

06.11.18

---

# **MIKROPLASTIK SUCHEN UND FINDEN**

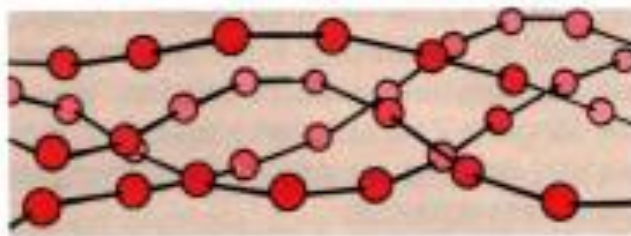
**C. Goedecke<sup>1</sup>, K. Altmann<sup>1</sup>, P. Eisentraut<sup>1</sup>, C. G. Bannick<sup>2</sup>, U. Braun<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung

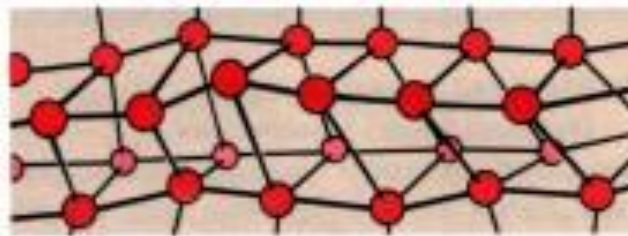
<sup>2</sup> Umweltbundesamt

---

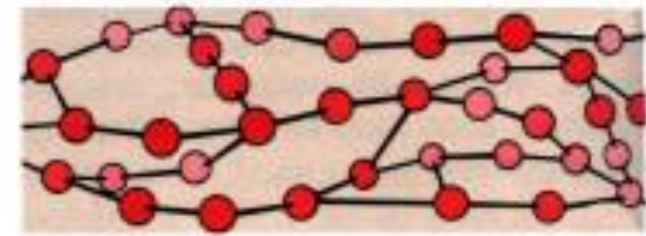
- Plastik umgangssprachlich für Kunststoff: synthetisches Polymer und Additive  
**Polymere** bestehen aus Makromolekülen mit strukturellen Wiederholungseinheiten.  
**Additive** beeinflussen Funktionseigenschaft, z.B. Farbe, Verarbeitung, Stabilität.
- Polymere Makromoleküle: min. 10.000 g/Mol  
(~ 350 Ethylen Einheiten in PE oder ~100 Styrol Einheiten in PS)
- Klassifizierung: **Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere** (Gummi)



Isolierte Ketten



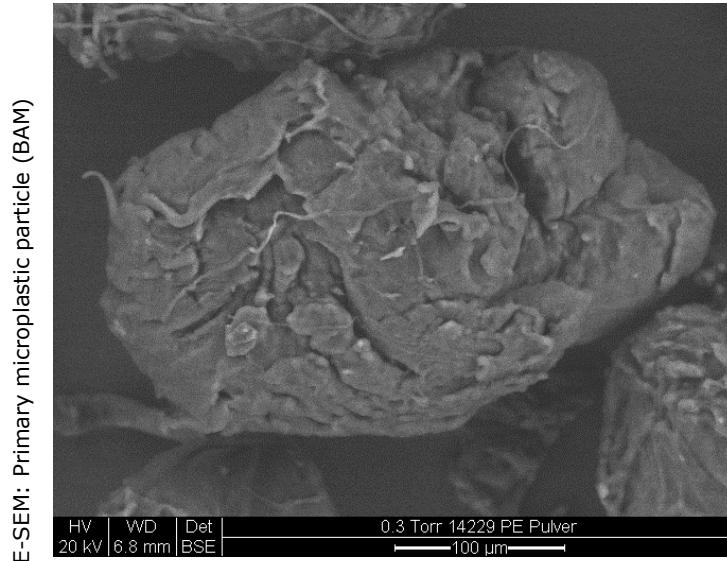
Dichtes Netzwerk



Schwach vernetzte Ketten



# Voraussetzungen an die Mikroplastik (MP) Nachweisverfahren



- Wenige Kunststoffpartikel in verschiedenen, unbekanntenen, makromolekularen Umweltmatrices, nicht homogen verteilt
- Eigenschaften der Kunststoffpartikel sehr unterschiedlich: chem. Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften (Dichte, Größe, Form)

