuchten Partikelgrößenbereiches.

- ii. MP- Masse (evtl. Polymersorte) pro Volumen bei beprobten Gewässern / Flüssigkeiten / Luftmenge (**µg / l**) oder pro gesamte Trockenmassen bei beprobten Feststoffen (**mg / kg**) inklusive der Angabe des untersuchten Partikelgrößenbereiches.

Es ist immer eine genaue Darstellung und nachvollziehbare Dokumentation der Menge des beprobten Umweltaliquoten, der aufbereiteten Laborprobe und der untersuchten Probe anzugeben. Details dazu sind den einzelnen Kapiteln zur Detektion, Probenahme und Aufbereitung zu entnehmen.

Es ist zu beachten, dass die Umrechnung zwischen Partikelmassen und Partikelzahlen aufgrund erforderlicher Annahmen (z.B. sphärische Partikelform) sehr fehlerbehaftet ist und in Tabelle 1 nur für Anschauungszwecke durchgeführt wurde. Von einer Umrechnung zwischen Partikelzahlen und Massen wird grundsätzlich abgeraten.

2.5 Qualitätskontrolle

Während der gesamten Untersuchung (Probenahme, Aufbereitung, Detektion) ist auf maximale „kunststofffreie“ Arbeitsbedingungen zu achten. Dazu zählen die Vermeidung von Probenahme- und Laborgerätschaften aus Kunststoff und die Verwendung von Alternativen aus Metall, Glas oder Silikon. Ausnahme bildet der Einsatz von Kunststoffen, die nicht detektiert oder bewertet werden sollen.

Der Umgang mit Proben im Labor sollte immer in Reinraumwerkbänken (*Laminar Flow Benches*) erfolgen, insbesondere aber während der Probenaufbereitung, um zum Beispiel die Kontamination über Luft zu vermeiden. Zur Vermeidung von Kontaminationen während der Detektion ist der Einsatz von Luftreinigern/-filtern zu empfehlen, sollten die Detektionsverfahren nicht innerhalb von Reinraumwerkbänken betrieben werden können. Sollte dies nicht möglich sein, ist die Dokumentation von Blindwerten der Raumluft z. B. über den Messzeitraum empfehlenswert.

Die Bestimmung und Dokumentation von Kontrolluntersuchungen muss unter Berücksichtigung aller Analyseschritte und unter vergleichbaren Bedingungen (gleiche Schritte, gleiche Dauer, gleiches Volumen) für alle Proben durchgeführt und dokumentiert werden (auch bei kunststofffreier bzw. kunststoffarmer Arbeitsatmosphäre, -umgebung).

Die Dokumentation und Ermittlung von Blindwerten („Nullproben“), bzw. Prozessblindwerten für die angewendeten Aufbereitungs- und Detektionsverfahren ist zwingend notwendig, da Kontaminationen während der Probenahme, Probenaufbereitung und Detektion (Kontamination durch Luftübertragung) kritische Punkte sind. Hierfür werden in den Kapiteln zur Detektion spezifische Empfehlungen gegeben.

Eine Bestimmung und Dokumentation von Wiederfindungsraten mittels definierter Referenzmaterialien (Partikelanzahl und / oder Masse für MP von unterschiedlichen Polymersorten / Dichten, Partikelgrößen und Formen) ist für alle Verfahren darzustellen. Hierfür werden in dem Kapitel zu Referenzmaterialien gesondert Empfehlungen gegeben.

Ebenso ist die Untersuchung der Partikelstabilität verschiedener Polymere unter den Bedingungen der dargestellten Probenahme (u. a. Druckfiltration), Probenaufbereitung (u. a. chemische Aufbereitung, Ultraschall) und Detektionsbedingungen mit geeigneten Referenzmaterialien zu dokumentieren. Abhängig von Polymersorte, Partikelgröße und insbesondere dem Alterungszustand kann es zur Degradation von kleineren Partikeln (Oberflächenoxidation) und/oder Fragmentierung von versprödeten, größeren Partikeln kommen.

3. Identifikation von Untersuchungsziel und Fragestellung

Die Festlegung auf ein Detektionsverfahren richtet sich konkret nach den Zielen und den Fragestellungen eines Vorhabens oder einer bestehenden Anforderung. Aktuell werden in der Detektion von MP zwei Hauptwege verfolgt. Zum einen findet eine MP-Gehaltsbestimmung der unterschiedlichen Polymere statt, zum anderen werden Partikelzahlen und -größen polymerspezifisch ermittelt. Die individuelle Charakterisierung von spezifischen Eigenschaften isolierter Partikel ist eher selten, da sie sehr aufwendig ist.

Die Detektion von sehr kleinen MP- Partikeln (unter 5 µm) ist vergleichsweise aufwendig, ist aber aus human- und ökotoxikologischen Fragestellungen von besonderem Interesse. Kleinere Partikel können vermutlich relevantere Auswirkungen (z. B. Übergänge im zellulären Bereich) haben als größere Partikel. Darüber hinaus können auch die Eigenschaften einzelner Partikel (Oberflächenmorphologie und chemische Struktur) entscheidend für die Analyse von Wirkung sein. Hierzu liegen jedoch noch keine gesicherten Erkenntnisse vor.

Eine Übersicht der Untersuchungsziele und Detektionsverfahren ist in Abbildung 2 dargestellt und wird im Folgenden genauer definiert.

3.1 Gehaltsbestimmung

MP- Gehalte sind aus regulatorischer Sicht eine wichtige Größe, um eine Einschätzung des grundsätzlichen Vorkommens von Polymeren vorzunehmen. Sie sind sinnvoll, wenn es um die regelmäßige, wiederholte Ermittlung von MP im Rahmen der Überwachung und um die Kontrolle der Wirkung von Maßnahmen gegen Kunststoffeinträge geht.

Neben der eindeutigen Zuordnung der Polymersorte ist hierzu vorab zu definieren, für welchen nominellen Partikelgrößenbereich diese Bestimmungen erfolgen sollen. Durch diese Unterteilung in Größenklassen (Tabelle 1) wird eine Zuordnung der MP- Gehalte zu einem spezifischen Partikelgrößenbereich möglich.

Grundsätzlich ist zu berücksichtigen, dass wenige große Partikel viele kleine Partikel massenbilanzmäßig überprägen. Wenige, kleine Partikel tragen nur gering zu der Masse bei.

3.2 Partikelbestimmung

Die Bestimmung der Partikelanzahl, -größe und -form ergibt ein detailliertes Bild des Auftretens von MP in Umweltproben. Die Partikel der verschiedenen Polymere können dabei differenziert nach Partikelform, -anzahl und -größe erfasst werden. Grundsätzlich gilt, dass zahlenmäßig deutlich mehr kleine als große Partikel gefunden werden.

Die Detektion von sehr kleinen Partikeln (< 5 µm bzw. < 10 µm) ist sehr aufwendig und für reale Proben bisher nur begrenzt möglich. In der Regel müssen Proben für die Partikelbestimmung zuvor aufbereitet werden.

3.3 Charakterisierung spezifischer Eigenschaften

Die individuelle Charakterisierung von spezifischen Eigenschaften isolierter Partikel, z. B. der Alterungszustand, die Oberflächenstruktur oder -beschaffenheit und die Analyse von Additiven kann relevant sein für die Bewertung der Wechselwirkungen mit der Umwelt, aber auch von Quellen, Eintragspfaden und des Verbleibs. Solche Analysen können für die Bewertung von toxikologischen Eigenschaften bedeutend sein, sie benötigen jedoch eine vorherige, z. T. sehr aufwendige Isolierung einzelner Partikel.

Überwachung, Monitoring, hohes MP Aufkommen	Detailliertes Bild des Auftretens, geringes MP Aufkommen	Quellen, Verbleib, toxikologische Untersuchungen (Wirkungsuntersuchungen)
Bestimmung MP- Gehalte	Bestimmung MP- Partikelzahlen	Eigenschaften einzelner MP- Partikel
Polymersorte Gehalte	Polymersorte Partikelgröße Partikelform	Polymersorte Additive Partikelgröße Partikelform Oberflächenmorphologie

Anwendbarkeit in der Praxis

Detailliertheit der analytischen Information

Abbildung 2: Identifikation von Untersuchungsziel und -ergebnis

4. Auswahl der Detektionsmethode

Es wird grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Detektionsverfahren unterschieden. Mittels spektroskopischer Methoden werden Merkmale der spezifischen chemischen Struktur von Polymeren erfasst und Referenzspektren zugeordnet. Bei thermoanalytischen Verfahren wird die Probe unter inerten Bedingungen pyrolysiert und spezifische Zersetzungsprodukte der einzelnen Polymere detektiert. Letztlich können bestimmte Kunststoffe auch mit chemischen Verfahren aufgeschlossen werden und spezifische Abbauprodukte von Polymeren oder Elementen in Kunststoffen detektiert und zur Zuordnung genutzt werden. Zu den chemischen Verfahren gehören nicht die Verfahren, die MP als weitestgehend intaktes Polymer lösen und so aus der Matrix extrahieren (siehe Kapitel 6.6).

Spektroskopische Detektionsmethoden ermöglichen die Bestimmung der Polymersorten und Anzahl, Größe/Größenverteilung und Form von MP- Partikeln. Thermoanalytische/chemische Detektionsmethoden bestimmen Polymersorten und MP-Gehalte. Alle beiden genannten Detektionswege sind komplementär zueinander. Die erhaltenen Daten lassen sich zwischen den Ansätzen relativ vergleichen, jedoch mit den aktuellen technischen Möglichkeiten nicht ineinander überführen.

Bei der Messung realer Proben unter Verwendung von rein bildgebenden Verfahren (z. B. Licht-, Elektronenmikroskop) und Partikelzählverfahren (z. B. Lichtstreuung, Laserstreuung, Coulter Counter) besteht eine hohe Gefahr zur Fehlinterpretation, da MP Partikel nicht eindeutig identifiziert werden können gegenüber z.B. natürlich auftretenden Partikeln. Daher sind diese unbedingt mit Vergleichs- und Blindproben durchzuführen.

4.1 Spektroskopische Verfahren

Infrarotspektroskopie

Sebastian Primpke, Gunnar Gerdt³

Eine der gängigsten Methoden, die chemische Struktur auf Basis von kovalenten Bindungen eines bekannten Stoffes / einer Chemikalie zerstörungsfrei zu ermitteln, ist die Infrarotspektroskopie. Bei dieser Methode wird mittlere Infrarot (MIR) Strahlung benutzt, um durch die Absorption der eingestrahlten Energie die kovalenten Bindungen einer chemischen Verbindung zur Schwingung anzuregen. Durch die verschiedenen Anteile von Bindungen in einem Molekül und damit verschiedenen anregbaren Schwingungen ergeben sich daraus spezifische Spektren, die wie ein „Fingerabdruck“ fungieren und über Datenbanken oder mit anderen Datenanalysenmethoden abgeglichen werden können. Die Probe muss frei von Wasser sein, da dessen IR-Spektrum sonst das Spektrum des Analyten überdeckt.

Generell bietet die Detektion mittels IR- (Infrarot) oder FTIR- (Fourier-Transformation Infrarot) Spektroskopie verschiedene Messprinzipien basierend auf Reflexion und / oder Transmission. Bei der Transmissionsmessung wird die Probe komplett von der IR-Strahlung durchdrungen, sodass ein Spektrum des kompletten Partikels entsteht. Jedoch ist diese Art der Messung anfällig für Totalabsorption ab einer gewissen Partikel- bzw. Schichtdicke und Materialien mit einem hohen Rußanteil, wobei entweder spektrale Feinheiten oder das komplette Signal verloren gehen. Bei der Verwendung von Reflexion wird der IR- Strahl auf die Probe geleitet und die reflektierte Strahlung detektiert, was jedoch eine gut reflektierende Probe voraussetzt. Diese Methode wird deshalb auf sehr gut reflektierenden Oberflächen (z. B. Gold-beschichtete Filter) durchgeführt. Mittels abgeschwächter Totalreflexion (*attenuated total reflection*, ATR), bei der ein Kristall auf die Partikel gepresst und das Spektrum an der Grenzfläche zwischen Kristall und Probe gemessen wird, lässt sich insbesondere die Oberflächenstruktur des Partikels erfassen.

³ S. Primpke, R.K. Cross, S.M. Mintenig, M. Simon, A. Vianello, G. Gerdt, J Vollertsen, 2020, Journal of Applied Spectroscopy, 3702820917760.

S. Primpke, S.H. Christiansen, W. Cowger, H. De Frond, A. Deshpande, M Fischer, E. Holland, M. Meyns, B.A. O'Donnell, B.E. Oßmann, M. Pittroff, G. Sarau, B. Scholz-Böttcher, K. Wiggin, 2020, Applied Spectroscopy 2020, Vol. 74(9) 1012–1047

Aufgrund dieser Vielzahl von Messmöglichkeiten wird die Infrarot-Spektroskopie häufig für die Detektion von MP angewendet. Sehr üblich ist ATR-FTIR Spektrometrie für größere Partikel (ca. > 500 μm). Kleinere Partikel (ca. <500 μm) können auf einem Filter / Fenster fixiert mit einem μ -ATR Objektiv untersucht werden, das manuell oder automatisch in Kontakt mit den zu untersuchenden Partikeln gebracht wird. Dies birgt jedoch die Gefahr, dass einzelne Partikel am Kristall des ATR-Objektivs anhaften und so verschleppt werden oder harte Partikel den Kristall beschädigen.

Messungen in Reflektion und Transmission werden mit einem (konfokalen) FTIR Mikroskops (μ -FTIR) Mikroskop größtenteils für die Detektion von Partikeln <500 μm verwendet. Durch den Einsatz von sogenannten *focal plane array* (FPA) Detektoren lässt sich der Messdurchsatz deutlich erhöhen, da diese in Abhängigkeit der Detektorgröße und Hersteller beispielsweise Flächen von circa 0,7 mm \times 0,7 mm in einer Messung (circa 1 min, bis zu 16.384 Spektren) analysieren können.

Bei der Verwendung von IR Mikroskopen können die Partikel vor der Detektion ausgewählt werden. Das Markieren der Partikel wird dabei entweder von dem/der Anwender*in oder einem Bildanalysealgorithmus durchgeführt. Dabei sollten die Partikel möglich isoliert vorliegen, um eine eindeutige Identifikation zu ermöglichen. Andererseits kann eine sogenannte chemische Kartierung durchgeführt werden, bei der die spektrale Information der untersuchten Fläche orts aufgelöst beispielsweise auf Rasterbasis dargestellt wird. Die Auflösung variiert in Abhängigkeit der verwendeten Optik und Detektorgröße. Diese bildgebende Messung hat den Vorteil, dass große Filterflächen in kurzer Zeit analysiert werden können (z.B. 14.8 mm \times 14.8 mm ~ 4 Stunden Messzeit). Durch die Verwendung von IR transparenten Filtermaterialien lassen sich die Partikel schnell für die Messung vorbereiten, z. B. durch Filtration auf ein geeignetes Substrat. Am häufigsten wird Aluminiumoxid als Filtersubstrat verwendet, trotz des eingeschränkten Messbereichs (3600-1250 cm^{-1}), da dieses vergleichsweise günstig ist. Alternativen sind Filtermembranen aus Silizium oder Metall beschichtete Polycarbonatfilter.

