

Die Entwicklung eines Analyseverfahrens für Mikroplastik in Sedimenten mittels elektrostatischer Separation und thermodynamischem Fingerabdruck

Sven Schirrmeister (Sven.Schirrmeister@htw-dresden.de), Lucas Kurzweg (lucas.kurzweg@htw-dresden.de), Yasmin Adomat (yasmin.adomat@htw-dresden.de), Sven Faist (sven.faist@htw-dresden.de), Julia Harzdorf (julia.harzdorf@htw-dresden.de), Reinhard Bauer (reinhard.bauer@htw-dresden.de), Martin Socher (martin.socher@htw-dresden.de), Thomas Grischek (thomas.grischek@htw-dresden.de), Kathrin Harre (kathrin.harre@htw-dresden.de)

Abstract

In den vergangenen Jahren rückte die Mikroplastikbelastung der Umwelt zunehmend in den Fokus ökotoxikologischer Betrachtungen. Mikroplastik wurde unlängst unter dem Vermerk, dass eine Methodik zur Bestimmung bis 2024 festzulegen sei [§13 (6)], in die Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Union aufgenommen. Zur Auswahl steht eine Vielzahl an Methoden. Die Methodenwahl ist abhängig vom zu untersuchenden Kompartiment sowie den quantitativen und qualitativen Aussagemöglichkeiten der Methoden. Für eine routinefähige Methode müssen zudem ökonomische Aspekte berücksichtigt werden. Im folgenden Artikel soll die Entwicklung einer Methode zur Mikroplastikbestimmung in Gewässersedimenten von der Probenahme über die elektrostatische Anreicherung bis zur thermoanalytischen Bestimmung vorgestellt werden.

1. Einleitung

Vor einem Jahrhundert begründete Hermann Staudinger die makromolekulare Chemie. Auf deren Grundlage wurde eine Vielzahl an Kunststoffen mit einzigartigen Eigenschaftsprofilen entwickelt, die heute praktisch in allen Lebensbereichen nutzbringend zu finden sind, aber auch Anlass zu Bedenken hinsichtlich der Umweltwirkungen geben. International wird intensiv an der Erfassung der Mikroplastikbelastung verschiedener Umweltkompartimente geforscht. Die Fragestellungen sind interdisziplinär und umfassen nicht nur physikalische, chemische und biologische Aspekte, sondern müssen politische und gesellschaftliche Dimensionen ebenso berücksichtigen. Auch in Deutschland, dessen Kunststoffindustrie mit etwa 6% zur einheimischen Industrieproduktion beiträgt, arbeiten viele Forschungsgruppen wie im Themenschwerpunkt des BMBF „Plastik in der Umwelt“ (1) und dem SFB „Mikroplastik“ (2) an Fragestellungen wie dem Nachweis, der Herkunft, dem Verbleib und der Wirkung von Mikroplastik in der Umwelt. Im

VEMIWA Projekt (Vorkommen und Verhalten von Mikroplastik in sächsischen Gewässern) wird eine routinetaugliche Methode zur Analytik von Mikroplastik in Gewässersedimenten entwickelt, die eine Anwendbarkeit im Rahmen der Gewässerüberwachung erlauben soll. Dies schließt neben fachlichen auch ökonomische Gesichtspunkte mit ein. Im Rahmen dessen werden die Potenziale zur Kombination der elektrostatischen Separation und der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. DSC) an beispielhaft ausgewählten Sedimenten untersucht.

2. Ziel der Forschung

Die Methodenentwicklung orientiert sich an praxisgetriebenen Rahmenbedingungen und zielt auf ein Verfahren, welches in der Umweltüberwachung tätige Einrichtungen leisten können. Demnach werden im Projekt folgende Fragestellungen beantwortet:

- Welcher Probendurchsatz ist möglich?
- Welche Präzision und Empfindlichkeit ist mit dem gewählten Untersuchungsprozess zu erwarten?
- Welche Randbedingungen in Bezug auf Probenbeschaffenheit, Partikelgröße und -form von Mikroplastik bzw. Sediment sind zu beachten?