# Ziel: Entwicklung von umsetzungstauglichen MP Nachweis Verfahren

---

Adressat:           Forschung, Behörden & Verwaltung, Unternehmen  
Anforderung:      repräsentativ, harmonisiert, schnell (kostengünstigen), robust  
Information:       Nachweis von MP in Umweltproben, Anlagen und Produkten

=> **Probennahme:** repräsentativ für verschiedene Umweltkompartimente oder Anlagen

=> **Probenaufbereitung:** Abtrennung organische und anorganische Umweltmatrix,  
homogene, hygienische Probe

=> **Detektion:** Charakterisierung und Quantifizierung verschiedener MP Sorten,  
Partikelgröße, Alterungszustand / Oberflächeneigenschaften



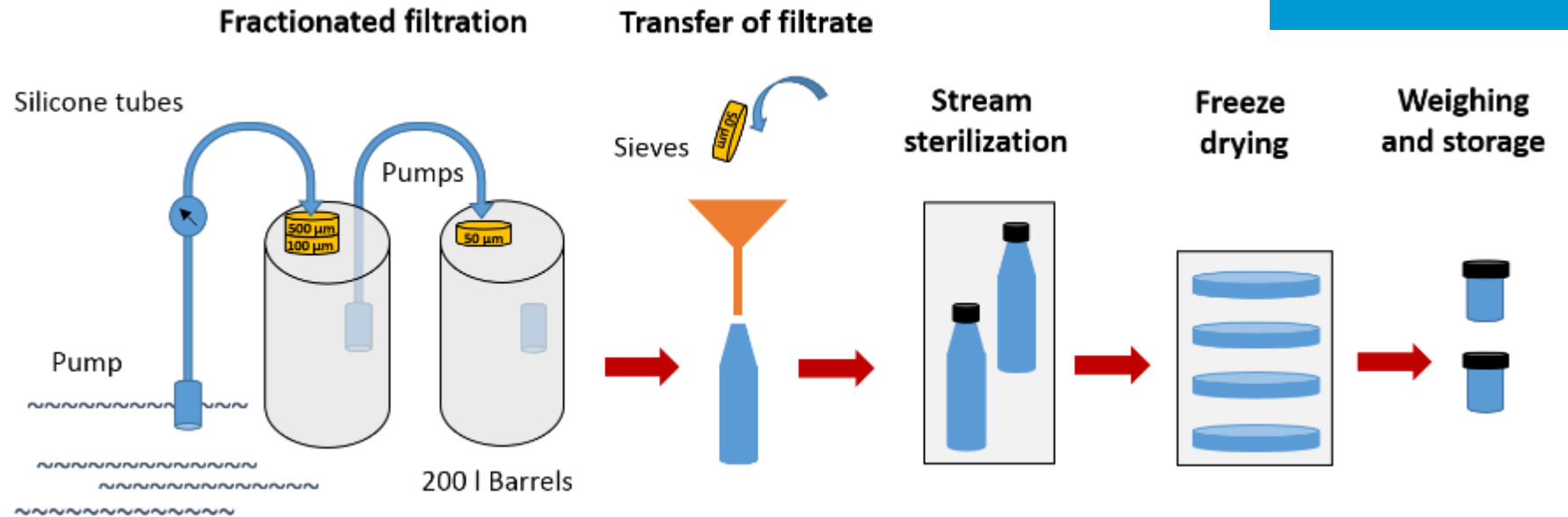
## Schätzungen zu Einträgen (UBA, BAST):

- Zusatz in Produkten ~ 500 t/a
- Sekundärrohstoffdünger ~ 20.000 t/a
- Littering Kunststoffprodukte ~ 50.000 t/a
- Reifenabrieb ~ 100.000 t/a

## Fragestellung:

- Wasserrelevante Einträge?
- Belastung von Gewässern?
- Transportpfade?
- Beitrag Abwasser?
- Reinigungsleistung von Kläranlagen?