Eine neue Möglichkeit ist die Verwendung von Laser-basierten IR- Systemen, die einen speziellen Laser benutzen (μ -IR). Diese haben den Vorteil einer deutlich höheren Strahlungsleistung im Vergleich zu üblichen - IR- Quellen. Dabei wird jede Wellenzahl einzeln durchgestimmt und somit ein Spektrum erhalten, was zwar deutlich weniger rechenintensiv ist als die Fourier - Transformation, jedoch zeitaufwendiger in der Messung. Durch die hohe Leistung entfällt die Notwendigkeit den Detektor mit flüssigem

Stickstoff zu kühlen. In Kombination mit FPA--Detektoren lassen sich dabei kurze Messzeiten für große Flächen (z. B. 12 mm x 12 mm ~ 36 Minuten Messzeit) bei einer Pixelauflösung von 4.2 µm erhalten.

Bei allen bildgebenden Messverfahren fallen große Datenmengen an, für die es aktuell verschiedene Softwaretools zur Auswertung gibt. Diese nutzen bekannte Softwaretools wie z. B. R, Python oder Matlab oder kommerzielle Lösungen und verschiedene Algorithmen/Ansätze zur Spektrenzuordnung. Eine frei verfügbare Variante, die sowohl große Datenmengen als auch Einzelspektren analysieren kann, ist die Software siMPle (www.simple-plastics.eu).

Das Detektionslimit für die µ-IR Spektroskopie hängt vom verwendeten Instrument, den Messparametern und der Optik ab, aber in der Regel können Partikel bis hin zu einer Größe von 10 µm identifiziert und quantifiziert werden.

Um diese Methode effektiv für Partikel kleiner <500 µm anzuwenden, ist meist eine chemische oder enzymatische Probenaufbereitung notwendig, um die (an)organischen Matrixpartikel zu entfernen und die Zahl der potenziellen Partikel zu reduzieren. Jedoch reichen diese Maßnahmen nicht immer aus, sodass eine Teilanalyse durchgeführt wird. In einem solchen Fall sollten mindestens 50 Partikel (>500 µm) bzw. 50% der Filterfläche (<500 µm) untersucht werden, um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten.

Für zuverlässige IR Ergebnisse müssen Blindwerte bestimmt werden.

Prozessblindwerte decken idealerweise die Kontaminationen aus der Probenahme, Aufbereitung sowie Detektion ab. Diese ermitteln sowohl interne als auch durch Probenahme und Aufbereitung bedingte MP- Kontaminationen und helfen Kontaminationsquellen zu finden und zu beseitigen. Die Anzahl von Prozessblindproben ist mit der Probenanzahl gekoppelt und so sollte pro fünf Proben mindestens ein Prozessblindwert bestimmt werden.

Laborblindwerte werden notwendig, wenn z. B. Aufbereitung und Detektion in getrennten Laboren stattfinden. Diese ermitteln intern bedingte MP- Kontaminationen und helfen Kontaminationsquellen zu finden und zu beseitigen. Basierend auf den Laborblindwerten kann die Nachweisgrenze (*limit of detection*, LOD) für das Labor ermittelt werden. Für die LOD- Bestimmung sind mindestens 3 (optimal 10) Laborblindwerte empfehlenswert.

Nahinfrarotspektroskopie

Mathias Bochow⁴

Das nahe Infrarot (NIR) ist der dem MIR benachbarte, spektrale Bereich des elektromagnetischen Spektrums, in dem sich die sogenannten Obertöne und Kombinationsbanden der im MIR liegenden (fundamentalen) Absorptionsbanden befinden. Wie bei der Schwingungsspektroskopie im MIR werden Moleküle durch elektromagnetische Strahlung zum Schwingen angeregt. Die dadurch von den Molekülen absorbierte Energie fehlt in den Reflexions- wie auch in den Transmissionsspektren. Da die Spektralbereiche, in denen diese Anregung passiert, molekulspezifisch sind (spektraler Fingerabdruck), können anhand der Lage, Form und Intensität der im Spektrum vorhandenen Absorptionsbanden Stoffidentifizierungen und -Quantifizierungen vorgenommen werden. Hierzu werden in der Regel automatisierte statistische Methoden aus dem Bereich der Chemometrie eingesetzt und ein Vergleich mit Referenzspektren aus spektralen Datenbanken vorgenommen.

Das gängige Messprinzip sind Reflexionsmessungen. NIR- Spektrometer gibt es als Punktspektrometer und bildgebende Spektrometer. So kann mit einem Punktspektrometer analog zur ATR- Messung im MIR eine Kontaktmessung z. B. an einem Partikel vorgenommen werden. Da der Messkopf allerdings aus einer optischen Linse besteht, wodurch die Lage des Messflecks nicht ganz genau bestimmt werden kann, eignet sich dieses Messprinzip nur für Makroplastik (Partikel > 1 mm). Außerdem kann eine größere Fläche integriert gemessen werden, indem der Messabstand vergrößert wird. Dabei wird ein einziges Spektrum für die gemessene Fläche erhalten. Anhand des gemessenen Spektrums kann mittels statistischer Methoden der Bedeckungsgrad des Messflecks mit dem Zielmaterial (Polymer) oder auch der Gehalt des Zielmaterials in der Matrix in Massenprozent ermittelt werden. Hierfür ist vorab eine Kalibration durch Referenzproben mit bekannten Bedeckungsgraden bzw. Mischungsverhältnissen aus dem/n Polymer(en) und der zu untersuchenden Matrix notwendig. Da es neben Laborgeräten auch transportable, feldtaugliche NIR-

⁴ L.K. Schmidt, M. Bochow, H.K. Imhof, S.E. Oswald, Environ. Pollut. 2018, 239, 579–589.

A. Paul, L. Wander, R. Becker, C. Goedecke, U. Braun, Environ Sci Pollut Res 2019, 26, 7364–7374.

T. Kuester, S. Zhou, K. Segl, M. Bochow, Frontiers in Environmental Science, 2020, submitted.

Spektrometer gibt, kann eine solche Quantifizierung auch *in situ* durchgeführt werden („IR- Pistolen“). Zudem können NIR-Spektrometer auch mittels einer Messsonde in eine Probe (Boden) eingeführt werden.

Erfahrungen zeigen, dass die Detektionsuntergrenze für Polymere in der Praxis bei etwa 1 m% an Polymeren in Bodenproben liegt oder bei einem Bedeckungsgrad des Messflecks ab 5 f%; dies ist allerdings stark abhängig von der umgebenden Matrix und dem Untergrund sowie der Transparenz des Polymers.

Bildgebende Spektrometer lösen die zu messende Fläche analog zur FPA basierten FTIR Spektroskopie in zahlreiche Einzelmessungen auf. Es wird ein Bild der Probe generiert, bei dem für jedes Pixel eine eigene spektrale Messung hinterlegt ist. Die Pixelgrößen liegen abhängig von der verwendeten optischen Linse im Bereich von 50 µm oder größer und entsprechen in etwa dem Durchmesser des kleinsten, detektierbaren MP- Partikels. Die Analyse mit Methoden aus dem Bereich der Bildverarbeitung ermöglicht hierbei eine automatische Zählung und Größenberechnung der identifizierten MP- Partikel.

Während die NIR-Spektroskopie seit Jahrzehnten als Standardmethode im Bereich der Online-Qualitätssicherung in der Nahrungsmittelherstellung oder zur Online-Sortierung von Kunststoffverpackungen im Recycling eingesetzt wird, gibt es erst seit kurzem erste experimentelle Verfahren zur MP- Analyse in Wasser- oder Bodenproben. Aufgrund der im Vergleich sehr hohen Messgeschwindigkeit (10 min für einen Filter mit 47 mm Durchmesser) und relativen Unempfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen wie Biofilmen ermöglicht die NIR-Spektroskopie einen sehr hohen Probendurchsatz. In jedem Fall muss die Probe vor der Messung auf Glasfaserfilter ohne organischen Binder filtriert werden und in einem Trockenschrank bei max. 50 Grad getrocknet werden.

Für NIR Messungen sind bisher keine Informationen über die Bestimmung von Prozess- und Laborblindwerten verfügbar.

Raman- Spektroskopie

Natalia P. Ivleva, Dieter Fischer, Nicole Zumbülte⁵

Die Raman- Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie analytische Methode, welche auf dem Effekt der inelastischen Lichtstreuung an Molekülen basiert. Die Raman- Spektroskopie liefert „Fingerabdruck“ Spektren und es können nicht nur Polymere (Polymerart), sondern auch Additive (z. B. Pigmente, Oxide) sowie anorganische und organische Inhaltsstoffe identifiziert werden. Die Kopplung von Raman- Spektroskopie mit konfokaler optischer Mikroskopie (Raman- Mikrospektroskopie, μ -Raman- Spektroskopie) und dem Einsatz eines Lasers im sichtbaren Bereich ermöglicht eine räumliche Auflösung bis 1 μm und sogar darunter (bis ca. 300 nm). μ -Raman- Spektroskopie ist unempfindlich gegenüber Wasser. Dies ermöglicht zusätzlich die Untersuchungen von MP in wässrigen und (mikro)biologischen Proben.

Ein wesentlicher Nachteil der Raman- Spektroskopie bei der Detektion von MP in Umweltproben ist eine Interferenz durch Fluoreszenz, welche von (mikro)biologischen, organischen (wie Huminsäuren) und anorganischen Verbindungen (wie Tonmineralen) in der Matrix hervorgerufen werden kann. Daher ist zu empfehlen, die MP- Proben vor der Raman- Detektion einem Probenaufbereitungsschritt zu unterziehen. Weiterhin ist die Wahl geeigneter Messparameter (Laserwellenlänge und -leistung, *Photobleaching* und Aufnahmezeit, sowie Vergrößerung des Objektivs und konfokaler Modus) wichtig, um Störungen durch starke Fluoreszenz zu minimieren bzw. zu vermeiden. Zusätzlich führt die Entfernung der (an)organischen Begleitmatrix aus komplexen (Umwelt)Proben zur deutlichen Anreicherung der MP- Partikel.

Trotz Aufbereitung sind in Umweltproben noch (sehr) viele natürliche Partikel zu erwarten. Eine fraktionierte Filtration der Partikel in verschiedene Größenklassen vor der

⁵ P. M. Anger, E. von der Esch, T. Baumann, M. Elsner, R. Niessner & N. P. Ivleva, 2018, Trends in Analytical Chemistry 109 214-226.

J. Brandt, L. Bittrich, F. Fischer, E. Kanaki, A. Tagg, R. Lenz, M. Labrenz, E. Brandes, D. Fischer, K.-J. Eichhorn. 2020, Applied Spectroscopy 74(9) 1185-1197.

Y. K. Müller, T. Wernicke, M. Pittroff, C. S. Witzig, F. R. Storck, J. Klinger, N. Zumbülte, 2020, Analytical & Bioanalytical Chemistry 412 555-560.

C. Schwaferts, V. Sogne, R. Welz, F. Meier, T. Klein, R. Niessner, M. Elsner & N. P. Ivleva, Analytical Chemistry 2020 92(8) 5813-5820.

Messung ist hilfreich. Da eine sehr hohe Anzahl von Partikeln analysiert wird, ist eine Automatisierung der μ -Raman-Spektroskopie nötig. Aktuell können einige kommerzielle, sowie Open Source Programme (<https://gitlab.ipfdd.de/GEPARD/gepard> und *TUM-ParticleTyper* (doi.org/10.1371/journal.pone.02347)) dafür eingesetzt werden.

Mit statistischen Verfahren kann eine Mindestzahl von Partikeln ermittelt werden, welche auf einem Filter zufällig ausgewählt und chemisch identifiziert werden müssen. Für eine statistische Sicherheit der Messungen sollten aber mindestens 20 f% der Filterfläche gemessen werden, da prozessbedingt eine inhomogene Verteilung der MP-Partikel vorliegen kann. Praktisch realisierbar für den ganzen Filter (z. B. 10 mm oder 25 mm Durchmesser) ist die Detektion von Partikeln $> 5 \mu\text{m}$ bzw. $>10 \mu\text{m}$. Mit der μ -Raman-Spektroskopie können MP-Partikel bis $1 \mu\text{m}$ untersucht werden. Damit kann jedoch nur ein (sehr) kleiner Teil des Filters (wenige f%) gemessen werden. Ist die Probe inhomogen, kann es bei der Extrapolation der Ergebnisse auf die gesamte Filterfläche zu größeren Fehlern kommen. Daher ist auf eine homogene Partikelverteilung auf dem Filter zu achten.

Für eine Analyse von Plastikpartikeln im submikro-Bereich hat eine Kombination von Feld-Fluss-Fraktionierung und μ -Raman-Spektroskopie ein deutliches Potenzial gezeigt. Bei der Verwendung von Modelproben war es bereits möglich eine chemische Identifizierung von unterschiedlichen Submikropartikel-Fractionen (inkl. Plastikpartikel sowie anorganische Partikel bis zu 200 nm) zu realisieren.

Besonders für eine automatisierte μ -Raman-Spektroskopie Detektion haben sich neben Silizium- und Teflonfiltern, auch Gold-beschichtete Polycarbonat Filtern als gut geeignet erwiesen.

Um eine zuverlässige μ -Raman-Detektion zu realisieren, müssen Blindwerte bestimmt werden. Laborblindwerte werden notwendig, wenn z. B. Probenaufbereitung und MP-Detektion in getrennten Laboren stattfinden. Es sind mindestens 3 (optimal 10) Laborblindwerte empfehlenswert. Die Laborblindwerte (inkl. Kontaminationen von Reinstwasseranlagen, Filtrationsanlage, Partikel- & Faser-Eintrag bei Filtration und Identifizierung & Quantifizierung) stellen interne MP-Kontaminationen fest und helfen die Kontaminationsquellen zu finden bzw. zu beseitigen. Darüber hinaus sollte mindestens 1 Prozessblindwert pro einer zeitbegrenzten Messreihe ermittelt werden, um die Kontaminationen während der Probenahme, Probenaufbereitung und Detektion zu berücksichtigen.

4.2 Thermoanalytische Verfahren

Pyrolytische Verfahren

Barbara Scholz-Böttcher, Georg Dierkes, Ulrike Braun⁶

Unter hohen Temperaturen zersetzen sich Kunststoffe in Sauerstofffreier Umgebung zu charakteristischen Bruchstücken, bzw. Zersetzungsprodukten. Eine Analyse dieser gebildeten, flüchtigen Pyrolyseprodukte ermöglicht Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Kunststoffs. Zur Erhöhung der analytischen Aussagefähigkeit werden Pyrolysesysteme i. d. R. mit einem Gaschromatographen, idealerweise mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS-System) verbunden. Gerätetechnisch wird im Wesentlichen zwischen zwei verschiedenen Arten der Kopplung zwischen Pyrolyseeinheit und Gaschromatographen unterschieden.

Die Online Pyrolyse (Py) mittels Filament, Mikroofen der Curie-Punkt Verfahren ist üblicherweise direkt mit dem Injektionssystem des Gaschromatographen verbunden. Die Probe wird in einem geeigneten Probengefäß (Target) unter Inertgas (z. B. Helium) über einen Temperaturgradienten oder bei konstanter Temperatur (für Kunststoffe z. B. 500 – 700 °C) pyrolysiert. Die hierbei entstehenden, flüchtigen Pyrolyseprodukte werden im Heliumstrom direkt in das GC/MS-System überführt, chromatographisch aufgetrennt und detektiert.

Bei der Thermoextraktion Desorption (TED) wird die Probe unter Inertgas während eines kontrollierten Aufheizprozesses in einer Thermowaage bis ca. 600 °C zersetzt. Die Thermowaage ist über ein Thermoextraktion-Desorptionsmodul mit dem GC/MS-System verbunden. Die thermisch freigesetzten flüchtigen Pyrolyseprodukte, ggf. eines bestimmten Temperaturbereichs, werden auf einer Festphase sorbiert, anschließend im Heliumstrom thermodesorbiert und mit Hilfe der GC/MS identifiziert.

