

Für Mensch & Umwelt

Umwelt 
Bundesamt

Analytik von Plastik in Böden

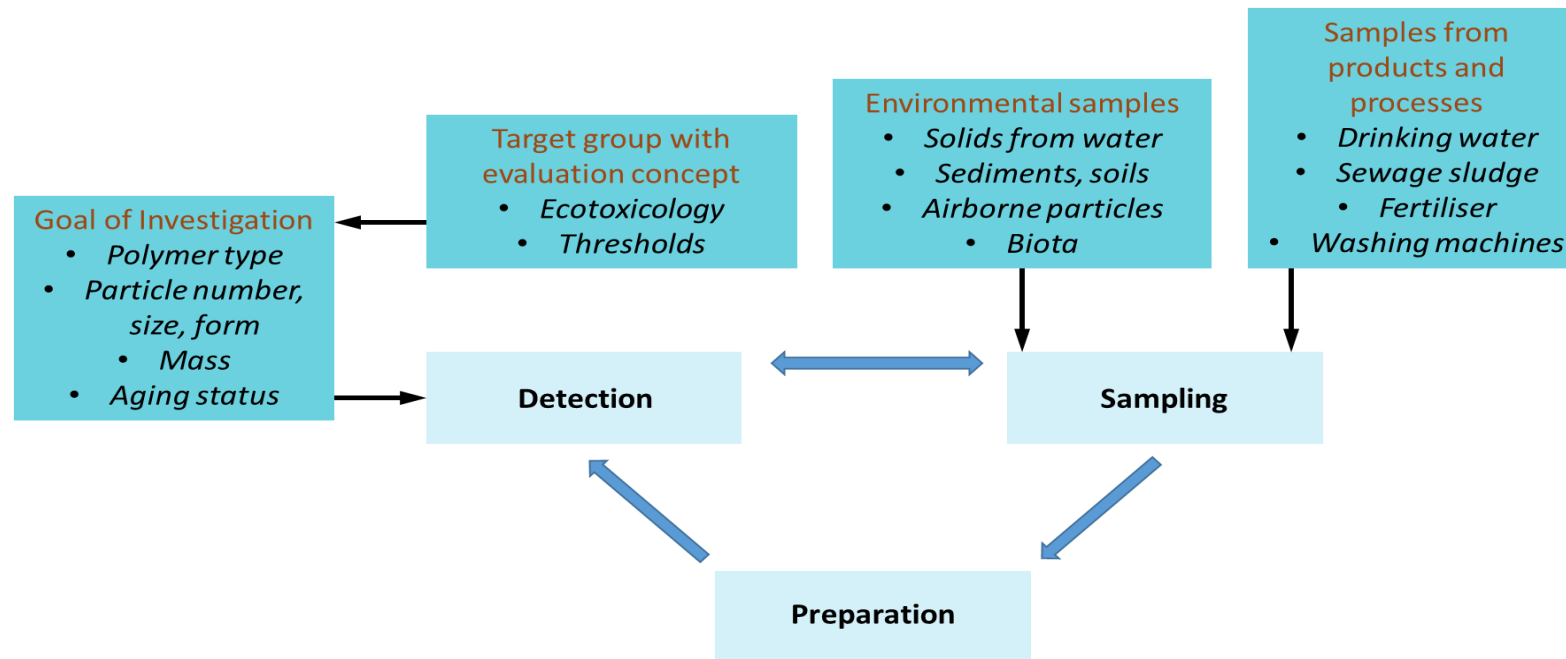
Dr. Ulrike Braun
Umweltbundesamt

Analysis of Microplastics

Which objective should be achieved with the measurements?

What kind of results should be achieved with the measurements?

Which environmental media / which products should be sampled?



fast & cost-effective, robust & validated

Overview of methodical parameters for detection methods

without consideration of the sample composition in particular

Properties	Spectroscopic						Thermoanalytical			Chemical
	μ - Raman	IR / FTIR (μ -FPA-)	μ ATR-FTIR	ATR-FTIR	NIR	NIR Imaging	Py-GC/MS*	TED-GC/MS	DSC	ICP-MS
Sample template for measurement	Prepared filter residue	Prepared filter residue	Isolated particles	Isolated particles	Sample	Prepared filter residue	Isolated particles / prepared sample	Sample	Isolated particles / prepared sample	Sample
Maximum analyzable mass in sample	undefined	undefined	undefined	undefined	undefined	undefined	μ g - mg	mg	mg	mg
Maximum particle-number per filter	$10^3 - 10^5$	$10^3 - 10^5$	undefined	undefined	undefined	$10^3 - 10^5$	undefined	undefined	undefined	undefined
Dimension measuring time (real environ. sample)	d - h	d - h	min	min	min	h - min	h	h	h	min
Lower detection limit (in practice)	1 - 5 μ m	10 μ m	25 - 50 μ m	500 μ m	1 m% ***	50 μ m, 5 f% ***	0.01 - 1 μ g (abs)**	0.5 - 2.1 μ g (abs.)**	> 50 μ g	