# Fraktionierte Filtration mittels optimierten Kaskadenfilter



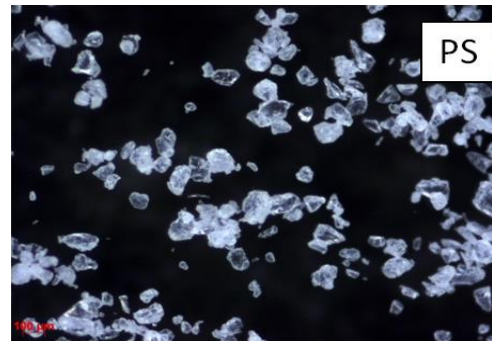
Zeitraum der Beprobung  
vor Ort (500, 100, 50 µm):  
ca. 2 h, Volumen: 1000 L

- **Spektroskopische Verfahren** (Raman, FTIR, NIR)
- **Thermoanalytische Verfahren** (Py-GC-MS, TGA, TED-GC-MS)
- **Nass-chemische Verfahren** (SEC, LC-MS/MS, etc.)

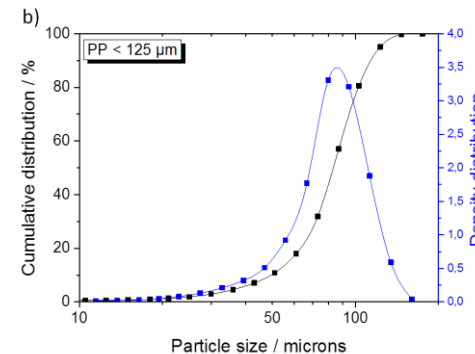
## Herstellung einer Referenzprobe: Boden mit jeweils 1% PE,PP,PS,PET