Die gaschromatographische Auftrennung und Detektion der entstandenen Pyrolyseprodukte im massenselektiven Detektor lassen die Identifikation einzelner MP-Partikel, die simultane Detektion von Einzelpolymeren in Kunststoffgemischen bzw. in

⁶ M. Fischer, B. M. Scholz-Bottcher, *Analytical Methods* 2019, 11, 2489-2497.

G. Dierkes, T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi, T. Ternes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2019, 411, 6959-6968.

E. Duemichen, P. Eisentraut, M. Celina, U. Braun, *Journal of Chromatography A* 2019, 1592, 133-142.

natürlichen Umweltproben zu. Bei isolierten Partikeln kommt das Gaschromatogramm (Pyrogramm) einem „Fingerabdruck“ für den jeweiligen Kunststoff gleich. Über einen Abgleich mit Referenzpyrogrammen aus eigenen Datenbanken oder Literatursammlungen lassen sich Kunststoffe zweifelsfrei identifizieren. Die Pyrogramme von Kunststoffen enthalten je nach thermischem Fragmentierungsverhalten sehr viele (z. B. PE, PP, PET), wenige (z. B. PS) oder nur einzelne (z. B. PMMA) markante Pyrolyseprodukte. Für diese Pyrolyseprodukte lassen sich aus dem bei der GC/MS-Analyse aufgezeichneten Pyrogramm die zugehörigen Ionenchromatogramme extrahieren. Positive Signale zu den entsprechenden Retentionszeiten erlauben die Identifizierung der zugehörigen Polymere aus den komplexeren Gemischen.

Thermoanalytische Verfahren können auch relevanten Komponenten von Reifenabrieb (u.a. SBR/BR) qualitativ und quantitativ erfassen. Die Analyse von SBR/BR kann in Anlehnung an ISO/TS 21396:2017-12 (Gummi - Bestimmung der Massenkonzentration von Reifen- und Straßenverschleißpartikeln (TRWP) in Boden und Sedimenten - Pyrolyse-GC/MS-Verfahren) erfolgen (siehe hierzu auch Kapitel 4.3.)

Wird die Pyrolyse unter exakt reproduzierbaren Rahmenbedingungen durchgeführt, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Fläche unter den Signalen der Indikatorionen im Ionenchromatogramm und der Masse des im Probengefäß vorliegenden Polymers. Dieser ist in einem systemabhängigen Konzentrationsbereich linear. Durch Integration der jeweiligen Signale kann die Masse der Polymere damit reproduzierbar bestimmt werden. Dies setzt eine externe Kalibrierung der jeweiligen Polymere voraus. Hierbei kann die Datenqualität durch Zugabe eines internen Standards (z.B. deuteriertes PS) verbessert werden.

Je nach Gehalt an MP und dem Anteil von (an)organischer Begleitmatrix ist eine Quantifizierung aus komplexen Umweltproben direkt oder nach entsprechender Probenvorbereitung möglich. Insbesondere die organische Begleitmatrix kann zu Pyrolyseprodukten führen, die mit den Indikatorionen interferieren und außerdem zur raschen Verschmutzung des Systems führen. Der Anteil an anorganischer Begleitmatrix reduziert die zur Messung einsetzbare Probemenge, da die bei diesen thermoanalytischen Methoden genutzten analysierbaren Probevolumina verfahrensabhängig auf wenige µg bis mg begrenzt sind. Im Gegensatz zur organischen Begleitmatrix ist die Auswirkung der natürlichen anorganischen Begleitmatrix auf die Zusammensetzung und Ausbeute der Pyrolyseprodukte von vernachlässigbarer Bedeutung.

Auch die thermischen Verfahren erfordern zwingend die parallele Bearbeitung von 1-2 Prozessblindwerten pro Aufarbeitungsserie, um eine bearbeitungsbedingte Sekundärkontamination oder Verschleppungen realistisch einzuschätzen und, wenn erforderlich, eine entsprechende Korrektur der Messwerte vorzunehmen zu können. Es wird außerdem empfohlen die Kalibrierung in die jeweilige Messequenz zu integrieren. wird Idealerweise Quantifizierungen als Doppelbestimmung durchzuführen.

Kalorimetrische Verfahren

Hajo Bitter⁷

Eine weitere Kategorie der thermoanalytischen Bestimmungsmethoden ist die Kalorimetrie. Hier werden Phasenübergänge von Polymeren und deren Wärmeströme genutzt, um Rückschlüsse auf MP- Gehalte zu ziehen.

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) wird klassischerweise eingesetzt, um thermische Eigenschaften von Kunststoffen zu bestimmen, wie z.B. spezifische Wärmekapazitäten und Glasübergangs- oder Schmelztemperaturen. Dabei werden in einem Ofen ein leerer Referenztiegel und ein Proben Tiegel gleichzeitig konstant aufgeheizt oder abgekühlt. Wird Wärme aufgenommen (endotherm) oder abgegeben (exotherm), werden Temperaturunterschiede durch Messfühler unterhalb der Tiegel aufgezeichnet und in Wärmeströme umgerechnet. Das Ergebnis sind Thermogramme mit Peaks oder Stufen.

Schmelzprozesse gibt es nur bei Kunststoffen mit kristallinen Anteilen (z.B. PE, PP, PA oder PET). Sie sind endotherm und Temperatur spezifisch für diese Kunststoffe. Eine weitere wichtige Größe ist die spezifische Schmelzenthalpie. Sie ist proportional zum kristallinen Anteil eines Kunststoffs und kann zur Quantifizierung von Einzelstoffen oder Mischungen genutzt werden. Kunststoffe ohne kristalline Anteile, wie z.B. PVC oder PS, können durch diese Methode nicht bestimmt werden.

Zur genauen Detektion werden zwei Informationen verarbeitet: Anhand der Schmelztemperaturen werden einzelne Kunststoffe identifiziert, die Fläche eines Schmelzpeaks ergibt dann die Schmelzenthalpie. Zur Kalibrierung werden unterschiedliche Massen bekannter Kunststoffe eingewogen, geschmolzen und die

⁷ Bitter, H., Lackner, S., Chemosphere 2020, 258, 127388.

Flächen sowie die Temperaturen der resultierenden Schmelzpeaks bestimmt. Bei Proben unbekannter Zusammensetzung wird zunächst nach Schmelzpeaks gesucht, deren Peak-Temperaturen aus eigenen Datenbanken oder wissenschaftlicher Literatur bekannt sind. Danach werden die Flächen der identifizierten Schmelzpeaks bestimmt und mittels Kalibriergeraden oder Literaturwerten in Massen umgerechnet.

Maximale Probenmengen pro Messung liegen im Bereich von 30 bis 40 mg, die Nachweisgrenzen (*Limit of detection, LOD*) bei etwa 50 µg (Polymerabhängig). Letztere sind vergleichsweise hoch, was das Verfahren weniger anfällig für Prozess- oder Laborblindwerte macht, allerdings eine Probenaufbereitung zur Erhöhung des MP-Gehaltes einer Probe zwingend erfordert.

4.3 Chemische Verfahren

*Stephan Wagner*⁸

Ein alternativer analytischer Ansatz zur Bestimmung von Kunststoffen in Umweltproben basiert auf der Detektion einzelner chemischer Bestandteile der Materialien. Werden Teile des Polymers oder in den Kunststoffen enthaltene Additive oder einzelne Elemente detektiert, werden sie hier als chemische Verfahren bezeichnet.

Der Einsatz von Additiven ist vom Polymertyp und der Nutzung des Kunststoffs abhängig. Für Materialien in Lebensmittelkontakt sind beispielsweise nur wenige Additive zulässig, wohingegen in Baumaterialien (Dämmmaterial, Entwässerungsröhre, Abdeckplanen) und Reifen sowohl organische als auch anorganische Additive verwendet werden. Beispielsweise kommen Elemente wie Eisen oder Titan als Pigment oder Brom und Zink in Flammschutzmitteln vor. Zink ist auch ein Bestandteil von Reifen. Die Erfassung solcher Elemente ermöglicht bei Kenntnis des Anteils des den Polymeren zugesetzten Materials/Additivs die Bestimmung eines MP- Gehaltes.

In dem hier vorliegenden Kapitel wird ein chemischer Verfahrensansatz am Beispiel von Reifenabrieb vorgestellt. Reifenmaterial besteht aus 30 oder mehr Einzelkomponenten.

⁸ S. Wagner, T. Hüffer, P. Klöckner, M. Wehrhahn, T. Hofmann, T. Reemtsma, 2018 Water Research 139, 83 – 100.

P. Klöckner, T. Reemtsma, P. Eisentraut, U. Braun, A.S. Ruhl, S. Wagner, 2019, Chemosphere 222, 714 – 721.

Für eine Quantifizierung von Reifenabrieb ist deshalb eine Festlegung von Leitparametern notwendig, mit denen einzelne Komponenten erfasst und daraus Rückschlüsse auf den Anteil von Reifenabrieb in einer Umweltprobe geschlossen werden können. In diesem Zusammenhang werden das Element Zink als Leitparameter herangezogen.

Ergänzend zur Bestimmung des Elements Zink als Leitparameter für den Abrieb von Reifen, können auch thermoanalytische Verfahren wie Py-GC/MS oder TED-GC/MS angewendet werden, um den Leitparameter SBR/BR qualitativ und quantitativ bestimmen zu können (vgl. 4.2).

Da Zink in Reifen in stabilen und relativ hohen Konzentrationen (ca. 1 m%) enthalten ist, kann die Umweltkonzentration von Reifenabrieb über die Zinkbestimmung erfasst werden. Infolge der Rollreibung zwischen Fahrzeugreifen und Fahrbahnoberfläche lösen sich kleine Reifenpartikel von der Reifenlauffläche, die dann mit mineralischen Partikeln Aggregate bilden. Die Aggregate werden als Reifen- und Straßenabriebpartikel (*tire and road wear particles, TRWP*) bezeichnet. In der Probenvorbereitung müssen die TRWP von anderen zinkhaltigen partikulären Materialien getrennt werden (Zinkeinträge aus z.B. Stahlveredelungen). Die Dichteseparation ist ein gängiges Verfahren in der MP-Analytik zur Abtrennung von Matrixkomponenten (Siehe Kapitel 6). Zur Dichteseparation wird mit Wasser verdünnte Natriumpolywolframatlösung mit einer Dichte von 1,9 g/ml eingesetzt mit einer anschließenden Zentrifugation. Die TRWP steigen auf und reichern sich in der aufschwimmenden Fraktion an. Diese Fraktion wird nun vom Rest der Probe separiert, getrocknet und ausgewogen. Für die Bestimmung des Zinkgehalts muss die getrocknete Probe aufgeschlossen werden. Um die Zinkbestandteile möglichst vollständig in die wässrige Lösung zu überführen, wird ein mikrowellenunterstützter Säureaufschluss durchgeführt.

Die Quantifizierung der Zinkkonzentration in der Aufschlusslösung erfolgt mittels induktiv-gekoppelter Plasma-optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) oder mit ICP Massenspektrometrie (ICP-MS). Aus der gemessenen Zinkkonzentration wird dessen Gehalt im Feststoff in der leichten (bei der Dichteseparation aufgeschwommenen) Fraktion bestimmt, woraus wiederum der Gehalt an Reifenabrieb in der gesamten eingewogenen Probe errechnet wird. Dieser Berechnung liegt ein mittlerer Zinkgehalt in Reifenlaufflächen von ca. 1 m% zugrunde. Basierend auf der Annahme, das TRWP zu 50 m% aus Reifenabriebspartikeln und zu 50 m% aus mineralischen Partikeln bestehen, kann der Gehalt an TRWP in der Gesamtprobe bestimmt werden.

Untersuchungen zum Anwendungsbereich der Methode haben gezeigt, dass in Abhängigkeit von der Probenmatrix auch zinkhaltige Partikel in der leichten Fraktion erfasst werden, die nicht aus Reifenabrieb stammen. Wenn die TRWP Konzentration sehr gering ist und es Zinkquellen gibt, die keinen Ursprung beim Reifen haben, ist eine Fehlbestimmung möglich. Die Untersuchung von Umweltproben hat Hinweise darauf geliefert, dass die Dichte und die Zinkkonzentration im Laufe der Alterung von TRWP in der Umwelt veränderlich sein können. Zink kann aus dem Partikel auslaugen und die TRWP Aggregate können möglicherweise zerbrechen. Beide Prozesse würden eine Fehlquantifizierung zur Folge haben.

4.4 Vergleich der Verfahren

Ein Vergleich der Methoden ist in Tabelle 2 und 3 dargestellt, die ermittelten Werte / Angaben orientieren sich an Praxisproben. 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 in ihrer Art des Ergebnisses und Leistungsfähigkeit des Messergebnisses. Dazu zählen Informationen zur Polymersorte und möglichen Additiven, zum Alterungszustand, zur Bestimmung von Partikelzahl, -größe, -form und zur Oberflächenbeschaffenheit sowie auch zu Gehalten.

Statuspapier Mikroplastikanalytik

Tabelle 2: Übersicht methodische Parameter Detektionsverfahren, ohne Berücksichtigung der Probenzusammensetzung im speziellen (Organik/ Anorganik) und Probenaufbereitung; Abkürzung der Verfahren, siehe Anhang.

Eigenschaften	Spektroskopisch						Thermoanalytisch			Chemisch
	μ- Raman	IR / FTIR (μ-/FPA-)	μ ATR-FTIR	ATR-FTIR	NIR	NIR Imaging	Py-GC/MS*	TED-GC/MS	DSC	ICP-MS
Probenvorlage zur Messung	Präparierter Filterrückstand	Präparierter Filterrückstand	isolierte Partikel	isolierte Partikel	Probe	Präparierter Filterrückstand	isolierte Partikel / Präparierte Probe	Probe	isolierte Partikel / Präparierte Probe	Probe
Maximal analysierbare Masse in Probe	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	μg	mg	mg	mg
Maximale Partikelanzahl pro Filter	10 ³ – 10 ⁵	10 ³ – 10 ⁵	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	10 ³ – 10 ⁵	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert
Dimension Messzeit (reale Umweltprobe)	d - h	d - h	min	min	min	h - min	h	h	h	min
Untere Nachweisgrenze (in Praxis)	1 – 5 μm	10 μm	25 - 50 μm	500 μm	~ 1 m% ***	50 μm, 5 f% ***	0,01 - 1 μg (abs)**	0,5 – 2,4 μg (abs.)**	~ 50 μg	

* Verschiedenen Aufbauten der Pyrolyseeinheit (z. B. Curie point, filament, micro furnace). ** abhängig von Polymersorte und Pyrolyseeinheit. *** m% = Massenprozent, f% = Flächenprozent;

Tabelle 3: Übersicht Ergebnisgenerierung der Detektionsverfahren (Abkürzung der Verfahren, siehe Anhang, OF = Oberfläche).

Eigenschaften	Spektroskopisch						Thermoanalytisch			Chemisch
	μ Raman	IR / FTIR (μ-/FPA-)	μ ATR-FTIR	ATR-FTIR	NIR	NIR Imaging	Py-GC/MS*	TED-GC/MS	DSC	ICP-MS
Polymersorte	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nur teilkristalline	Nur Reifen
Nachweisbare Additive	Pigmente	nein	nein	nein	nein	nein	ja	nein	nein	nein
Alterungszustand	Oberflächen Oxidation	teilweise	Oberflächen Oxidation	Oberflächen Oxidation	nein	nein	Oxidation	nein	nein	nein
Partikelanzahl, -größe, -form	ja	ja	ja	ja	nein	ja	nein	nein	nein	nein
Gehalte	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja	ja

5. Auswahl des Probenahmeverfahrens

Bei der Probenahme geht es in der Regel um die repräsentative Entnahme spezifischer MP- Partikel aus einem Umfeld, in welchem oftmals eine Vielzahl natürlicher Partikel vorkommen. Dabei können MP-Partikel auch in natürliche Matrixbestandteile eingebettet sein. Bei Probenahmen sind grundsätzlich zwei Eckpunkte zu berücksichtigen:

- Repräsentative Erfassung der in Bezug auf das zu untersuchende Material relevanten Merkmalsträger
- Bereitstellung einer ausreichenden Menge des zu untersuchenden Analyten in Abhängigkeit der Anforderungen des Detektionsverfahrens (LOD = Nachweisgrenze, bzw. LOQ = Bestimmungsgrenze)

Die Probenahmeprogramme und -verfahren richten sich deshalb einerseits nach dem zu beprobenden Umweltmedium oder Produkt und andererseits nach der Fragestellung und den damit in Zusammenhang stehenden Detektionsverfahren.