Im Folgenden sollen aktuelle Ergebnisse der Methodentwicklung im Bereich der elektrostatischen Separation und der Identifizierung und Quantifizierung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie vorgestellt werden.

3. Die Prozesskette der Untersuchung

Die Prozesskette der Untersuchung umfasst drei Abschnitte: die Probenahme inklusive Probenvorbereitung, die Anreicherung und die Detektion (Abb. 1).

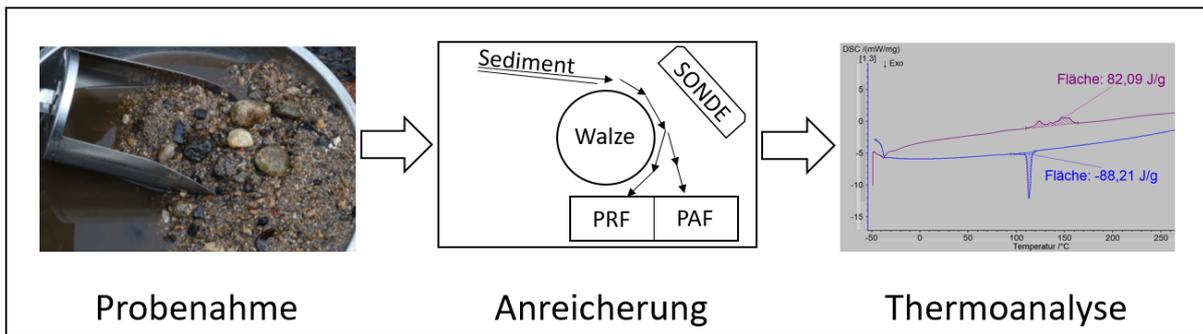


Abb.1: Prozessschritte im Untersuchungsprozess des VEMIWA-Projekts

Es kommt ausschließlich kunststoffreies Probenbesteck aus Edelstahl und Aluminium zum Einsatz. Die Probenahme wurde im Flussbett an zugänglichen Bereichen wie Gewässergütemessstellen durchgeführt. Die Probe wird zunächst durch Siebung klassiert, um den Anteil mit Korngrößen < 5 mm zu gewinnen. Dieser Anteil wird je nach Sedimentbeschaffenheit im Trockenschrank (60°C, inkl. Umluftfilter) oder durch Lyophilisierung getrocknet, wobei letztere die Agglomeration der Sedimente verhindert (3). Der zweite Abschnitt umfasst die Anreicherung vom Mikroplastik. Hier sollen ausschließlich die Ergebnisse der Untersuchungen mittels elektrostatischer Separation vorgestellt werden. Die Abscheidung von nichtleitenden, polymeren Werkstoffen mit Hilfe dieses Verfahrens findet im Recycling großtechnische Anwendung (4). Der Separationsprozess liefert mindestens eine polymerreiche Fraktion (PRF) und eine polymerarme Fraktion. Abbildung 2 zeigt diese am Beispiel der Separation einer artifiziellen Sedimentprobe aus natürlichem Sand (100 - 2000 µm) und PE Partikeln (100 – 200 µm). Abscheidungsgraden von über 99 Masse-% können erreicht werden.