Cryo-Mahlung

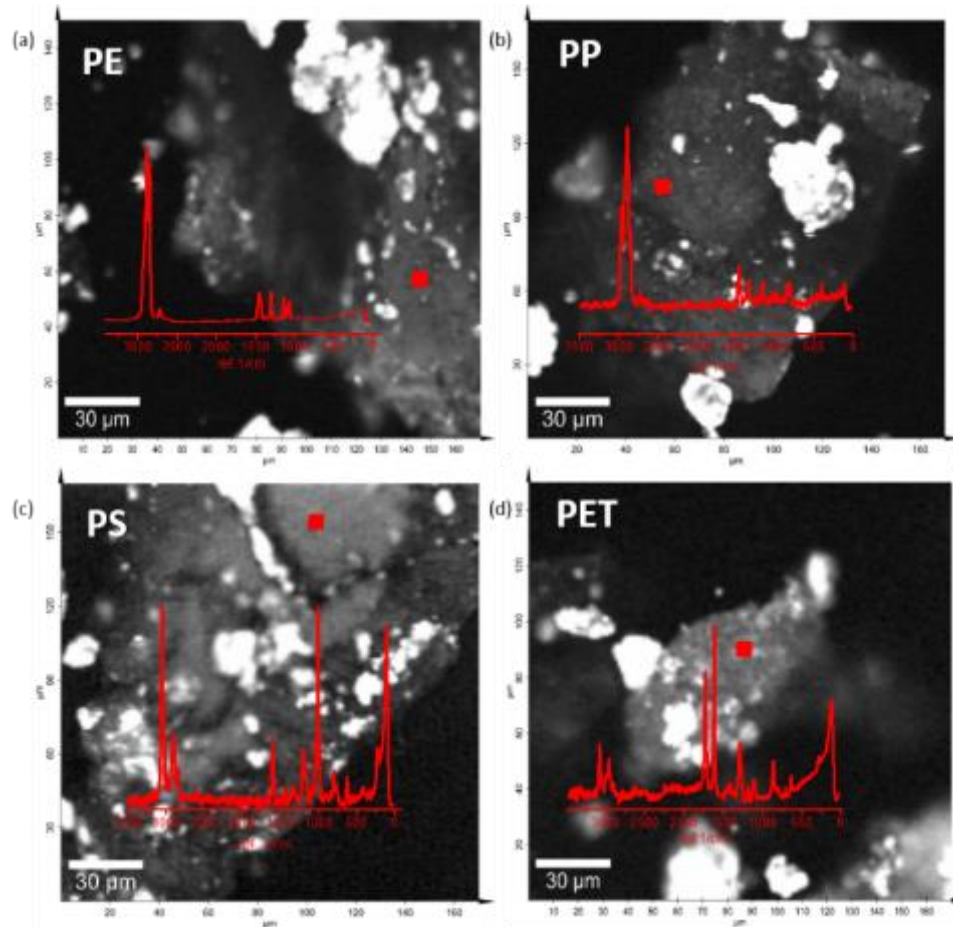


Charakterisierung



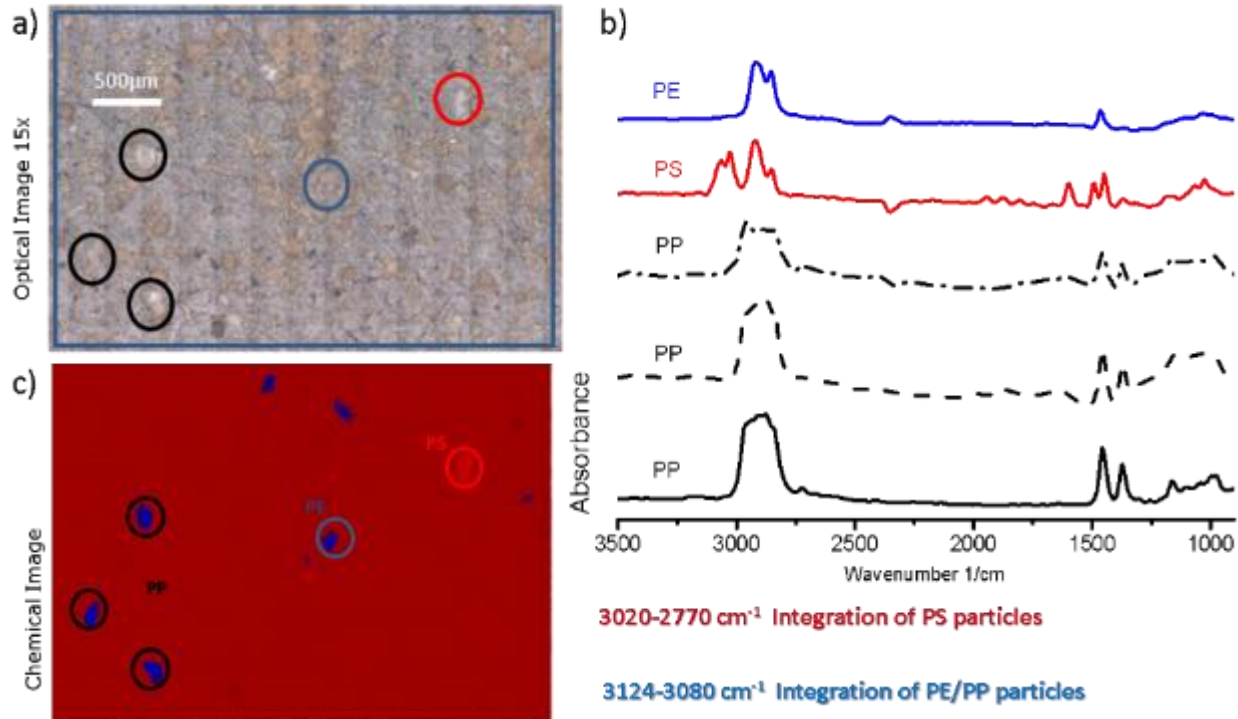
Matrix Mischung

# MP Detektion mit Raman Mikro-Spektroskopie



Mess-Parameter	Probenmasse	~1 µg
	Auflösung	>10 µm
	Probenpräparation	keine
	Meßzeit	~30 min + Glück
Mess-Ergebnis	Identifikation	Ja
	Massenfraktion	Nein
	Degradationszustand	Ja
	Partikelgröße	Ja

# MP Detektion mit Infrarot Mikro-Spektroskopie (FPA Detektor)



Mess-Parameter	Probenmasse	~10 μg
	Auflösung	200 - 10 μm
	Probenpräparation	Transparentes Substrat
	Meßzeit	~6 h + Glück
Mess-Ergebnis	Identifikation	Ja
	Massenfraktion	Nein
	Degradationszustand	Nein
	Partikelgröße	Ja