In den folgenden Abschnitten werden Eckpunkte für Probenahmen unter unterschiedlichen Rahmenbedingungen genannt, insbesondere auch deshalb, weil jeder Boden, jedes Gewässer, jedes Produkt oder auch jede Anlage Besonderheiten aufweist, die durch die Probenahme erfasst und berücksichtigt werden müssen.

Bei der Aufstellung von Untersuchungsprogrammen sollten auch die räumlichen und zeitlichen Gegebenheiten berücksichtigt im Hinblick auf Kunststoffeinträge als auch in Bezug auf Kunststoffausträge (Punktquellen, diffuse Quellen, kontinuierlich, diskontinuierlich). Diese können für die unterschiedlichen Medien verschieden sein, wie z.B. Mischwasserüberläufe oder Düngungsmaßnahmen oder eher gleichartig, wie ein Eintrag über die Luft.

5.1 Allgemeines

Claus Gerhard Bannick, Mathias Ricking, Nathan Obermaier

Die unterschiedlichen Anlässe einer bestimmten Untersuchung verlangen eine darauf ausgerichtete Art der Probenahme und eine damit in Verbindung stehende technische Ausstattung. Anlässe für eine Untersuchung sind beispielsweise:

- Einheitliche Charakterisierung von Umweltmedien (z. B. Wasser, Boden, Luft), Biota (z. B. Fisch, Muschel), von Materialien (z. B. Kompost, Klärschlamm, Bauschutt) oder Produkten (z. B. organische Düngemittel, Lebensmittel)
- Bestimmung mittlerer Gehalte, z. B. für Frachtenberechnungen
- Ermittlung der Größenordnung einer möglichen Streuung von Gehalten über die Zeit
- Ermittlung der räumlichen Verteilung / zeitlichen Dynamik innerhalb eines Mediums, Biota, Materials oder Produktes
- Feststellung der Einhaltung von Qualitätsnormen – z. B. Grenzwerten (Qualitätskontrollmessungen)

Das benötigte Probenvolumen bei Flüssigkeiten oder auch die Probenmenge bei Feststoffen richtet sich zum einen nach der Probenahmemethode, zum anderen nach Anzahl, Größe, Form und ggf. der räumlichen und zeitlichen Verteilung der zu untersuchenden MP- Partikel (Analyt). Dies ist matrix- bzw. anlagenspezifisch. Nicht alle Partikel kommen in gleicher Häufigkeit überall vor.

In Bezug auf die in Kapitel 4 genannten Verfahren lassen sich grundsätzlich die integralen Verfahren (thermoanalytisch / chemisch) von den bildgebenden Verfahren (spektroskopisch) hinsichtlich der Rahmenbedingungen für die Probenahme unterscheiden.

Bei den thermoanalytischen Verfahren steht neben der repräsentativen Erfassung vor allem der Aspekt einer ausreichenden Analytmasse im Vordergrund. Diese wird bestimmt durch LOD / LOQ, die polymerspezifisch sind. Eine ausreichende Analytmasse zu gewinnen, ist besonders entscheidend im Bereich kleiner und sehr kleiner MP- Partikel. Bei den spektroskopischen Verfahren steht vor allem der Aspekt der repräsentativen Erfassung der Merkmalsträger im Vordergrund, da diese einzelne Partikel bis zu einer gewissen Größe erfassen und detektieren können.

Exemplarisch ist der Zusammenhang zwischen ausreichender Analytmasse und Nachweisgrenze für sphärische, runde Partikel mit verschiedenen Größen passend zu Tabelle 1 für eine Detektion mittels TED-GC/MS dargestellt (Tabelle 4).

Die LOD der vier am häufigsten gefundenen Polymeren für die TED-GC/MS liegen im Bereich von 0,06 – 2,4 µg (absolut). Die notwendige Analytmasse orientiert sich an dem Polymer, welches die höchsten LOD haben. Verschiedene Polymere kommen in den zu untersuchenden Matrices in unterschiedlichen Gehalten und Größenzusammensetzungen sowie in unterschiedlichen zeitlichen und räumlichen

Verteilungen vor. Der Anspruch, alle Polymere in gleichem Ausmaß mit einer Probenahme repräsentativ erfassen zu können, ist nicht zu erfüllen.

Tabelle 4: Berechnete exemplarische Partikelzahlen in Abhängigkeit von LOD für kugelförmige Partikel verschiedener Polymere.

	Dichte in g / ml	LOD / µg	Partikelzahlen für verschiedene Partikeldurchmesser von:					
			3 µm	7,5 µm	30 µm	75 µm	300 µm	750 µm
PE	0,95	2,2	283.061	10.484	164	10	0	0
PP	0,9	0,14	19.014	704	11	1	0	0
PS	1,05	0,08	9.313	345	5	0	0	0
PET	1,38	0,24	21.258	787	12	1	0	0

Es bedarf 283.061 PE Partikel von 3 µm Durchmesser, um LOD der Messmethode zu erreichen. Mit sinkender LOD reduziert sich auch die Anzahl der benötigten Partikel: bei PS werden nur noch 9.313 Partikel benötigt, um LOD zu erreichen. Werden die größeren Partikelbereiche betrachtet, beispielsweise 300 µm Partikel, zeigt sich, dass LOD von PP und PET mit rund einem Partikel erreicht wird. Statistisch gesehen, würde LOD bei PS mit weniger als einem großen Partikel erreicht werden. Für den Nachweis von PE werden 10 Partikel von 75 µm benötigt. Für Fasern und Folienfragmente gelten die gleichen Zusammenhänge. Die notwendige Probenmenge orientiert sich an dem Polymer, welches die höchste LOD hat. Wird nach spezifischen Polymeren gesucht, sind analoge Überlegungen durchzuführen.

Grundsätzlich ist es notwendig, vor dem Start des eigentlichen Probenahmeprogramms eines Mediums Voruntersuchungen durchzuführen, um festzustellen, in welcher Größenordnung der Gehalt der zu untersuchenden MP vorkommen bzw. zu erwarten sind.

Um eine optimale, repräsentative Probenahme für o.g. Fragestellungen zu konzipieren, können aus den Voruntersuchungen Art der Probenahme, Probenahmehäufigkeit oder Probenmenge in Bezug der nachfolgenden Detektionsmethode abgeleitet werden. Grundsätzlich bedarf es auch einer statistischen Absicherung, d.h. einer mehrfachen

Wiederholung der Probenahme, (Probenaufbreitung) und Detektion insbesondere in Bezug auf die räumliche und zeitliche Varianz der zu untersuchenden Medien.

5.2 Wasserproben

Claus Gerhard Bannick, Mathias Ricking, Nathan Obermaier⁹

Die Repräsentativität einer Wasserprobe in Bezug auf die zu untersuchenden Partikel unterschiedlicher Größen und Qualität wird bei MP deutlicher vom Wasservolumen bestimmt als bei gelösten und homogen verteilten Stoffen. MP ist Bestandteil der im Gewässer suspendierten Feststoffe. Die Ableitung feststehender Probenvolumina ist in Bezug auf die vorigen Ausführungen für die unterschiedlichen Anforderungen im Wasserbereich nicht generalisiert möglich. Es sind immer Voruntersuchungen für das entsprechende Medium durchzuführen.

Nach bisherigen Erfahrungen und basierend auf der in Tabelle 1 dargestellten „Normalverteilung“ liegen üblicher Weise in den kleineren Größenbereichen deutlich mehr Partikel vor als in den größeren Größenbereichen. In Bezug auf die Repräsentativität der erfassten Merkmalsträger könnte das Probenvolumen für den Nachweis von MP im unteren μm - Bereich deshalb geringer sein (im Milliliter-, bzw. Literbereich), weil die statistische Wahrscheinlichkeit, einen repräsentativen Anteil der zu untersuchenden kleinen Partikel zu erhalten, bei zahlenmäßig hohen Partikelvorkommen sehr groß ist. Dies gilt vor allem für die spektroskopischen Verfahren. Die hier gewonnenen Massen reichen jedoch in der Regel nicht aus, um mit einem chemischen oder thermoanalytischen Verfahren detektiert zu werden. Soll bei der Probenahme der gesamte Größenbereich bis in den oberen μm - Bereich abgedeckt werden, sind deutlich größere Wassermengen zu filtrieren (bis zu mehreren Kubikmetern). Je größer der MP- Gehalt ist und damit die Anzahl der relevanten Merkmalsträger, umso geringer kann das Probenvolumen sein.

Für die verschiedenen Probenahmen sind unterschiedliche Probenahmegeräte erforderlich bzw. geeignet. Sie müssen nicht nur in den jeweiligen spezifischen

⁹ C. G. Bannick, R. Szewzyk, M. Ricking, S. Schniegler, N. Obermaier, A. K. Barthel, K. Altmann, P. Eisentraut, U. Braun, 2019, Water Research 149, 650-658.

Situationen anwendbar, sondern auch in der Lage sein, die notwendigen Probenmengen zu generieren.

In folgenden Normen der ISO 5667-Serie gibt es weitergehende Hinweise und Anleitungen zur Probenahme und zu Probenahmegeräten:

- ISO 5667-4 Probenahme aus natürlichen und künstlichen Seen
- ISO 5667-6 Probenahme aus Fließgewässern
- ISO 5667-8 Probenahme nasser Deposition
- ISO 5667-9 Probenahme von Meerwasser
- ISO 5667-11 Probenahme von Grundwasser
- ISO 5667-17 Probenahme von Schwebstoffen

Im Folgenden werden die wesentlichen Wasser- und Gewässertypen mit Hinblick auf Besonderheiten bei der Probenahme für MP- Untersuchungen dargestellt.

Trinkwasser (Leitungswasser / Abgefülltes Wasser)

Aufgrund der Aufbereitung von Wasser zu Trinkwasser, ist dieses weitgehend feststofffrei. Dies schließt somit auch MP ein. Allerdings können Rohrleitungen oder Armaturen innerhalb der Hausanschlüsse MP in Trinkwasser eintragen. Um MP in Trinkwasser repräsentativ zu untersuchen müssen sehr große Wasservolumina (mehrere Kubikmeter) beprobt werden.

MP- Partikel in Trinkwasser aus Kunststoffflaschen haben ihren Ursprung in der Herstellung der Flaschen, sowie der Flaschenverschlüsse. Dabei handelt es sich vor allem um MP- Partikel aus den Materialien, die hier zum Einsatz kommen (PE, PP, PET). Auch das Auf- und Zudrehen der Flaschen generiert Abrieb, der in das Getränk geraten kann. Für anschließende thermoanalytische Untersuchungen sollten mindestens 8 - 10 Liter Probe aufbereitet werden. Für spektroskopische Untersuchungen kann circa 0,25 - 1 L bereits ausreichen sein.

Grundwasser

Grundwasser ist aufgrund der Filter- und Pufferfunktion der Böden weitgehend vor partikulären Einträgen geschützt. In Abhängigkeit des Bodensubstrates und der sich daraus ergebenden Bodenporen werden in der Regel nur sehr kleine Partikel in das Grundwasser verlagert werden. In der Regel handelt es sich um Partikel im unteren μm -Bereich. Deshalb müssen auch hier große Probenvolumina (mehrere Kubikmeter) entnommen werden, um ausreichend Merkmalsträger für die Detektionsverfahren zu gewinnen. Ausnahmen bilden hier geringmächtige Böden auf klüftigem Gestein

(Rendsinen) auf denen es möglich ist, dass über präferenziellen Fluss auch größere Partikel in die Grundwasserleiter eintreten können.

Niederschlagswasser / Nasse Deposition

Nasse Deposition enthält luftgetragene Feststoffe, die während des Niederschlages suspendiert werden. Die hier zu erwartenden MP- Größen liegen im unteren μm -Bereich (Siehe Kapitel 5.4). Zur direkten Beprobung von Mikroplastik in der nassen Deposition können aufgrund fehlender Untersuchungen noch keine Empfehlungen für Probenvolumina gegeben werden.

Oberflächenwasser / Marine Gewässer

Bei der Beprobung von Oberflächengewässern und marinen Gewässern ist die Beprobung der Wasseroberfläche und die der Wassersäule zu unterscheiden. Der Feststoffgehalt in fließendem oder strömendem Wasser wird in erster Linie durch die Fließ-/ Strömungsgeschwindigkeit und damit durch den (Ab-)Fluss des betrachteten Wassers bestimmt. Je höher die Fließ- oder Strömungsgeschwindigkeit ist, desto grösser ist auch die Erosionskraft und die Zeitspanne, während der die Feststoffpartikel in Suspension bleiben.

Die Strömung in marinen Gewässern wird unter anderem durch Gezeiten, Meeresströmungen und Witterungsbedingungen beeinflusst. Lokale Besonderheiten ergeben sich insbesondere in Küstennähe.

Die Strömung in Flüssen hängt von den vorherrschenden Witterungsbedingungen (Hochwasser / Niedrigwasser) ab und ist meist turbulent, allerdings variiert die Turbulenz stark. Im Idealfall sollten Proben aus turbulentem, gut durchmischem Wasser entnommen werden. Liegt eine laminare Strömung vor, sollten für die Probenahme, soweit möglich, eine Turbulenz erzeugt werden.

Bei der Probenahme aus Kanälen (Wasserstraßen) sollte berücksichtigt werden, dass die Fließrichtung variabel ist und dass der Durchfluss erheblich variiert und mehr von den Schiffsbewegungen (z. B. Anzahl der Schleusungen) als von den vorherrschenden Wetterbedingungen abhängen kann. Es sollte bedacht werden, dass Schichtungen und Strömungen unter den ruhigeren Bedingungen in Kanälen ausgeprägter sind als in Flüssen. Die Durchfahrt von Schiffen kann einen merklichen Kurzzeiteinfluss auf die Wasserbeschaffenheit eines Kanals haben, vor allem auf die Konzentration der suspendierten Stoffe.

Bei Seen muss je nach Größe, Tiefe, Zu- und Abflüssen unterschieden werden. Es stellen sich unterschiedliche, dynamische Strömungssysteme ein.

Für alle Oberflächengewässer und marinen Gewässer gilt, dass aufgrund von Einleitungen aber auch der Degradation von Makroplastik mit allen MP- Größen zu rechnen ist. Die empfohlenen Volumina können deutlich variieren wegen der starken Abhängigkeit von der spezifischen Partikelzusammensetzung und Gewässerqualität.

Abwasser

Abwasser fällt in Haushalten, Gewerbe und Industrie sowie bei der Sammlung und Ableitung von Niederschlagswasser an. Es unterscheidet sich als 3-Phasen-Gemisch (wässrige Phase, Feststoffe und Lufteingüsse) je nach Herkunft mit teils hohen Feststoffgehalten deutlich von den zuvor genannten Wasserprobenarten. Rohabwasser enthält neben MP auch große Anteile an Makroplastik und wird über Kanalsysteme zu Kläranlagen transportiert. Im Fall von Starkniederschlägen kann es jedoch auch zu einer direkten Einleitung in Gewässer kommen (Mischwasserüberläufe).