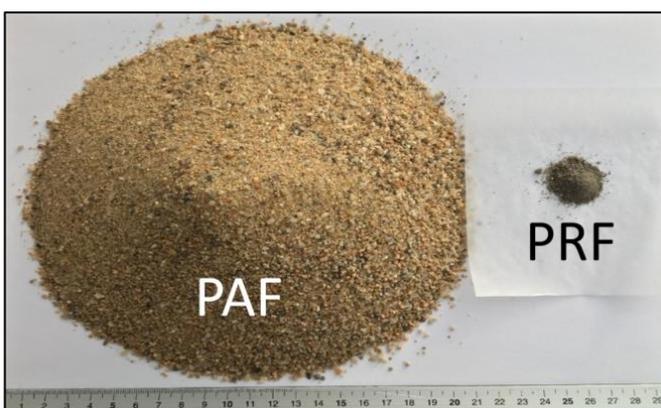


Abb. 2: Probe zur Evaluation der Methode - visueller Vergleich PRF und PAF

Die PRF wird abschließend durch eine stichprobenhafte Analyse (n = 5) in der DSC untersucht. Das Thermogramm entspricht einem Fingerprint der thermodynamischen Eigenschaften der in der Probe enthaltenen polymeren Werkstoffe. Im Thermogramm werden Glasübergänge, Schmelz- und Kristallisationsenthalpien detektiert. Die thermische Analyse mittels DSC ist in diesem Temperaturbereich sehr robust. Störeinflüsse durch möglicherweise anhaftende organische Materialien spielen nach unseren Beobachtungen auch in natürlichen Sedimenten keine wesentliche Rolle. Die hier vorgestellte Analyse konzentriert sich auf die Untersuchung von teilkristallinen Polymeren (PE, PP, PET, PA). Das Potenzial der DSC zur Bestimmung von amorphen Polymeren (PS, PVC) ist Gegenstand weiterer Untersuchungen (5). Die Bestimmungsgrenze der DSC ist abhängig vom zu untersuchenden Polymer und kann konservativ in der Größenordnung von 200 µg je Einwaage vermutet werden.

3. Ergebnisse

Die Methode wurde zunächst an Laborproben evaluiert und anschließend auf Umweltproben übertragen. Es wurden über 500 Laborproben zur Evaluierung der Methode untersucht. Mehr als 50 Umweltproben wurden aus sächsischen Gewässern entnommen. Es wurden Sedimente von Gewässern erster Ordnung nach dem sächsischen Wassergesetz (6), Baggerseen und der Elbe untersucht.

Die Ergebnisse werden am Beispiel einer Umweltprobe, die in Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) untersucht wurde, veranschaulicht. Die Probe wurde wie oben beschrieben aufbereitet und untersucht. Es wurde nur in einer der 5 Stichproben ein Signal im Thermogramm detektiert. Das Material dieser Stichprobe wurde nach erfolgter thermischer Analyse aus dem DSC Tiegel entnommen und im IR-Mikroskop untersucht, womit das Ergebnis bestätigt werden konnte (Abb. 3).

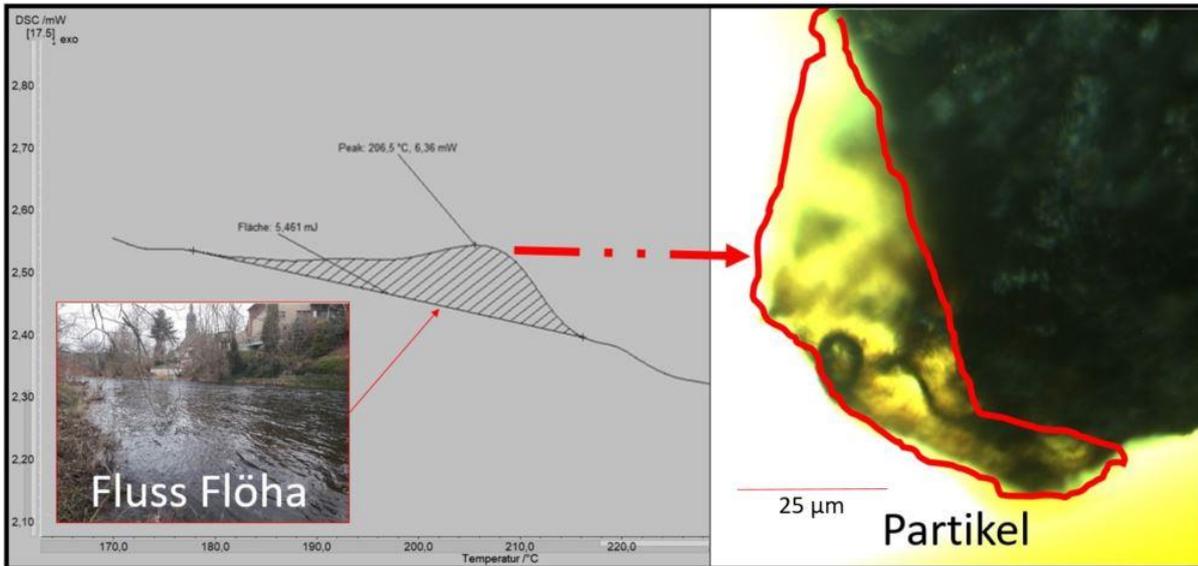


Abb. 3: Links: Thermogramm, Rechts: Mikroplastik Partikel (PA, transparent) an sandigen Partikel im IR-Mikroskop