* Various superstructures of the pyrolysis unit (e.g. Curie point, filament, micro furnace). ** depending on polymer type and pyrolysis unit and inorganic dilution. *** m% = mass percent, f% = area percent

Overview of result generation of the detection methods

Properties	Spectroscopic						Thermoanalytical			Chemical
	μ Raman	IR / FTIR (μ -/FPA-)	μ ATR- FTIR	ATR-FTIR	NIR	NIR Imaging	Py- GC/MS*	TED- GC/MS	DSC	ICP-MS
Type of polymer	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	partially crystalline	just tires
Detectable additives	pigments	no	no	no	no	no	yes	no	no	no
Aging condition	surface oxidation	partly	surface oxidation	surface oxidation	no	no	oxidation	no	no	no
Particle number size, shape	yes	yes	yes	yes	no	yes	no	no	no	no
Contents	no	no	no	no	no	no	yes	yes	yes	yes

Sample Preparation (I)

Adaptation: Real sample => Analysis sample

- Dependent on the type of sample and detection method: aspects of transport, storage, hygenisation, drying, homogenisation, fractionation / sieving
- No general specification of which sample is to be treated in which order, as this depends on the sample type and detection method
- As a rule, multiple repetitions are necessary for the individual steps
- Each additional step carries the risk of contamination and particle loss
- Lack of suitable reference materials (different sorts, aging status, realistic size distribution) for harmonization.



Sample Preparation (II)

- Reduction of the organic content:
acid/base, oxidative:
critical for some polymers,
enzymatic digestion:
time consuming (approx. 2w)
- Reduction of the inorganic content:
density separation,
centrifugation, elution, etc.

Polymer	Conc. Acid (H ₂ SO ₄)	Conc. Base (KOH)	Oxidation (H ₂ O ₂)	Max. Temp./ °C
PE	1	1	1	70
PP	1	1	1	100
PVC	3	1	1	85
PS	2	2	2	70
PET	4	4		60
PA 6	4	4	4	60

1 = stabile, 4 = not stabile, max. Temperature = Service temperature

Polymer	Density	Salt solutions			
PP PE SBR	< 1 g/ml	NaCl (1,2 g/cm ³) pH = 7 Low costs Low tox.	NaI (1,6 g/cm ³) pH = 6 - 9 Moderate costs	ZnCl ₂ (1,6 g/cm ³) pH = 5 Low costs High tox.	Na poly wolfram-mat (1,9 g/cm ³) pH = 3 High costs Low tox.
PS PA EP	1 - 1,2 g/ml				
PET	1,2 - 1,4 g/ml		Moderate costs	Low costs	High costs
PVC PUR TRWP	> 1,4 g/ml		Moderate tox.	High tox.	Low tox.

Probennahme: Vorhandene Dokumente

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



Kriterium	Länderarbeits-gemeinschaft Abfall LAGA PN 98	Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung BBodSchV	DIN ISO 10381 / 18400 Bodenbeschaffenheit - Probenahme
Beprobungsgeräte	Probenahmegerät mit mind. 3-fach Durchmesser der Größtkomponente	Verweis auf DIN 10381-2	Bohrer, Stechzylinder
Anzahl Einzelproben (EPr) für eine Mischprobe (MPr)	mind. 4 EPr pro MPr	15 - 25 EPr je MPr	25 Stück für landwirtschaftliche Untersuchungen
Anzahl Mischproben (MPr)	2 (< 30 m ³) 3 (< 60 m ³) 4 (< 100 m ³) (Auswahl)	Wirkungspfad Boden-Mensch: < 10 000 m ² , eine MPr pro 1.000 m ² Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze: < 10 Ha, eine MPr pro Ha	2 (2-5 Ha) 3 (5-10 Ha) 4 (10-15 Ha)
Beprobungsmenge	Abhängig von Körnung: < 2 mm: 0,5 L EPr 2 - 30 mm: 1 L EPr	Verweis auf DIN 10381-2	Chemische Untersuchungen: mind. 500 g, Referenzmaterial: mind. 2.000 g
Beprobungstiefe	Idealerweise über gesamte Haufwerkshöhe	Wirkungspfad Boden-Mensch: 0-10 bzw. 0-35 cm Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze: 0-30 cm Wirkungspfad Boden-Grundwasser: Horizont- oder Schichtspez. mit max. 1 m Tiefe	jeweils 10 cm Abschnitte, max. 1 m, bei Relation zu Grundwasser auch tiefer
Beprobungsmuster		Repräsentatives Raster	Raster basierend auf gleichseitigen Dreiecken, Quadratraster



Probennahme Böden: Bisher von Fall zu Fall ...