# Thermogravimetrische Analyse (TGA)

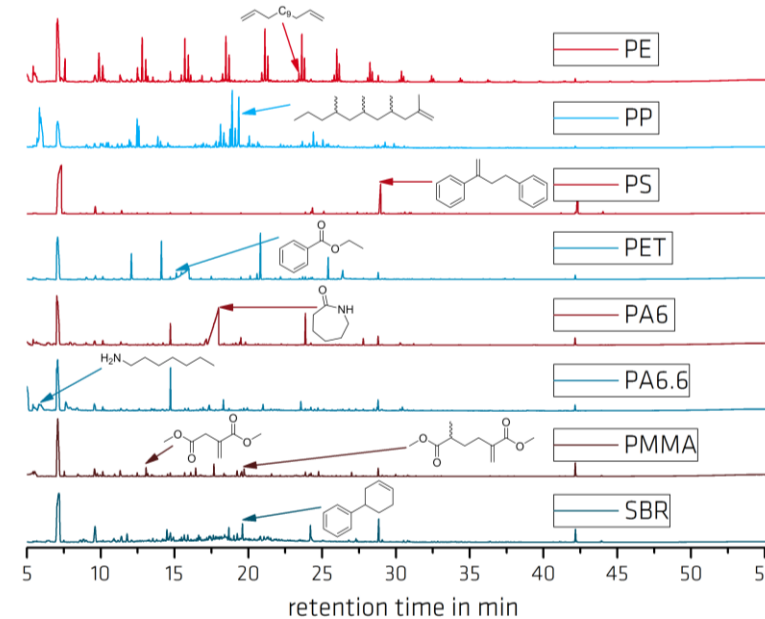
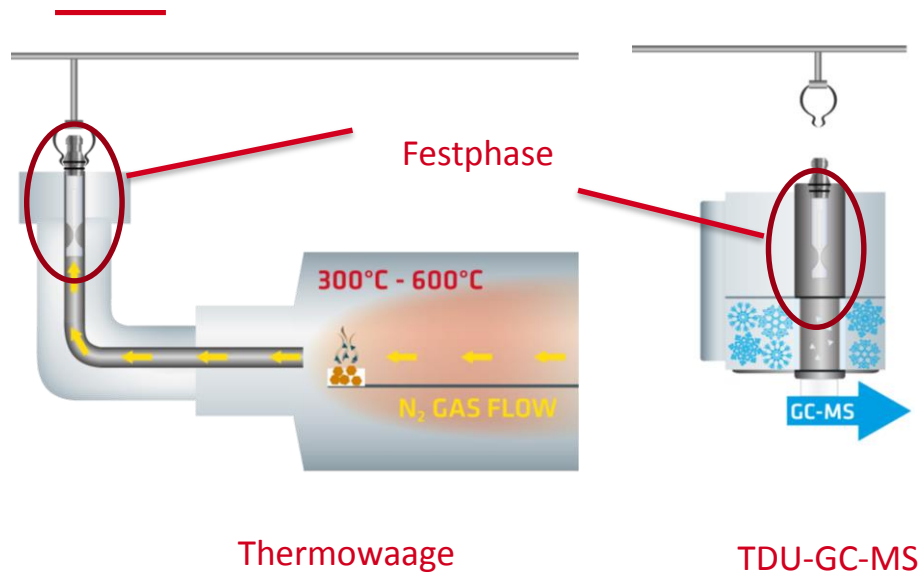
Zersetzungstemperaturen Umweltmatrices: 100-600 ° C

	<b>PP</b>	<b>PE</b>	<b>PET</b>	<b>PS</b>	<b>PA6</b>	<b>PVC</b>
Decomposition temperature area / °C	380 – 480	400 – 500	350 – 450	360 – 450	375 – 480	200 - 500
Gaseous decomposition products in FTIR/MS	methyl sub. alkanes + alkenes	alkenes, alkanes	CO <sub>2</sub> , ethene, arylic acids, esters	styrene, styrene derivates, oligomers	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , capro-lactam, amides	HCl, methane, alkene



**Keine spezifischen Zersetzungstemperaturen für verschiedene Polymere, keine spezifischen Zersetzungsprodukte für PE und PP**

# ThermoExtraktion Desorption Gas Chromatographie Massen Spektrometrie (TED-GC-MS)



## Messprinzip:

- Thermische Zersetzung der Proben, Adsorption + Desorption der Zersetzungsprodukte an unpolarer Adsorber, Analyse mittels GC-MS
- Identifizierung der Polymere durch spezifische Zersetzungsprodukte
- Bestimmung von Massenfraktionen ist möglich