Ausgehend von der Größe des gefundenen Partikels (~100 µm) ist es naheliegend, dass die Bestimmungsgrenze in der DSC (200 µg) unterschritten wurde und eine Quantifizierung aus dem Thermogramm nicht erfolgen konnte. Eine aliquote Berechnung der Mikroplastikbelastung vom Sediment ist damit für diesen Fall nicht zulässig.

Wie eingangs beschrieben, ist bei der Entwicklung einer routineteuglichen Methode der ökonomische Aspekt von Bedeutung. Tabelle 1 zeigt den Aufwand, der sich für die oben beschriebene Methode im Falle sandiger Proben ergibt. Nicht-sandige Proben benötigen eine zeitintensivere Probenaufbereitung durch eine Gefrierdrying, welche hier nicht miterfasst wird. Die personalbezogenen Arbeitskosten werden beispielhaft mit einem durchschnittlichen Arbeitsstundensatz von 50 €/h dargestellt. Die Gerätekosten wurden gemäß den Afa-Tabellen des Bundesfinanzministeriums ermittelt (7).

Tabelle 1: Kostenübersicht

Arbeitsschritt	Personal [50€/h]	Material und Abschrei- bung [€]	Arbeits- zeit [h]	Passive Dauer [h]
Probenahme	100	0,5	1	0
Probenvor- bereitung	87,5	1,58	1,75	8
Separation	87,5	4,01	1,75	0
Analytik	65	12,26	1,3	8,3
Summe	340	18,34	5,8	16,3

Mit einer Gesamtdauer von kleiner 24 Stunden und einem grob geschätzten Gesamtaufwand von ca. 360 € zeigt sich die Prozesskette der Untersuchung als potentiell routineteuglich. Die Fahrtkosten, welche durch die Probenahme entstehen, müssen gesondert berücksichtigt werden. Dieser

Kostenfaktor lässt sich nur spezifisch für den jeweiligen Untersuchungsfall ermitteln, so dass auf eine Angabe von Mittelwerten verzichtet wird. Die Personalkosten machen den größten Anteil an den Gesamtkosten aus. Eine aktive Arbeitszeit von unter 6 Stunden zeigt daher das wirtschaftliche Potenzial gegenüber zeitaufwendigeren Untersuchungsmethoden.

4. Fazit und Ausblick

Das Befundbeispiel zeigt, dass es mit der beschriebenen Methode möglich ist, Mikroplastik in Umweltproben zu finden. Die Mikroplastikbelastung in den Gewässersedimenten kann dabei nur stichprobenartig ermittelt werden. Die uns vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Belastungswerte häufig unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Bei unserer Methode ist diese verständlicherweise von der Anreicherungsrate und der Quantifizierungsgrenze des jeweiligen Polymers in der DSC abhängig. Die Empfindlichkeit der DSC ist gerätespezifisch weit entwickelt und kann im Rahmen des Forschungsprojekts nicht weiter optimiert werden. Die Anlage zur Anreicherung mittels elektrostatischer Separation dagegen ist ein Prototyp. Demnach können durch Weiterentwicklungen bessere Anreicherungen und eine Verringerung der Bestimmungsgrenze erwartet werden.