Aufgrund der Behandlung in der Kläranlage sind insbesondere im behandelten Abwasser i.d.R. nur noch Partikelgrößen < 500 µm von Relevanz.

Die Beprobung von Straßenabflüssen kann über Gulli-Schächte erfolgen. Hier wird die Anwendung von automatischen Probenehmern empfohlen, die bei einem bestimmten Wasseranfall automatisch auslösen können. Aufgrund der hohen Konzentrationen von Reifenabrieb und anderem Mikroplastik reichen hier 50-100 Liter an Probenvolumen aus.

Probenahmekonzepte

Die Beprobung der verschiedenen Bereiche kann grundsätzlich über eine Einzelbeprobung (insbesondere für Voruntersuchungen geeignet) oder eine integrative Beprobung über einen längeren Zeitraum erfolgen (mehrere Tage).

Für die Einzelbeprobung großer Probenvolumen (u.a. Oberflächengewässer, Klarlauf, Grundwasser) haben sich bislang eine direkte fraktionierte Filtration vor Ort sowie die Probennahme mit Durchflusszentrifuge und anschließender Fraktionierung im Labor bewährt. In beiden Fällen sind Wasservolumina von 2 - 4 Kubikmeter je Arbeitstag als realistisch anzusehen. Eine Fraktionierung im Labor ist wesentlich präziser als unter Feldbedingungen durchzuführen.

Für eine integrative Probenahme eignen sich Sedimentationskästen als auch automatische Probennehmer, die mehrere Kubikmeter Wasser über längere Zeiträume (Tage) entnehmen können. Besonders pumpenbetriebene Sedimentationskästen liefern absehbar gleichförmige Ergebnisse. Die Fraktionierung der Feststoffe erfolgt in beiden Fällen im Labor.

Tabelle 5 stellt die Anforderungen an die repräsentativen Probenahmenvolumen für die verschiedenen Wässersorten gegenüber.

Tabelle 5: Übersicht zu Größenordnungen der zu beprobenden, Wasservolumen in Abhängigkeit von Wässersorte und Detektionsverfahren (basierend auf Literaturangaben und eigenen Erfahrungen)

	Roh- Abwasser, Strassen- abfluss	Behan- deltes Ab- wasser¹⁾	Ober- flächen- gewässer¹⁾	Nasse Deposi- tion	Trink- und Grund- wasser	Flaschen- wasser
Volumen (abbildende Verfahren)	0,1 m ³	1 - 2 m ³	1 - 2 m ³	1 m ³	500 l	1 l
Volumen (integrale Verfahren)	0,1 m ³	1 - 2 m ³	>1 m ³	1 m ³	> 20 m ³	10 l

¹⁾ Angaben hierfür können auch schwanken, je nach MP Kontamination

5.3 Feststoff- und Schlammproben

Claus Gerhard Bannick

Vom Grundsatz gelten bei der Probenahme von Feststoffen und Schlämmen die gleichen Anforderungen wie bei der Probenahme von Wasser. In der Sache geht es um die Entnahme eines repräsentativen Anteils von MP bei gleichzeitiger Sicherstellung der Entnahme einer ausreichenden Menge des Analyten. Wie im Bereich Wasser lassen sich die hier üblichen Verfahrensweisen nicht in jedem Fall auf die Beprobung von MP übertragen. In Rechtsverordnungen zum Bodenschutz, zu Düngemittel oder Abfall gibt es bereits spezifische Hinweise zur Probenahme, wobei hier insbesondere auf die Mikroschadstoffe abgezielt wird. Einschlägig sind hier:

- Bundes-Bodenschutz-und-Altlasten-Verordnung
- Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung)
- Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (BioAbfallverordnung)
- Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung)
- Verordnung über Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Düngemittelüberwachung (Düngemittel-Probenahme- und Analyseverordnung)

Viele Hinweise finden sich auch im Methodenbuch des Verbands deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e. V. (VDLUFA) oder in den „Grundsätzen der Bodenprobenahme“ des Fachbeirates für Bodenuntersuchungen beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU).

Die größte Herausforderung bei der Probenahme ist die Ermittlung der geeigneten Probenahmemenge. MP muss in den meisten Fällen über eine Dichtentrennung vor der Detektion angereichert werden. In Abhängigkeit der MP- Gehalte in den Feststoffen oder Schlämmen ist die Anpassung der Größe der Feldprobe notwendig.

Grundsätzlich sind bei Feststoffen zwei unterschiedliche Herangehensweisen der Probenahme zu unterscheiden: Bei Böden die Beprobung in situ - also im originären Bodenverbund und die Beprobung von (Boden-)material in Haufwerken, als Sackware oder anderen Gebinden sowie auch in/aus dynamischen Systemen (z. B. Förderbändern).

Böden

Hinweise zu grundsätzlichen Überlegungen zur Probenahme sind folgenden ISO-Normen zu entnehmen:

- ISO 18400-205 - Guidance on the procedure for investigation of natural, near natural and cultivated sites
- ISO 18400-203 - Investigation of potentially contaminated sites

Haufwerke

Hinweise zur Beprobung von Schüttgütern und Haufwerken sind in o.g. Verordnungen enthalten. Darüber hinaus sollten auch folgende Dokumente herangezogen werden:

- DIN EN 932-1 Gesteinskörnungen - Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 1: Probenahmeverfahren
- LAGA PN 98 Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA)

Aufgrund der bislang nur sporadisch durchgeführten Untersuchungen in und auf Böden lassen sich aktuell keine generellen Aussagen treffen.

5.4 Atmosphärische Proben/ Luftgetragene Partikel

Jens Reiber

MP ist in den derzeit gültigen Vorschriften (national und EU) und somit bei Messungen der Luftqualität bisher nicht berücksichtigt. Eine Orientierung zur Probenahme von MP in der Luft kann jedoch an Immissionsmessungen von Feinstäuben (PM₁₀, PM_{2,5}) erfolgen. Bestehende Messverfahren könnten adaptiert und auf MP in der Luft angewendet werden.

Als Feinstaub, Schwebstaub oder englisch "*Particulate Matter*" (PM) werden Teilchen / Partikel in der Luft bezeichnet, die nicht sofort zu Boden sinken, sondern eine gewisse Zeit in der Atmosphäre verweilen. Je nach Korngröße der Staubteilchen wird der Feinstaub in Fraktionen unterteilt: Unter PM₁₀ verstehen sich alle Staubpartikel, deren aerodynamischer Durchmesser kleiner als 10 µm ist. Eine Teilmenge der PM₁₀ Fraktion sind die feineren Partikel, deren aerodynamischer Durchmesser weniger als 2,5 µm beträgt (PM_{2,5}). Die kleinsten von ihnen, mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 0,1 µm werden als ultrafeine Partikel bezeichnet.

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über gültige Rechtsnormen zum Thema Luft, grundsätzliche Vorgehensweisen für eine Messkampagne sowie Normen und Richtlinien zur Messung von Partikeln und Fasern in der Luft. Untersuchungen von Luftschadstoffen zur Bestimmung der Luftqualität sind in europäischen und nationalen Rechtsnormen aufgeführt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Auswahl der Rechtsnormen zum Thema Luft.

EU-Ebene	Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung- IVU Richtlinie
	Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa
Bundes-Ebene	Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG)) zzgl. diverser Verordnungen z.B. 39. BImSchV - Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen
	Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft

Luftprobenahmen erfolgen anhand einer festgelegte Messplanung und Dokumentation, die Kriterien zu Messstellendichte / Mindestzahl von Probenahmestellen, Probenahmedauer / Mittelungszeitraum, Dauer eines Messprogramms, Probenahmezeiten, Messhäufigkeit und angewendete Messprinzipien (kontinuierliche versus diskontinuierliche Messungen) darstellt.

Zu unterscheiden ist die Probenahme der Außenluft und der Innenraumluft. Eine Festlegung der Messstrategie und der Messverfahren ist weiterhin abhängig von den nachfolgenden Zielparametern.

Gravimetrische und chemische Analysen erfolgen nach Sammlung der Proben auf einem Filter. Im Allgemeinen können Schwebstaubmessungen mittels entsprechender Probenahmeköpfe sowohl mit als auch ohne Fraktionierung nach der Partikelgröße (PM10, PM 2.5, > PM10) vorgenommen werden. Auch kann mithilfe einer Probenahmepumpe ein definiertes Luftvolumen durch einen goldbeschichteten Kernporenfilter gesaugt werden, um so die Luftpartikel und -fasern für anschließende gravimetrische und/oder chemische Analysen zu sammeln (vgl. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, IFA, Tabelle 7).

Eine Auswahl an Normen und Richtlinien zu Probenahmen von Partikeln und Fasern sind in Tabelle 7 aufgeführt und können als Anhaltspunkt für die Planung von MP-Untersuchungen im Kompartiment „Luft“ dienen. Die Auflistung ist nicht abschließend und die Dokumente können hinsichtlich einer Beprobung von MP noch nicht bewertet werden.

Tabelle 7: Normen und Richtlinien zur Messung von Partikeln und Fasern in der Luft (Außen- und Innenraumluft).

Norm/ Richtlinien	Bezeichnung
DIN EN 12341	Außenluft – Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM10- oder PM2,5-Massenkonzentration des Schwebstaubes; Deutsche Fassung EN 12341:2014
DIN EN 16450	Außenluft – Automatische Messeinrichtungen zur Bestimmung der Staubkonzentration (PM10; PM2,5); Deutsche Fassung EN 16450:2017
DIN ISO 16000-34	Innenraumluftverunreinigungen – Teil 34: Strategien zur Messung von Schwebstoffen (ISO 16000-34:2018)
VDI 2463 Blatt 1	Messen von Partikeln – Gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft – Grundlagen
VDI 2463 Blatt 7	Messen von Partikeln – Erfassung von Schwebstaub und gasförmigen chemischen Verbindungen in Außenluft und Innenraumluft – Aktive Probenahme mittels Low-Volume-Sampler (LVS)
VDI 2463 Blatt 8	Messen von Partikeln – Erfassung von Schwebstaub in Außenluft und Innenraumluft – Nicht fraktionierendes Probenahmesystem für Low-Volume-Sampler (LVS)
VDI 2463 Blatt 11	Messen von Partikeln – Messen der Massenkonzentration (Immission) – Filterverfahren – Filterwechsler Digital DHA-80
VDI 4320 Blatt 2	Messung atmosphärischer Depositionen – Bestimmung des Staubniederschlags nach der Bergerhoff-Methode
VDI 3786	Umweltmeteorologie – Meteorologische Messungen – Grundlagen
VDI 3786 Blatt 2	Umweltmeteorologie – Meteorologische Messungen – Wind
VDI 3786 Blatt 3	Umweltmeteorologie – Meteorologische Messungen – Lufttemperatur
IFA-Arbeitsmappe 7485	Fasern, allgemein, lungengängig
VDI 4300 Blatt 1:1995-12	Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Allgemeine Aspekte der Messstrategie
VDI 4300 Blatt 11:2013-12	Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Messstrategie für die Erfassung von luftgetragenen Partikeln im Innenraum - PM2,5-Fraktion

Weiterhin gilt zu beachten, dass die Messverfahren gravimetrische Auswertungen (quantitativ) beinhalten. Eine qualitative Differenzierung der Partikel / Fasern bezüglich MP ist nicht beschrieben. Zu empfehlen sind daher Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung von Kunststoffen.

5.5 Biotaprobieren

Katrin Wendt-Potthoff, Christian Laforsch

Die systematische Probenahme von MP in Biota als rein analytisches Konzept für die Präsenz von MP in der Umwelt, wie sie für Wasser, Boden oder Luft vorliegt, ist nur begrenzt umsetzbar. Sie ist nicht als gleichwertige, harmonisierte Technik zur Analyse von MP in der Umwelt zu verstehen. Die Repräsentativität solcher Arbeiten ist sorgfältig einzuordnen und zu diskutieren.

Dieses Kapitel soll jedoch auch eine Einordnung in eine harmonisierte Analytik ermöglichen, die eine Detektion von MP in Biota aus z. B. Fütterungs- und Expositionsexperimenten umfassen kann.

Die Probenahme von MP in Lebewesen in der Umwelt muss das unterschiedliche Lebensumfeld, unterschiedliche Verhaltensweisen und Ernährungsstrategien der Tiere sowie die unterschiedlichen Dimensionen und damit mögliche Aufnahme von MP-Partikeln durch die Organismen berücksichtigen. Für umfassende Aussagen zur Belastung von Biozönosen mit MP sollten Vertreter verschiedener Größenklassen, Ernährungstypen und Positionen im Nahrungsnetz untersucht werden. Wenn das Ziel ist, lebende Organismen mehrerer Standorte auf ihre Belastung mit MP zu vergleichen, sollten die Organismen möglichst nach den Kriterien für Bioindikatoren ausgewählt werden (z. B. weite Verbreitung und leichte Verfügbarkeit, keine geschützten oder bedrohten Arten, bekannte Expositionswege).

Bei Kontamination mit MP über die Nahrungsaufnahme sollte entsprechend des Bezugs zur Biologie des entsprechenden Organismus dargelegt werden (Größenordnung der aufgenommenen Nahrung, Art der Nahrungsaufnahme wie zum Beispiel Filtrierer, Suspensionsfresser, Weidegänger oder Räuber).

Stichprobenverfahren für verschiedene Arten von Lebewesen sind nicht an bestehende, systematische Stichprobenprotokolle gebunden; bestehende Arbeiten dokumentieren in der Regel Einzelproben. Der Einkauf von Organismen wie Muscheln auf Märkten oder

im Lebensmittelhandel, sowie die Proben aus der kommerziellen Fischerei sind pragmatisch und ressourcenschonend, und sie liefern Erkenntnisse mit Bezug zu den potentiellen Konsumenten sowie Hinweise zur potentiellen Belastung einzelner Organismengruppen aus den entsprechenden Umweltkompartimenten. Jedoch ist die Repräsentativität solcher Proben hinsichtlich der Belastung von Organismen sowie des entsprechenden Umweltkompartimentes mit Bedacht zu sehen. Meist sind weder der genaue Entnahmeort noch die Zeit bekannt, noch gibt es genaue Informationen zu möglichen Darmreinigungsphasen wie etwa bei Muscheln zur Ausscheidung von Sand. Während solcher Phasen wird ein Teil des MP ausgeschieden, was sowohl von der Passagedauer im Tier als auch von der Beschaffenheit des MP abhängt. Entsprechend sollten im Feld gesammelte Organismen entweder sofort fixiert oder einer möglichst definierten Darmreinigungsphase unterzogen werden. Bei der Fixierung ist ebenfalls auf eine schonende und schnell wirksame Methodik zu achten, da die Organismen unter Stress verstärkt ihren Verdauungstrakt entleeren können.

Lebewesen können je nach Größe vollständig für die weitere Analyse verwendet werden (z. B. Muscheln, kleine Würmer, etc.), dazu sollten die Organismen vorher von außen gereinigt werden, um anhaftende Partikel zu entfernen, wenn es nicht speziell um die Anhaftung von MP geht. Das dafür verwendete Verfahren ist zu dokumentieren. Im Folgenden können die Organismen durch Säuren, Laugen oder Enzyme zersetzt werden. Die Konzentrationen, Temperaturen und Einwirkzeiten sind anzugeben (siehe Kapitel 7.3). Alternativ wird nur der Magen oder Darm betrachtet (Fische, Vögel, größere Würmer etc.) oder es können Ausscheidungen analysiert werden. Letzteres erlaubt eine nicht-invasive Untersuchung, die ökologisch vorteilhaft ist und bei markierten Tieren oder im Rahmen von Experimenten auch eine wiederholte Beprobung erlaubt. Es sollte auf frische oder zumindest ungestört erscheinende Ausscheidungen geachtet werden. Bei kleinen durchscheinenden Organismen oder Schnittpräparaten können auch Kombinationen von mikroskopischen Verfahren zum Nachweis eingesetzt werden. Manche Organismen können vorher durch Mazeration durchscheinender gemacht werden.