# ThermoExtraktion Desorption Gas Chromatographie Massen Spektrometrie (TED-GC-MS)

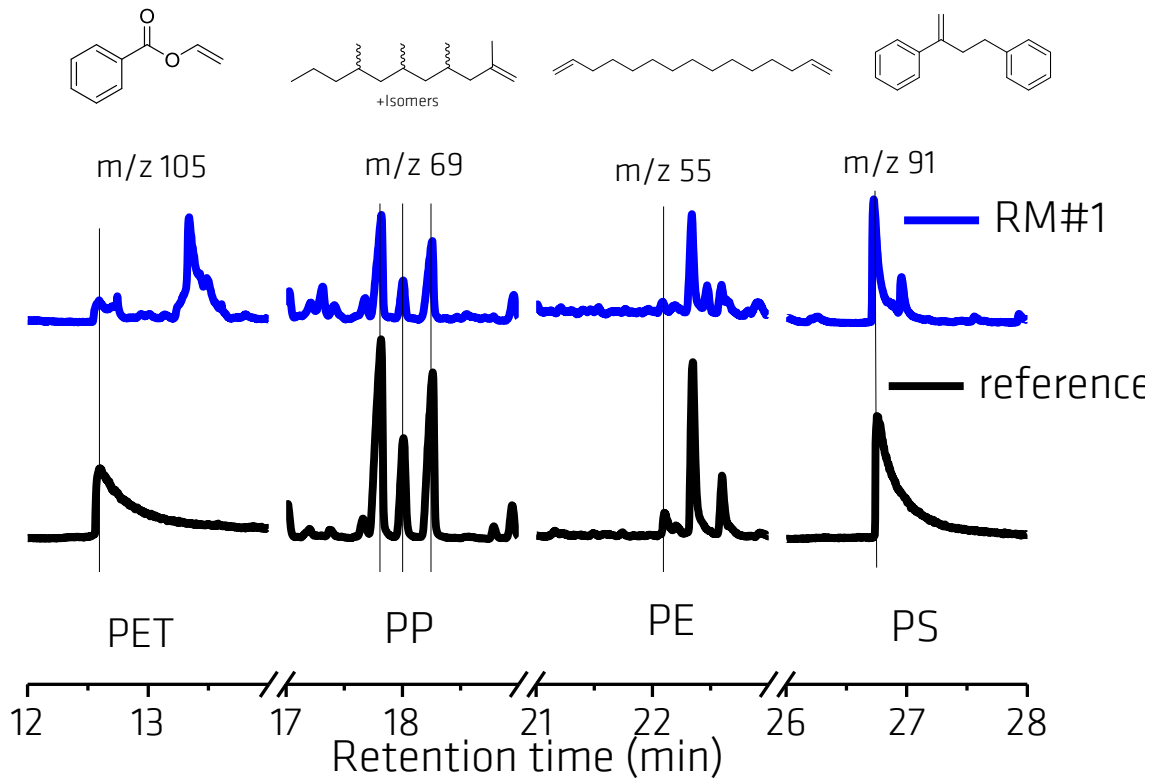


- Vollständig automatisiert
- Probenmengen bis zu 50 mg sind analysierbar
- Messzeit: 2 h 20 min
- Standardabweichungen kleiner 5 %

Polymer	LOD in $\mu\text{g}$
PE	1.6
PP	0.44
PS	0.20
PET	0.68
PA6	0.52
PA6.6	2.8
PMMA	0.20
SBR	0.27