Der Einfluss der diskreten Verteilung von Mikroplastik im Sediment sollte diskutiert werden. Die ubiquitäre Verbreitung von Mikroplastik in der Umwelt (8) impliziert nicht die Erwartung der Gleichverteilung in den Umweltkompartimenten. Folglich kann durch Stichproben ein sehr verzerrtes Bild der realen Mikroplastikbelastung entstehen. Die Angabe eines Mittelwertes, wie es bei der Schadstoffbelastung von Wasser üblich ist, kann daher in der Mikroplastikanalytik nicht zielführend sein. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch Studien, die Wasserproben auf Mikroplastik untersuchten (9). Folglich muss die Streuung um den Mittelwert nicht selten mit ± 100% angegeben werden. Zur Beurteilung einer Gesamtbelastung an Mikroplastik müsste eine adäquate Hochrechnung auf Basis

einer Stichprobe gewährleistet werden können. Dies würde nach unserem Kenntnisstand eine erhebliche Erhöhung der entnommenen Probemenge erfordern. Kritisch dabei ist, dass die Probenahme bereits jetzt im Kilogramm- bis hin zum Kubikmetermaßstab erfolgt. Eine Steigerung von Probenmenge und -anzahl würde bei der routinemäßigen Durchführung einen Eingriff in das Ökosystem erzeugen, was die mögliche Probenmenge und -anzahl - neben dem zu erwartenden Arbeitsaufwand - begrenzt. Um von einer Stichprobe auf die Mikroplastikbelastung im Umweltkompartiment zuschließen, müsste deren statistische Verteilung unter Berücksichtigung der diskreten Eigenschaften der Partikel ermittelt werden. Der erforderliche hohe Probenumfang ließe sich nur in einem harmonisierten, engbegrenzten Untersuchungsbereich gewährleisten. Die Dringlichkeit zur Normierung und Harmonisierung der Untersuchungsstrategie in der Mikroplastikbelastung in Umweltkompartimenten ist daher offensichtlich.

Danksagung

Wir möchten dem Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG), vertreten durch Frau S. Rohde, für die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Ergebnisse und die gute Zusammenarbeit danken. Vielen Dank an den Europäischen Sozialfonds (ESF) und das Land Sachsen für die Förderung des VEMWA-Projekts.

Quellen

- (1) Braun, Ulrike (2020): Mikroplastik-Analytik. Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren. Stand: November 2020. BAM. Berlin (Plastik in der Umwelt). Online verfügbar unter https://bmbf-plastik.de/sites/default/files/2020-11/Statuspapier_Mikroplastik%20Analytik_Plastik%20in%20der%20Umwelt_2020.pdf, zuletzt aktualisiert am 19.01.2021, zuletzt geprüft am 19.01.2021.
- (2) Laforsch, C. (2021): SFB- Mikroplastik „<https://www.sfb-mikroplastik.uni-bayreuth.de/de/index.html>“, abgerufen: 15.05.2021
- (3) Thomé-Kozmiensky, Karl J.; Goldmann, Daniel (Hrsg.) (2019): Recycling und Rohstoffe. 228 S., Neuruppin: TK (Recycling und Rohstoffe, 12).
- (4) hamos GmbH: Elektrostatische Separationstechnologien, Electrostatic Separation Technologies. Online verfügbar unter <https://www.hamos.com/produkte,3.de>
- (5) Bitter, Hajo; Lackner, Susanne (2020): First quantification of semi-crystalline microplastics in industrial wastewaters. Chemosphere 258, 127388. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127388.
- (6) Sächsisches Wassergesetz vom 12. Juli 2013 (SächsGVBl. S. 503), zuletzt geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 8. Juli 2016 (SächsGVBl. S. 287), §30 (1).
- (7) Bundesministerium für Finanzen, https://www.bundesfinanzministerium.de/Web/DE/Themen/Steuern/Steuerverwaltungu-Steuerrecht/Betriebspruefung_20/AfA_Tabellen/afa_tabellen.html, 03.05.2021
- (8) Fath, Andreas (2019): Mikroplastik. Springer: Berlin Heidelberg.
- (9) Koelmans, Albert A.; Mohamed Nor, Nur Hazimah; Hermsen, Enya; Kooi, Merel; Mintenig, Svenja M.; France, Jennifer de (2019): Microplastics in freshwaters and drinking water. Critical review and assessment of data quality. Water Research 155, 410–422. DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.054.

Korrespondenzadresse

Sven Schirrmeister
Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden
Friedrich-List-Platz 1
01069 Dresden
Tel: +49 (0)351 462 – 2458
E-Mail: Sven.Schirrmeister@htw-dresden.de