Die Problematik der unterschiedlichen Bedingungen für die chemische oder biologische Probenaufbereitung und die Blindwertproblematik sowie die mögliche Degradation von MP während der Aufbereitung wird im vorliegenden Dokument bereits adressiert. Darüber hinaus ist bei mikroskopischen Techniken nachzuweisen, ob Partikel sich im Mageninhalt, im Darmlumen, im Gewebe oder außerhalb der Organismen befinden und

dass bei Schnitttechniken keine Verschleppung von Partikeln in andere Gewebe stattgefunden hat.

Die Erfassung von MP in Biota soll in Anzahl oder Masse pro Individuum dokumentiert werden. Da die Größe der Individuen eine Rolle spielt, sollte diese erfasst werden. Neben Abmessungen der Organismen kann auch die Angabe der Feuchtmasse sinnvoll sein. Bei mikroskopischen Verfahren sind die Maße der Partikel anzugeben, da sie für die Interpretation der biologischen Prozesse bedeutend sind. Bei der Analyse von Ausscheidungen ist die Masse der untersuchten Probe zu protokollieren.

6. Auswahl des Aufbereitungsverfahrens

Die Wahl und die Reihenfolge des Aufbereitungsverfahrens richten sich nach der zu analysierenden Umweltmatrix und dem Detektionsverfahren (siehe Abbildung 1). Hierzu werden im Folgenden Empfehlungen für einzelne Arbeitsschritte gegeben. Die Auswahl und Kombination dieser Schritte und deren zeitliche Abfolge ist individuell anhand der vorliegenden Probe, des gewählten Detektionsverfahrens, sowie der erwarteten MP-Partikelzahlen bzw. des MP- Gehaltes in der Probe zu entscheiden.

Grundsätzlich birgt die Anwendung aller hier dargestellten Aufbereitungsschritte die Gefahr des Partikelverlustes, der Kontamination aus anderen Quellen, sowie der Fragmentierung von insbesondere gealterten Partikeln. Demnach ist die Anzahl der Aufbereitungsschritte auf ein Minimum zu begrenzen und nur unter schonenden Bedingungen durchzuführen.

Im generellen wird unterschieden zwischen Verfahren zur Entfernung der anorganischen Matrix (Dichteseperation, elektrostatische Trennung), Verfahren zur Entfernung der organischen Matrix (chemische Behandlung, enzymatische Aufbereitung) und Verfahren zur kompletten Extraktion der MP- Partikel (chemische Extraktion).

Eine systematische Bewertung hinsichtlich der Unversehrtheit für MP- Sorten, -Größen, -Geometrien und -Alterungszustände im Hinblick auf die anschließenden Detektionsverfahren steht noch aus. Es können deshalb bisher keine allgemein gültigen Empfehlungen gegeben werden.

Für spektroskopische Methoden zur Bestimmung von MP- Partikeln ist eine Entfernung der organischen und anorganischen Matrix notwendig. Dadurch wird die Anzahl der gesamten Partikel verringert, was zu einer Verkürzung der Messzeit führt und einer möglichen Überladung der Filter entgegenwirkt. Störende Fluoreszenzen durch natürliche organische Stoffe bei der Raman- Mikrospektroskopie werden minimiert.

Für thermoanalytische Methoden kann die Entfernung der organischen Matrix den Vorteil haben, dass der Gehalt an natürlichen organischen Stoffen in der Probe reduziert und der MP- Gehalt aufkonzentriert wird. Zudem können so mögliche Co-Elutionen vermieden werden. Eine Aufkonzentration kann die Nachweisempfindlichkeit entscheidend erhöhen. Grundsätzlich ist für die TED-GC/MS die Abtrennung der organischen Matrix jedoch nicht notwendig.

6.1 Allgemeines

Transport

Der Transport bzw. die Lagerung vor Aufbereitung der Proben muss aus Sicht der MP- Detektion nicht gekühlt erfolgen. Die Kühlung der Proben erweist sich jedoch als vorteilhaft, da sie biologischen Bewuchs verhindert.

Hygienisierung

Es ist zunächst - auch in Abhängigkeit von der anschließenden Probenaufbereitung und dem Detektionsverfahren- festzulegen, ob eine Hygienisierung der Proben notwendig ist. Für die Untersuchung von Proben aus Abwässern, Gewässern mit hohen Abwasseranteilen, Klärschlamm und Bioabfällen wird grundsätzlich eine Sterilisation empfohlen. Es können verschiedene Verfahren mit jeweils spezifischen Einschränkungen angewendet werden, z. B. Dampfsterilisation (gegebenenfalls Schmelzen von PE-Partikeln), Strahlungssterilisation mittels Beta-Strahlung, UV-Strahlung (gegebenenfalls Polymerabbau), chemische Sterilisation mittels Ozonisierung oder reaktiver Chemikalien (gegebenenfalls chemische Degradation von Partikeln).

Trocknung

Je nach Art der Feldprobe ist zunächst eine Probentrocknung oder eines Probenaliquoten sinnvoll, um so ein Trockenprobengewicht zu ermitteln. Somit wird auch ein biologischer Aufwuchs bei längerer Lagerung vermieden. Die Trocknung sollte bei Raumtemperatur bis maximal 60 °C erfolgen (besser bei niedriger Temperatur), da oberhalb dieses Temperaturfensters konventionelle Kunststoffsorten (PE, PP, PS, PET, PA, PVC) spezifische Phasenübergänge (Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur) aufweisen, welche veränderte Degradationsmechanismen beinhalten. Eine schonendere Alternative ist die Anwendung von Gefriertrocknung, welche auch eine Agglomeration der Proben vermeidet.

Homogenisierung

Die Aufbereitung der trockenen Feldprobe zu einer Laborprobe kann zunächst eine adäquate Probenhomogenisierung (vorsichtiges Mörsern, Rotationsprobenteiler / Cross-Riffling-Verfahren) umfassen (insbesondere für Sediment- / Bodenproben). Hier ist jedoch zu beachten, dass es durch die mechanische Beanspruchung zu einer Degradation von Partikeln kommen kann.

Die Homogenisierung kann abhängig von der vorliegenden Probe jedoch auch zu Entmischungseffekten der Partikel in Abhängigkeit von Größe, Dichte und Oberflächeneigenschaften führen.

Fraktionierung / Siebung

Die Aufteilung der Proben in unterschiedliche Größenklassen ist vorteilhaft während der Probenahme (Vermeidung von Filterkuchen) als auch im Hinblick auf weitere Aufbereitungsschritte und das anschließende Detektionsverfahren.

Die Siebfractionen gemäß Tabelle 1 hat nur orientierenden Charakter, da nicht-sphärische Partikel (insbesondere Fasern) nicht durch ein Größenausschlussverfahren klassifiziert werden können. Auch ist zu beachten, dass es durch die mechanische Beanspruchung zu einer Degradation von Partikeln kommen kann.

Für die Thermoanalytischen und Chemischen Detektionsverfahren wird dennoch eine Fraktionierung gemäß Tabelle 1 empfohlen. Die Aufbereitung der Feldprobe zu einer Laborprobe kann zunächst eine Grobsortierung umfassen, welche Partikel und Fragmente oberhalb der MP- Definition ausschließt ($> 5 \text{ mm}$ / $> 1 \text{ mm}$). Eine weitere manuelle Aussortierung von visuell oder mikroskopisch erkennbaren MP- Partikel $> 500 \text{ }\mu\text{m}$ kann sinnvoll sein, wenn technische Limitationen für die anschließenden Detektionsverfahren vorliegen.

Für Sieblinien $< 100 \text{ }\mu\text{m}$ empfiehlt sich eine Nasssiebung, um eine übermäßige Staubbildung bzw. einen Verlust an Partikeln zu vermeiden.

6.2 Dichtentrennung

Die Dichtentrennung wird für Proben mit einem hohen anorganischen Matrixanteil eingesetzt. Eine Übersicht der möglichen Verfahren ist in Tabelle 8 dargestellt. Für eine effektive Dichtentrennung ist die Verwendung von gesättigten Metallsalzlösungen erforderlich, gegebenenfalls ist dieser Anreicherungsschritt mehrfach hintereinander notwendig. Bei großen Probenvolumina (z. B. Sedimenten, Böden) sollte die Metallsalzlösung kostengünstig und ungiftig sein. Gegebenenfalls ist eine Wiederverwertung der Salzlösung durch Aufreinigung möglich. Verschiedene Metallsalzlösungen können unterschiedliche Polymere separieren. Die Angaben können durch Zusätze oder Additive, Verarbeitung und Alterungszustand der MP- Partikel signifikant beeinflusst werden, ebenso durch biologischen Aufwuchs oder die Agglomeration mit natürlichen Partikeln.

Das Volumen der Lösungen sowie der angewendeten Probenmassen orientiert sich an der eingesetzten, repräsentativen Umweltprobe, als auch dem angewendeten Detektionsverfahren. In der Regel wird bei Raumtemperatur und mit einer Separationszeit von 12 - 24 h gearbeitet. Der Überstand kann beispielsweise mit einer Pumpe abgesaugt und direkt auf einen Filter zur Detektion transferiert werden. Im Anschluss ist mit Wasser nachzuspülen.

Tabelle 8: Übersicht über verwendete Bedingungen bei der Dichteseperation

Polymer	Dichte	Mögliche Salzlösungen							
		NaCl (1,2 g/cm ³) pH = 7	Na-wolframat (1,4 g/cm ³) pH = 3	NaBr (1,5-1,6 g/cm ³) pH = 6-9	ZnCl ₂ (1,6 g/cm ³) pH = 5	Kaliumformiat (1,6 g/cm ³)	NaI (1,8 g/cm ³) pH 6-9	Na-polywolframat (1,9 g/cm ³) pH = 3	
PP PE SBR EPDM	< 1 g/ml								
PS PA PMMA EP	1 - 1,2 g/ml	Niedrige Toxizität	Niedrige Toxizität	Moderate Toxizität	Hohe Toxizität	Niedrige Toxizität	Moderate Toxizität	Niedrige Toxizität	
PET UP	1,2 - 1,4 g/ml								
PVC PUR TRWP	> 1,4 g/ml								

Eine unterstützende Zentrifugation für den Separationseffekt ist möglich. Für eine (unterstützende) Separation mittels hydrophober Wechselwirkungen (z. B. Silikonöle, Paraffinöle) können bisher keine allgemein gültigen Empfehlungen gegeben werden.

6.3 Elektrostatische Trennung

Kristina Enders, Franziska Klaeger, Matthias Labrenz, Friederike Stock¹⁰

Die elektrostatische Trennung beruht auf dem Funktionsprinzip, Materialien mittels unterschiedlicher elektrostatischer Aufladungs- bzw. Entladungspotenziale voneinander zu trennen. So kann eine Trennung von MP (geringe Konduktivität) von mineralischen Stoffen (durchschnittlich höhere Konduktivität) erzielt werden. Corona-Walzen-Scheider (KWS) machen sich dieses Prinzip zu Nutze und kommen in Form großer Maschinen in der Recyclingindustrie zur Anwendung. In der MP-Forschung wurde das Verfahren bisher an wenigen Studien untersucht. Mit einem kleinen Messmodell eines KWS konnte gezeigt werden, dass eine Abtrennung von Sedimenten erfolgt und dadurch MP aufkonzentriert wird. Diese erste Aufkonzentrierung ermöglicht es, große Probenvolumina auf MP zu untersuchen, wenngleich weitere Auftrennungsverfahren, wie z. B. eine Dichteseparation, unabdingbar bleiben (zumindest für Partikel-basierte Detektionsverfahren).

Einschränkungen weist dieses Verfahren hinsichtlich der Partikelgröße und Beschaffenheit der Probenmatrix auf. Hohe Wiederfindungsraten (bis zu 100 n%) wurden mit großen MP- Partikeln (>2 mm) erzielt und nahmen mit abnehmender Größe ab (~45 n% bei 20 µm). Hier zeigte sich, dass die Präsenz von sehr feinkörnigen Sedimenten die Wiederfindungsraten einzelner MP-Größen weiter reduzieren kann. Generell führte eine feinkörnige, organikreiche Probenmatrix zu einer schlechteren Trennleistung, was das Probenvolumen nur unzureichend reduzierte. Auch die mineralische Zusammensetzung der Matrix zeigte einen Einfluss auf die Massenreduktion.

Die elektrostatische Trennung mit dem KWS kann für (vornehmlich sandige) Proben empfohlen werden, in welchen größeres MP (>500 µm) untersucht wird und die Reduktion großer Ausgangsvolumina erforderlich ist, wie dies z. B. für typische Ostsee

¹⁰ S. Felsing, C. KochleuKochleuKochleus, S. Buchinger, N. Brennholt, F. Stock, G. Reifferscheid, 2018, Environmental Pollution 234, 20–28.

K. Enders, A.S. Tagg, M. Labrenz, 2020, Frontiers in Environmental Science 8: 112, K. Enders, R. Lenz, J.A. Ivar do Sul, A.S. Tagg, M. Labrenz, 2020, MethodsX 7: 100784.

Strandsand-Proben der Fall sein kann. Auf Grund der Variabilität der Wiederfindungsraten vor allem bei kleinem MP wird empfohlen, interne Standards zu verwenden. Zudem sollte bedacht werden, dass die elektrostatische Separation, vor allem bei kleinem MP, weitere anschließende Aufarbeitungsschritte bedingt und mit jedem zusätzlichen Schritt auch potenzielle zusätzliche Verluste sowie Kontaminationsrisiken einkalkuliert werden müssen.

6.4 Chemische Behandlung

Jutta Kerpen, Oliver Knoop¹¹

Für die chemische Behandlung kommen oxidative Verfahren, Säure- oder Basenaufschlüsse in Betracht. Der kritischste Punkt bei der chemischen Behandlung ist die mögliche Degradation, mechanische Beschädigung oder Entfärbung von MP-Partikeln, bei bestmöglicher Entfernung aller organischen Bestandteile der Probe. Diese organischen Bestandteile können sich je nach Art der Probe sehr stark unterscheiden und u.a. aus Mikroorganismen/Biofilmen, Pflanzenresten, Humus oder Organismen (z.B. Muscheln, Würmer, Fische, Gewebeproben) bestehen. Mittels einer chemischen Behandlung können organische Bestandteile entfernt und so die MP-Partikel isoliert werden.

Säureaufschlüsse, beispielsweise mit Salpetersäure (HNO₃) oder Salzsäure (HCl) erwiesen sich als ungeeignet, da viele Polymere gegenüber Säuren empfindlich sind und leicht degradiert werden. Zudem bewirken niedrigdosierte Säuren keine ausreichende Entfernung der organischen Materie. Auch Basenaufschlüsse zeigen degradierende Effekte auf einige Polymere, werden jedoch häufiger für biologische Proben eingesetzt. So greift 10 v% Kaliumhydroxid (KOH), ebenso wie Natriumhydroxid (NaOH) einige Polymere (z.B. PET, PLA) an und erreicht nur teilweise gute Entfernungsraten für organische Materie.

¹¹ Al-Azzawi, Mohammed S.M.; Kefer, Simone; Weißer, Jana; Reichel, Julia; Schwaller, Christoph; Glas, Karl; Knoop, Oliver; Drewes, Jörg E. 2020. *Water* 12, no. 9: 2445. DOI: 10.3390/w12092445.