E. Dümichen, P. Eisentraut, C. G. Bannick, A.-K. Barthel, R. Senz, U. Braun, Chemosphere 174 (2017) 572-584.

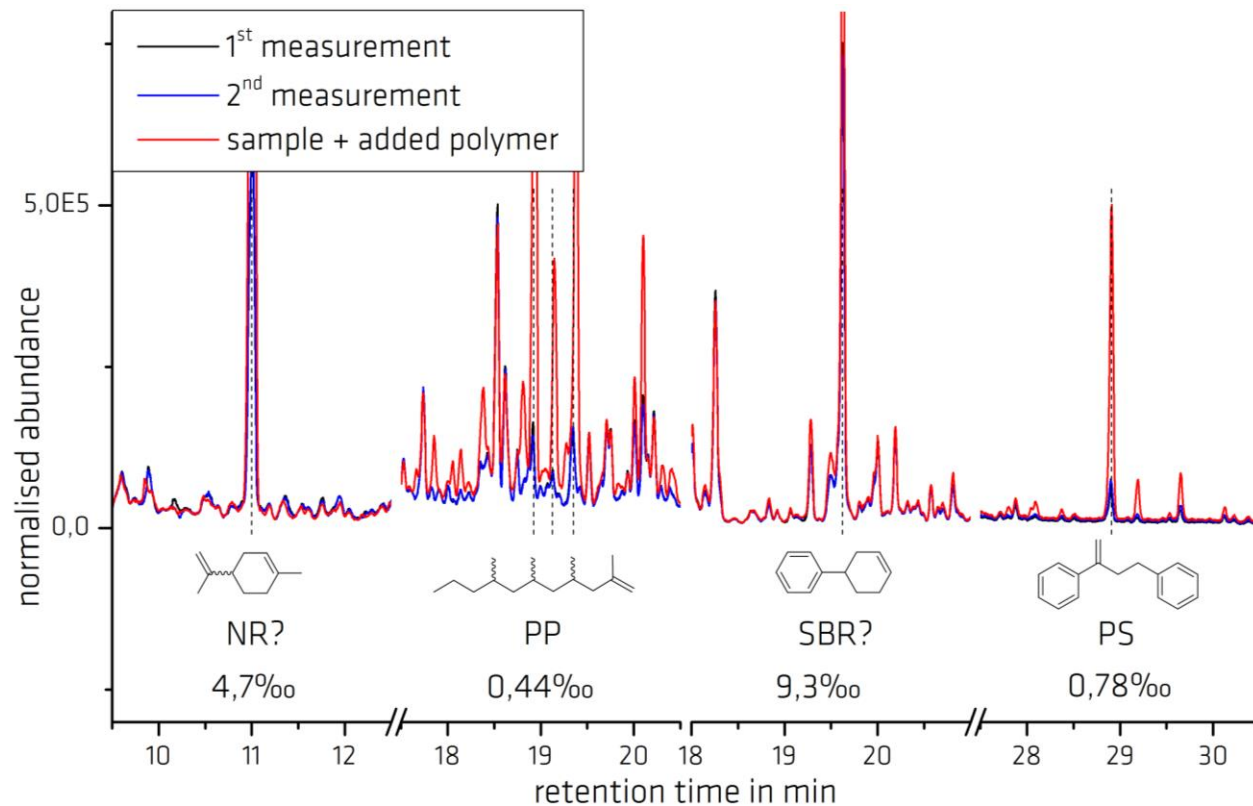
# Detektion von MP: TED-GC-MS



Mess-Parameter	Probenmasse	~50 mg
	Auflösung	0,5 – 2,5 µg
	Probenpräparation	keine
	Meßzeit	3 h
Mess-Ergebnis	Identifikation	Ja
	Massenfraktion	Ja
	Degradations-zustand	Nein
	Partikel Größe	Nein

# TED-GC-MS in der Praxis: Reifenabrieb

## Trocknung von 2 l konzentrierter wässriger Lösung



Identifikation spezifischer  
Reifenmarker



Quantifizierung möglich, aber  
unklare Korrelation zur  
Reifenzusammensetzung


## Two Birds with One Stone—Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear

Paul Eisentraut,<sup>†</sup> Erik Dümichen,<sup>†</sup> Aki Sebastian Ruhl,<sup>‡,Ⓢ</sup> Martin Jekel,<sup>‡</sup> Mirko Albrecht,<sup>§</sup> Michael Gehde,<sup>§</sup> and Ulrike Braun<sup>\*,†,Ⓢ</sup>

<sup>†</sup>Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

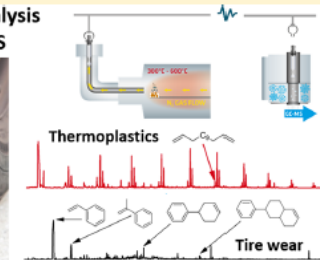
<sup>‡</sup>Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Germany