- Landwirtschaftliche Nutzflächen mit aufgebrauchten Düngern (Klärschlamm, Kompost, Laub)
- Vermüllungsschwerpunkte (bzw. städtische Senken) durch Industrie/Baustelle oder städtische Seesedimente
- Bodenflächen von Überflutungsgebieten
- Landwirtschaftliche Nutzflächen mit intensiver Folienbewirtschaftung (Mais)
- Bodenflächen entlang von Straßen (insbesondere Reifenabrieb)

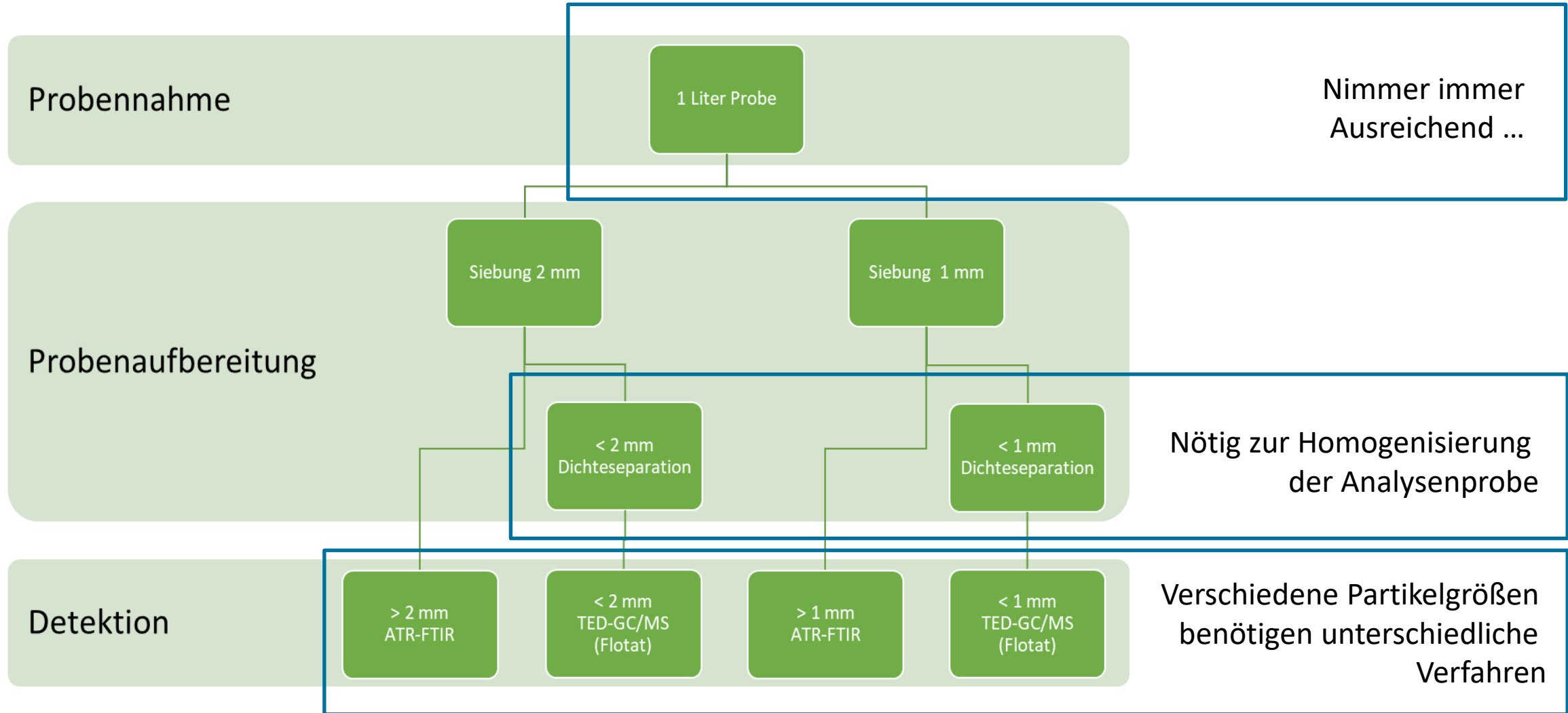


Raster



Transsekten

Probennahme Kompost: Hier nochmal ganz anders ...



Summery

The target group determines the detection method: Mass contents versus particle numbers.

Sample preparation is always (?) necessary to enrich the analyte (microplastic) or to obtain homogeneous analysis samples.

Sampling is still very unclear: aspects of relevance, entry pathways, representativeness of analyte in different size classes.

Vielen Dank!

Eine Initiative des Bundesministeriums
für Bildung und Forschung

Plastik
in der Umwelt

Quellen • Senken • Lösungsansätze



Umwelt 
Bundesamt



UBA - FKZ 3717 72 232 0 Plastik in Böden – Vorkommen, Quellen, Wirkungen

UBA - FKZ 112 685 Vergleich von Methoden zur Bestimmung des
Fremdstoffgehaltes / Kunststoffgehaltes in Komposten und Gärresten

ENSURE: Entwicklung neuer Kunststoffe für eine Saubere Umwelt unter
Bestimmung Relevanter Eintragspfade