Wolff, Sebastian; Kerpen, Jutta; Prediger, Jürgen; Barkmann, Luisa; Müller, Lisa (2019): *Water Research* X 2, p. 100014. DOI: 10.1016/j.wroa.2018.100014.

Oxidative Verfahren, meist basierend auf 10 bis 35 v% Wasserstoffperoxid (H_2O_2), werden vermehrt eingesetzt, wobei unterschiedliche Temperaturen und Aufschlusszeiten von Stunden bis Tagen berichtet werden. Niedrigprozentige Lösungen lassen bei Temperaturen bis 40°C die MP- Partikel weitestgehend unbeschadet, allerdings werden hierdurch die organischen Bestandteile bisweilen nur unzureichend zersetzt. Bei höheren Konzentrationen und Temperaturen kann eine gute Entfernungsleistung erreicht werden, jedoch sind leichte Veränderungen an den MP- Partikeln festzustellen. Bei der sogenannten Fenton-Reaktion wird die Bildung von Hydroxyl-Radikalen aus Wasserstoffperoxid über Eisen (II) katalysiert. Dadurch kann der Probenaufschluss stark beschleunigt werden (Minuten bis Stunden), und zeigt gute Entfernungsraten für organische Bestandteile von z. B. Klärschlamm, bei nur geringen Auswirkungen auf verschiedene MP- Partikel. Jedoch fallen bei der Fenton-Reaktion Eisenoxide aus, die eine anschließende spektroskopische Detektion stören. Neben H_2O_2 kann Natriumhypochlorit (NaClO) als Oxidationsmittel eingesetzt werden.

Die MP- Partikel können durch Aufquellen größer oder durch Degradation bzw. Fragmentierung kleiner werden. Letzteres sorgt für einen Anstieg der Partikelzahl und somit ggf. zu Überbefunden. Die Spektren der Polymere bei der nachfolgenden Detektion mittels FTIR oder μ -Raman können z.B. durch Oxidationen an der Oberfläche ebenfalls beeinflusst werden und die Identifikation erschweren oder verhindern. Deshalb müssen für die entsprechenden Polymere jeweils Beständigkeitstests durchgeführt und Wiederfindungsraten sowie Blindwerte für das eingesetzte Aufbereitungsverfahren bestimmt werden.

Die Wahl eines Aufschlussverfahrens muss daher jeweils an die Beschaffenheit der Probe, den erwarteten Polymeren und die Detektionsmethode angepasst werden. Bei der Verwendung von Aufschlussverfahren, die bestimmte Polymere stark degradieren können, muss dies bei der Berichterstattung berücksichtigt und deutlich vermerkt werden.

Im Folgenden sind beispielhaft zwei validierte Aufbereitungsverfahren für Abwasser und Klärschlamm aufgeführt.

- Behandlung der aufkonzentrierten Probe mit Fenton (FeSO_4 bei pH 3 und kontinuierlicher Zugabe von 30 v% H_2O_2 . Auflösung ausgefallene Eisen Partikel durch Zugabe von konz. H_2SO_4 für 30 s und anschließender Filtration.
- Behandlung der aufkonzentrierten Probe mit 50 v% H_2O_2 bei 50°C 24 h, erneute Aufkonzentrierung, Behandlung in NaClO (12 v%) bei Zimmertemperatur 6 d.

6.5. Enzymatische Aufbereitung

Jens Reiber

Der Einsatz von enzymatischen Aufbereitungsmethoden hat zum Ziel, MP schonend von organischen Fremdstoffen zu extrahieren und als Partikel zu erhalten. Die meisten enzymatischen Aufbereitungen werden weiterhin durch zumindest einen oxidativen Schritt mit H₂O₂ (vgl. 6.4) ergänzt. Die eingesetzten Enzyme, die jeweils andere Verbindungen zersetzen, benötigen unterschiedliche Bedingungen (Reaktionspuffer, pH-Wert, Temperatur u.a.), unter denen sie optimal die Prozesse katalysieren können. Beim Einsatz von mehreren Enzymen an einer Probe müssen diese unter Umständen nacheinander verwendet werden. Die Auswahl der Enzyme richtet sich nach der Matrixzusammensetzung (Tabelle 9). Zwischen den enzymatischen Schritten, die in Lösung durchgeführt werden, sind volumenreduzierende Schritte wie Filtration oder Siebung notwendig. Die MP liegen nach der enzymatischen Behandlung in der Regel auf Substraten oder dispergiert in Lösung vor. Im Folgenden findet sich eine Auflistung gängiger Enzyme mit den Bindungen, die gespalten sowie den Verbindungen, die zersetzt werden.

Tabelle 9: Übersicht gängiger Enzyme

Enzym	Spaltung	Abbau
Cellulase	Endo-1,4-beta-glycosidische-Bindungen	Cellulose
Protease	Peptidbindungen	Proteinen
Lipase	Ester-Bindungen von Triacylglyceriden	Fetten und Ölen
Amylase	1,4-α-D-glycosidische-Bindungen	Stärke
Chitinase	1,4-β-poly -N-acetylglucosamin-Bindungen	Chitin
Pektinase	1,4- α-D-galactosiduronische-Bindungen	Pektin

Ein Nachteil ist die Dauer einer enzymatischen Behandlung. Ein enzymatischer Schritt kann mehrere Tage Inkubationszeit in Anspruch nehmen. Ein weiterer Nachteil kann zudem ein unvollständiger Abbau der natürlichen organischen Verbindungen sein.

6.6 Chemische Extraktion

Corinna Földi, Georg Dierkes¹²

Unter Standardbedingungen (Raumtemperatur und Normaldruck) sind gängige Polymere (u.a. PE, PP, PET) in den üblichen Extraktionsmitteln nicht lösbar. Durch Erhöhung der Extraktionstemperatur und des Extraktionsdrucks lassen sich diese allerdings lösen, so dass sich mittels chemischer Extraktionsverfahren die zu untersuchenden MP aus größeren Probenvolumina aufkonzentrieren lassen. In einem zweistufigen Verfahren können sowohl anorganische bzw. organische Matrixbestandteile abgereichert als auch MP relativ angereichert werden.

Hierfür wird die Trockenprobe in ein Extraktionsgefäß zunächst eingewogen, je nach Probenbeschaffenheit (zu erwartende MP- Konzentration, Homogenitätsgrad, etc.) bzw. Größe der Extraktionsgefäße bis zu mehrere Gramm. In der Reaktionskammer bzw. im Ofen wird die Probe mit einem Lösungsmittel (z. B. Methanol) versetzt und unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen (z. B. 105 bar und 100 °C) werden organische Bestandteile der Matrix gelöst. Das Extrakt wird anschließend von der Probe getrennt und verworfen, so dass in der folgenden Analytik interferierende Substanzen minimiert werden. In einem zweiten Schritt werden die Analyten mittels geeignetem Extraktionsmittel (z. B. Tetrahydrofuran) und erneut erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen (z.B. 115 bar und 185 °C) gelöst und von der Festphase/Matrix separiert. Durch Verdampfung des Extraktionsmittels können die Analyten auf Kieselgel sorbieren, anschließend homogenisiert und ein Aliquot der Probe mittels thermoanalytischer Verfahren quantifiziert werden. Eine relative Anreicherung der MP kann durch eine geringere Masse des Kieselgels als für die Einwaage der Probe erreicht werden. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Automatisierbarkeit und Geschwindigkeit. So sind auch komplexe Boden-/Sedimentproben nach wenigen Stunden messbereit. Der Nachteil liegt in der Verwendung von großen Mengen zum Teil toxischer, organischer Lösungsmittel. Da mit dem Auflösen der Polymere die ursprünglichen Partikel verloren gehen, ist die Extraktionsmethode nicht für Methoden zur Bestimmung der MP- Partikelanzahl geeignet.

¹²G. Dierkes, T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi, T. Ternes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2019, 411, 6959-6968.

7. Metrologie und Prüfung

Dieses Kapitel fasst die wichtigsten metrologischen Aspekte zusammen. Das ist zum einen die Sicherstellung der angemessenen Funktion von Messeinrichtungen zur MP- Detektion mittels Referenzmaterialien und Ringversuchen, zum anderen Kriterien der Überwachung von Prozessen und Produkten, bei denen MP entstehen kann bzw. in die Umwelt freigesetzt wird.

7.1 Referenzmaterialien

Korinna Altmann¹³, Kyriakos A. Eslahian

Referenzmaterialien sind wichtig für die Genauigkeit und die Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen. Die Eigenschaften von Referenzmaterialien müssen sehr gut beschrieben sein und dürfen nur geringfügig abweichen. Dazu gehören die chemische Zusammensetzung, die Homogenität Referenzmaterials sowie die Rückführbarkeit dieser Größen auf einen Standard (in der Regel SI Einheit) und eine definierte Messunsicherheit. Referenzmaterialien können als reine Substanzen vorliegen, in diesem Falle reine MP- Partikel oder in einer Matrix eingemischt. Letztere werden als Matrix-Referenzmaterialien bezeichnet. Matrix-Referenzmaterialien müssen hinsichtlich aller Gehalte bestimmter Haupt-, Neben- oder Spurenbestandteile charakterisiert sein.

Da sich die MP- Analytik aus drei Teilschritten zusammensetzt (Probenahme, Probenaufbereitung und Detektion) und alle diese Einzelschritte komplex in der Handhabung und dem analytischen Ergebnis sind, ist eine Kalibrierung der Verfahrensschritte mit geeigneten Referenzmaterialien unabdingbar.

Bei der Auswahl von MP-Referenzpartikeln für die Validierung der Analytik von Umweltproben sollte zunächst ein besonderes Augenmerk auf die Umweltrelevanz gelegt werden. Die am häufigsten in der Umwelt detektierten thermoplastischen Polymersorten sind PE, PP, PS, PET, PA und PVC; diese Polymersorten sind also

¹³ K. Altmann, Y. Hassanein, V. Wachtendorf, P. Fengler, F. Milczewski, H. Emteborg, U. Braun, Production of microplastic reference materials for validation of analytical methods. Submitted.

E. von der Esch, M. Lanzinger, A. J. Kohles, C. Schwaferts, J. Weisser, T. Hofmann, K. Glas, M. Elsner, N. P. Ivleva, *Frontiers in Chemistry* 8(169).

besonders von Interesse. Thermoplastische Polymere liegen in der Umwelt selten in ihrer ursprünglich synthetisierten Form vor, sondern sind durch verschiedene Witterungseinflüsse (Feuchtigkeit, UV-Strahlung, Temperatur, Mechanik) gealtert bzw. degradiert. MP-Partikel dieser Polymersorten liegen häufig partiell oxidiert, mit unregelmäßigen Formen oder aber faserförmig vor. Es sollte deshalb auf den Einsatz von künstlich gealterten Materialien als Referenzmaterial besonders geachtet werden. Ebenfalls häufig werden in der Umwelt Fasern aus textilen Anwendungen oder Partikel aus Reifenabrieb detektiert. Sie sind nicht unbedingt gealtert, da sie mechanisch generiert werden können und kämen auch als Referenzmaterial in Betracht.

MP-Referenzpartikel sollten den Größenbereich der MP-Definition (Tabelle 1) abdecken und nach Möglichkeit variabel hinsichtlich ihrer Form (inklusive sphärischer Partikel, Fasern, Folienfragmente) eingesetzt werden. Je nach Fragestellung werden nur einige wenige Partikel benötigt oder größere Mengen, was im Hinblick auf die Kosten für das Referenzmaterial relevant sein kann.

Es empfiehlt sich deshalb jeweils im Einzelfall konkrete Szenarien realitätsnah zu betrachten. Spezifische Polymersorten und -formen können gealtert oder als Ausgangspolymer verwendet und anschließend nur diese in der Analytik detektiert bzw. beschränkt betrachtet werden.

Für einzelne Polymersorten sind kommerziell erhältliche Partikel mit enger Größenverteilung verfügbar (ca. 50 µm). Die Auswahl ist jedoch begrenzt und häufig entsprechen chemische Zusammensetzung und Partikelform nicht den tatsächlichen Funden in Umweltproben.

In der Praxis zeigt sich, dass ein Größenbereich von ca. 50 – 1.000 µm sehr gut mit kryo-gemahlener, gealterter oder neuwertigen Polymeren aus Kunststoffpellets oder Kunststoffprodukten abgedeckt werden kann. Je nach betrachteter Polymersorte und Partikelform sind die Herstellungsbedingungen anzupassen. Die resultierenden Partikelgrößenverteilungen sind sehr breit (mehr als 200 µm im mittleren Partikeldurchmesser), was jedoch auch dem beobachteten Vorkommen in der Umwelt entspricht.

Für Partikelgrößen deutlich kleiner 10 µm ist eine Kryo-Mahlung kritischer, da zum einen nur ein geringer Anteil des eingesetzten Mahlgutes diese kleinen Partikelgrößen erreicht, zum anderen kann es beim Umfüllen zu Verlusten der kleinen Partikel kommen, weil diese Partikel sehr leicht luftgetragen werden. Für diese Partikel empfiehlt sich eine mechanische Zerkleinerung in Lösungen (u. a. mittels Ultraschallbehandlung),

was für gealtertes PS und PET ($1\mu\text{m} - 1\text{mm}$, $< 1\mu\text{m}$) realisiert werden kann. Partikel kleiner $10\mu\text{m}$ können auch durch eine kontrollierte Synthese aus polymeren Grundbausteinen hergestellt werden, wie es für PS- Partikel im Bereich von Nanomaterialien bereits üblich ist. Letzteres, die Bereitstellung von MP- Partikeln in einer Matrix, ist ein Matrix-Referenzmaterial und erfordert besondere Aufmerksamkeit hinsichtlich der Homogenitätskontrolle, da die Partikel möglicherweise nicht homogen in der vorliegenden Lösung verteilt sind.

Für alle MP- Referenzmaterialien, separat oder in Matrix eingebettet, ist eine chemische Charakterisierung der Zusammensetzung, eine Homogenitätsprüfung hinsichtlich der vorgesehenen Mindesteinwaage für eine Einzelbestimmung und gegebenenfalls auch eine Stabilitätsprüfung (wahrscheinlich weniger relevant) durchzuführen. Idealerweise sollte die Homogenitätsprüfung (hinreichend) präzise und mit einem unabhängigen Verfahren gegenüber den im Rahmen eines Ringversuches/ Vergleichstests zu prüfenden Verfahren erfasst werden. Das Ergebnis dieses Tests muss auf eine anerkannte, internationale Referenz zurückführbar sein (vorzugsweise SI basiert) und eine Messunsicherheit angeben.

Sofern die Homogenitätsprüfung nicht direkt an einem Matrix-Referenzmaterial erfolgen kann, ist eine „*One - Shot*“ Abfüllung durchzuführen. Hier werden alternierend individuelle Gebinde mit Matrix-Referenzmaterialien und MP- Referenzmaterialien kontinuierlich befüllt und lediglich die Gebinde der reinen MP- Referenzmaterialien einer Homogenitätskontrolle unterworfen. Innerhalb dieser Abfüllung wird so die Homogenität der MP- Partikel in Matrixmaterial kontrolliert. Ein solches Gebinde eines einzelnen Matrix-Referenzmaterials kann nur komplett verwendet werden (eine komplette Analyse je Gebinde), eine Aliquotierung ist nur möglich, wenn das Endergebnis als Summe der Einzelmessungen angegeben wird.

Für die Verwendung von MP- Referenzpartikeln für (öko-)toxikologische Bewertungen muss in Bezug auf wirkungsrelevante Partikelgrößen mit definierter Zusammensetzung ausgewählt werden. Es sind realitätsnahe, gealterte MP Partikel mit Umweltrelevanz zu wählen. Auch eine homogene Verteilung und eine realitätsnahe Konzentration im zu betrachtenden Umweltmedium ist hierbei zu berücksichtigen.