<sup>§</sup>Technische Universität Chemnitz, Reichenhainer Straße 70, 09126 Chemnitz, Germany

 Supporting Information

**ABSTRACT:** Analysis of microplastic particles in environmental samples needs sophisticated techniques and is time intensive due to sample preparation and detection. Alternatives to the most common (micro-) spectroscopic techniques, Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, are thermoanalytical methods, in which specific decomposition products can be analyzed as marker compounds for different kinds of plastic types and mass contents. Thermal extraction desorption gas chromatography–mass spectrometry allows the fast identification and quantification of MP in environmental samples without sample preparation. Whereas to date only the analysis of thermoplastic polymers has been realized, this is the first time that even the analysis of tire wear (TW) content in environmental samples has been possible. Various marker compounds for TW were identified. They include characteristic decomposition products of elastomers, antioxidants, and vulcanization agents. Advantages and drawbacks of these marker substances were evaluated. Environmental samples from street runoff were exemplarily investigated, and the results are presented.

### Microplastic Analysis using TED-GC-MS



### ■ INTRODUCTION

Because of many advantageous properties, synthetic polymers are well established as important materials. Annual production

of polymers (e.g., styrene butadiene rubber), chemically modified natural polymers (e.g., natural rubber, viscose, and cellophane), and products based on synthetic polymers (e.g., fibers,

# Detektionsverfahren: Was wollen wir wissen?

Method	Spectroscopic			Thermoanalytic		
	Raman* Microscopy	FT MIR* Microscopy	NIR** Process sensor	Py-GC-MS	TED-GC-MS*	
Parameter	Sample mass	~1 µg	~10 µg	50-100 mg	~ 1 µg	50 mg
	Resolution / Detection limit	>10 µm	< 200 µm - 20 µm	0,5 - 1 wt.%		0,5 - 2,5 µg abs.
	Preparation	As received	As received	As received	Isolated particles	As received
	Measurement time	30 min + good luck	6 h + good luck	10 min	1 h	2 h
Result	Identification	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	Mass fraction	No	No		No	Yes
	Degradation	Yes	No	No	Yes	No
	Particle size	Yes	Yes	No	No	No

\* Elert, A. M.; Becker, R.; Duemichen, E.; Eisentraut, P.; Falkenhagen, J.; Sturm, H.; Braun, U., Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environmental Pollution* **2017**, 231, (Part 2), 1256-1264.

\*\* A. Paul; L. Wander; R. Becker, U. Braun, *High throughput NIR spectroscopic (NIRS) detection of microplastics in soil*, Environmental Science and Pollution Research, submitted November **2017**

\*\*\* Wang, L.; Zhang, J.; Hou, S.; Sun, H., A Simple Method for Quantifying Polycarbonate and Polyethylene Terephthalate Microplastics in Environmental Samples by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology Letters* **2017**, 4, (12), 530-534.

# Fazit: Entwicklung von umsetzungstauglichen MP Nachweis Verfahren

---

## => **Robuste Probennahme für Wasserbeprobung**

- Etablierung Größenclusterung für Partikel im Forschungsschwerpunkt BMBF (*1-5  $\mu\text{m}$ , 5-10  $\mu\text{m}$ , 10-50  $\mu\text{m}$ , 50-100  $\mu\text{m}$ , 100-500  $\mu\text{m}$ , 500-1000 $\mu\text{m}$ , 1000-5000  $\mu\text{m}$ )*)
- Repräsentatives Routineverfahren für Wasservolumina bis zu 1 m<sup>3</sup> ( >10  $\mu\text{m}$ )

## => **Individuelle Probenaufbereitung**

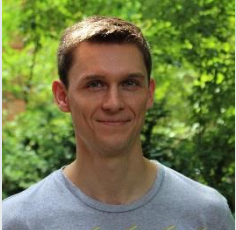
- Homogene, hygenisierte Probenmatrix
- Aufkonzentration, abhängig von Umweltmatrix (laufend)

## => **Relative schnelle Detektion**

- Identifikation und Quantifizierung (Totalmassen) mittels TED-GC-MS
- Vergleich / Bewertung zu anderen Verfahren

**OE/MP**

Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

**MiWA****MachWas**

MATERIALIEN FÜR EINE  
NACHHALTIGE WASSERWIRTSCHAFT

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

---