7.2 Quantitative Methodenentwicklung

Susanne Richter, Christian Hagendorf ¹⁴

Aus metrologischer Sicht erfordert die Analytik von MP neben repräsentativen und aussagekräftigen Verfahren zur Probenahme, -aufbereitung und Detektion auch definierte und reproduzierbare analytische Abläufe für die verwendeten Prozesse und Materialien.

Für eine solche Validierung der Detektionsverfahren (inklusive der Bestimmung von Prozess- und Laborblindwerten) spielen neben den oben benannten Referenzmaterialien die verwendeten Filter und Laborbedingungen in Wechselwirkung mit der finalen MP-Messung eine zentrale Rolle für Nachweisgrenzen im Hinblick auf MP-Größe, MP-Gehalte und die statistische Messwertkontrolle. Auf der Grundlage von verfügbaren Filtrationsmaterialien (z.B. Metall-Gewebe, Silizium, Aluminiumoxid, Polycarbonat) und messtechnischen Randbedingungen (siehe Abschnitt 4-6) müssen zentrale Aspekte für eine metrologisch fundierte Methodenentwicklung festgelegt werden.

Insbesondere müssen Verfahren für einen Filtrationsprozess entwickelt werden, die die zuverlässige Bestimmung von Blindwerten und Wiederfindungsraten für MP- Partikel (differenziert nach Sorte, Anzahl, Größenverteilung) mittels spektroskopischer Verfahren erlauben. Damit soll ein Bezugspunkt für die Partikelanzahl und die Bewertung des Detektionsverfahrens etabliert werden.

Die Methodik basiert auf den folgenden Komponenten:

- Einsatz von spezifischen Referenzmaterialien mit definierter Partikelanzahl und -größenverteilungen
- Einheitliche Filtermaterialien, idealerweise mit planaren Oberflächen und breitbandiger optischer Transmission bis in den IR-Bereich bzw. minimaler Reflexion

¹⁴ S. Richter, et al. “A reference methodology for micro plastic particle size distribution analysis: sampling, filter systems and analytical approaches”, to be published.

- Filtration und Trocknungsprozesse mit reduziertem Partikelhintergrund (Laborbedingungen, Grau-/Reinraum), geeignete Labormaterialien und -gerätschaften)
- Korrelative Partikeldetektion zur Bestimmung von Größenverteilung und idealerweise MP-Sorte

Referenz- und Hintergrundwerte dieser definierten Filtrationsexperimente sind zu ermitteln. Als wesentliche Fehlerquellen werden Handhabungsprozesse im Labor (Filtration, Nachspülung, Trocknung) und Kontaminationen von verwendeten Gerätschaften, Lösungsmitteln oder über die Luft erwartet. Der systematische Vergleich dieser mit den unterschiedlichen methodischen Ansätzen der MP- Detektion z.B. im Rahmen von Ringversuchen (Abschnitt 7.3) oder erweiterten Prüfabläufen (Abschnitt 7.4) führt zu einer verbesserten Einordnung der erzielten Ergebnisse sowie einer Verbesserung der zugrundeliegenden analytischen Abläufe.

7.3 Durchführung von Ring- und Vergleichsversuchen

*Korinna Altmann, Roland Becker*¹⁵

Ein Ringversuch kann mit unterschiedlichen Zielsetzungen durchgeführt werden. Sie werden z. B. zur Validierung von Analyseverfahren, zur Prüfung der Eignung von Laboratorien oder zur Charakterisierung von Proben (z. B. Referenzmaterialien) eingesetzt. Dieses Ziel ist ein zentrales Element der externen Qualitätssicherung für Prüflaboratorien und wird als solches in der Norm DIN EN ISO/IEC 17025 (Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien) ausdrücklich empfohlen.

Ringversuche werden grundsätzlich durch die gleichzeitige Messung mehrerer Laboratorien an identischen (homogenen) Teilmengen der Probe oder des Materials unter Anwendung identischer oder unterschiedlicher Verfahren (je nach Zielsetzung der Prüfung) durchgeführt. Eine angemessene Anzahl an Wiederholungsmessungen und die Bestimmung von Labor- und Prozessblindwerten (hierzu siehe Empfehlungen in Kapitel 3-6) ist erforderlich. Die statistische Auswertung von Ringversuchen ermöglicht

¹⁵ R. Becker*, K. Altmann, T. Sommerfeld, U. Braun, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 148 (2020) 104829.

Aussagen über die Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Analyseverfahren, Kennwerte von Proben/ Referenzmaterialien und die Messkapazität der teilnehmenden Laboratorien.

MP liegt in der Umwelt nicht als reines, definiertes „Pulver“ vor, es ist in die Umweltmatrix (z. B. Wasser, Boden, Sediment, Biota) integriert. Ringversuche zur Validierung von Analyseverfahren benötigen deshalb ein homogenes Matrix-Referenzmaterial. Je nach Fragestellung des Ringversuches sind solche Matrix-Referenzmaterialien spezifisch auszuwählen, ihre zu untersuchenden MP-Partikelzahlen oder Gehalte hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens einzustellen und auf Homogenität zu überprüfen.

Abhängig von der Kunststoffart (Dichte, Polarität), den Oberflächeneigenschaften (oxidierte Oberfläche, Belegung mit agglomerierten natürlichen Partikeln oder Biofilmen) und der Größe und Form des Partikels verteilen sich MP- Partikel unterschiedlich in der Umweltmatrix. Das hat zur Folge, dass MP- Suspensionen nicht homogen sind oder MP- Partikel sich in Gemengen leicht von der Matrix separieren.

Der Zusatz von Kompatibilitätsagenzien (Additive zur Verträglichkeit zweier unterschiedlicher Stoffe, z.B. Tenside) für MP in Lösungen oder die Zumischung von MP zu natürlichen Partikelmengen mit vergleichbaren Eigenschaften kann zu einer besseren Verteilung im Medium führen, jedoch können solche Agenzien oder Partikel zusätzliche Aufbereitungsschritte oder Komplikationen/Störungen bei der eigentlichen Messung nach sich ziehen.

Es ist schwierig, homogene Suspensionen oder Gemenge herzustellen. Entsprechend können Matrix-Referenzmaterialien mit sehr geringen MP- Gehalten oder Partikelzahlen nur eingeschränkt hergestellt werden, wenn dies gemäß den Kriterien eines Referenzmaterials (Homogenität der MP- Gehalte bei definierter Mindestprobenmenge, sowie Stabilität der MP- Verteilung, also keine Entmischung nach Herstellung) erfolgen soll. Die Konzeption eines Ringversuches zur Analyse von MP bzw. eines Vergleichsversuchs ist deshalb ein Kompromiss, der die adressierte Fragestellung, die Herstellung von homogenen, realitätsnahen Matrix-Referenzmaterialien und die methodischen Randbedingungen des bzw. der zu bewertenden Verfahren so gut wie möglich abbildet.

Validierung der Detektionsverfahren

Zur Validierung der Detektionsverfahren im Rahmen eines Ringversuchs werden idealerweise nur reine MP Partikel in einer möglichst „inerten Matrix“ (ohne eigenes Signal zum Ergebnis) betrachtet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass letztlich die Überführung der Testprobe in das Analysengerät (z. B. Präparation auf Filtern) bereits einen eigenen Präparationsschritt darstellt, der nicht der reinen methodischen Leistungsfähigkeit des Detektionsverfahrens zugeordnet werden kann. Die methodischen Randbedingungen der verschiedenen Detektionsverfahren sind Tabelle 2 und 3 zu entnehmen (maximal analysierbare Masse pro Probe, maximal analysierbare Partikelzahl pro Probe, untere Nachweisgrenzen).

Validierung der Probenaufbereitung

Die Validierung der verschiedenen Probenaufbereitungsschritte im Rahmen eines Ringversuchs muss sich an der Bewertung der Reduktion der Umweltmatrix (organischer/anorganischer Anteil) aber auch an der Unversehrtheit einzelner Partikel (d. h. Partikelgröße, Partikelmasse) orientieren. Die Auswahl der Matrix richtet sich nach der Fragestellung. Dem Ringversuch zur Probenpräparation schließt sich ein Partikelanzahl oder –masse bezogenes Detektionsverfahren an. Entsprechend muss dem Referenzmaterial eine definierte Partikelzahl / bzw. ein definierter Gehalt an MP-Referenzpartikeln zugesetzt werden. Diese müssen im Rahmen der Möglichkeiten / Leistung der jeweiligen Detektionsverfahren erfassbar sein. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Stabilität der MP-Partikel insbesondere auch durch die Sorte, die Größe und den Alterungszustand bestimmt und daher durch realitätsnahe Partikel abgebildet wird.

Validierung der Probenahme

Die Validierung der Probenahme im Rahmen eines „Ringversuchs“ gestaltet sich ungleich komplizierter. Hier sind Matrix und Zusammensetzung des Umweltmediums von ausschlaggebender Bedeutung. Auch hier muss eine definierte Partikelzahl bzw. Masse an MP-Referenzmaterial zugesetzt bzw. ein geeignetes Volumen beprobt werden, um das zugesetzte MP im Rahmen der Möglichkeiten der verschiedenen Detektionsverfahren zu erfassen. Getestet wird hier das subjektive Verhalten der unterschiedlichen Probennehmer. Dazu ist es erforderlich, dass Probennehmer an einem Ort gleichzeitig bzw. hintereinander eine Anlage oder eine Fläche beproben. Da es praktisch keine MP-freien Umweltmedien gibt, ist im Vorfeld zwingend notwendig, die MP Grundbelastung mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit für alle relevanten

Verfahren zu bestimmen. Hierbei ist es wichtig zu erfassen, wie homogen bzw. heterogen die jeweiligen Polymerarten jeweils vorliegen. Es ist hier zu berücksichtigen, dass zum Teil sehr hohe MP-Partikelzahlen bzw. MP-Gehalte zugesetzt werden müssen, was kostentechnisch kritisch sein kann. Hier kann gegebenenfalls auch auf kommerziell erhältliche MP-Partikel mit eingeschränkter chemischer Zusammensetzung oder eingeschränkter Partikelform zurückgegriffen werden.

7.4 Testen von Prozessen und Produkten

Claudia Heller, Monika Fuchs

Dieses Unterkapitel adressiert die Prüfung von spezifischen Prozessen und Produkten, die zur Emission von MP in die Umwelt führen und Gegenstand von Projekten im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Plastik in der Umwelt“ sind.

Prüfung des Waschprozesses von Textilien

Die Pflegephase von Bekleidung und Textilien im Haushalt umfasst im Wesentlichen die Schritte Waschen und Trocknen. Beide Prozesse sind komplex und werden von zahlreichen Parametern beeinflusst, daher muss die gewählte Vorgehensweise sehr gut beschrieben sein. Folgende Parameter sind für den Waschprozess festzulegen:

- Waschmaschine
- Waschprogramm
- Waschmittel
- Wäscheposten inkl. Verschmutzung

Generell müssen die Parameter exakt und detailliert beschrieben werden und über die Dauer der Prüfung möglichst standardisiert und konstant gehalten werden. Je nach Ziel der Untersuchung kann jeweils ein Parameter variabel gemacht werden. Im Folgenden wird aufgezeigt wie die Parameter standardisiert werden können mit dem Ziel, den deutschen Durchschnittshaushalt abzubilden.

Eine für deutsche Haushalte repräsentative Waschmaschine ist eine Trommelwaschmaschine mit einer Öffnung auf der Vorderseite der Trommel (Frontlader). Die maximale Beladungsmenge sollte zwischen 6 und 10 kg liegen. In der Normung rund um die Wäschepflege ist ein sogenannter „Wascator FOM 71CLS“ die Referenzwaschmaschine.

Waschprogramme variieren hinsichtlich des Flottenverhältnisses (Wasser/Textil Verhältnis), des Reversierhythmus (Richtung der Drehung und Stillstand), der Waschzeit, der Temperaturführung und der Schleuderprofile. Waschmaschinen können außerdem über Sensoren verfügen, die das Waschprogramm im laufenden Prozess auf die Gegebenheiten anpassen. Daher muss das Waschprogramm so programmiert werden, dass es bei jedem Waschzyklus exakt gleich abläuft. Zur Kontrolle kann Messtechnik an der Waschmaschine installiert werden. Die Wahl des Waschprogramms und der Waschtemperatur sollte auf Basis der Ergebnisse in wissenschaftlichen Studien durchgeführter Konsumentenumfragen getroffen werden.

Waschmittel ist nach DIN EN ISO 6330 und DIN EN 60456 ebenfalls in standardisierter Form erhältlich. Das passende Waschmittel muss jeweils in Abstimmung mit dem gewählten Wäscheposten ausgesucht werden. Die Dosierung des Waschmittels ist anhand des Härtegrades des Wassers und der gewählten Beladungsmenge zu errechnen.

Wäscheposten treten in vielfältiger Form in Deutschland auf, was einerseits an der Komplexität von Textilien und Bekleidung und andererseits an den individuellen Sortiergewohnheiten der Konsument*innen liegt. Für Deutschland wurden acht Wäscheposten ermittelt, die den realen Umgang mit Wäsche im Haushalt repräsentieren. Innerhalb der Wäscheposten sind jeweils verschiedene Wäschestücke mit jeweils textilspezifischen Eigenschaften vertreten. Wenn das Ziel eine haushaltsnahe Wäsche ist, sollte einer dieser Wäscheposten ausgewählt und ggf. in einer Vereinfachung verwendet werden. Eine Dokumentation der Faltung der Wäschestücke und der Beladungsreihenfolge ist in Anlehnung an DIN EN 60456 erforderlich. Wird ein anderes Ziel verfolgt bietet die DIN EN 60456 Möglichkeiten standardisierte Wäscheposten zu benutzen.

Ein Ziel des Wäschewaschens ist die Schmutzentfernung. Da es zahlreiche verschiedene Schmutzarten gibt, empfiehlt es sich einen standardisierten Schmutz einzusetzen, der direkt auf die Wäschestücke aufgebracht werden kann. Die Menge des Schmutzes muss an die Bezeichnungen *leicht*, *normal*, *stark verschmutzt* in Abhängigkeit der gewählten Beladungsmenge angepasst werden.

Die gesamte Prüfung ist in einem Normalklima durchzuführen, welches nach ISO 139 folgende Bedingungen erfüllen muss: eine Umgebungstemperatur von 20 ± 2 °C und eine relative Luftfeuchte von 65 ± 4 %.

8. Anhang

Abkürzungsverzeichnis der Methoden / technische Begriffe

Abkürzung	Bezeichnung
(μ -)ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>Attenuated Total Reflection</i>) Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (Mikroskopie)
μ -(FT-)IR	(Fourier Transformation) Infrarot Spektroskopie Mikroskopie
μ -Raman	Raman- Mikrospektroskopie
FPA-FTIR	Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie Mikroskopie mit <i>Focal Plane Array</i> Detektor
MIR	Mittleres Infrarot
NIR	Nah Infrarot
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
Py-GC/MS	Pyrolyse Gas Chromatographie Massenspektrometrie
TED-GC/MS	ThermoExtraktionDesorption Gaschromatographie Massenspektrometrie
UV-Strahlung	Ultraviolettstrahlung
PM	<i>Particular Matter</i>
KWS	Korona-Walzen-Scheider
LOD	Nachweisgrenze (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Bestimmungsgrenze (<i>Limit of Quantification</i>)
SI	<i>Systeme Interanational</i>

Abkürzungen der Polymere / Materialien

Abkürzung	Bezeichnung
MP	Mikroplastik
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PS	Polystyrol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
PA	Polyamid
EP	Epoxidharz
PUR	Polyurethanharz
UP	Polyesterharze
TRWP	<i>Tire road wear particle</i>
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk