

## Optisches Analysesystem zur Trinkwasserkontrolle von Mikroplastik in Echtzeit

Ann-Kathrin Kniggendorf ([ann.kathrin.kniggendorf@hot.uni-hannover.de](mailto:ann.kathrin.kniggendorf@hot.uni-hannover.de)), Bernhard Roth ([bernhard.roth@hot.uni-hannover.de](mailto:bernhard.roth@hot.uni-hannover.de))

Hannoversches Zentrum für Optische Technologien, Leibniz Universität Hannover

### Abstract

Die Ablagerung von Plastik in unserer Umwelt ist längst zu einem globalen Problem geworden, das unsere Gesellschaft vor enorme Herausforderungen stellt. Neben den sichtbaren Plastikabfällen gibt es sehr viel kleineres, sogenanntes Mikroplastik, das mit bloßem Auge kaum erkennbar ist und über verschiedene Kanäle in das Ökosystem eingetragen wird. Durch Sedimente können kleine Kunststoffpartikel auch in unser Grund- und Trinkwasser gelangen. Eine durchgängige Kontrolle des Trinkwassers auf Mikroplastik ist also zunehmend wichtig, um die Trinkwasserqualität zu gewährleisten. Die optische Detektion mittels Raman-Spektroskopie stellt dabei einen vielversprechenden Lösungsansatz dar, der zudem den Nachweis in Echtzeit direkt im Durchfluss ermöglichen kann.

### Nachweis von Mikroplastik in der Umwelt

Plastik ist heutzutage überall in der Umwelt zu finden und stellt eine große, zunehmende gesellschaftliche Herausforderung dar. Insbesondere geht es dabei neben Fragen zur Auswirkung auf Menschen und Umwelt auch um die Nachhaltigkeit und Ressourceneffizienz, die Reduktion des Eintrags und die langfristige Entsorgung. Es muss davon ausgegangen werden, dass diese Fragen zukünftig noch weitaus gravierender sein werden.

Plastikabfall aus Industrieproduktion und Verbrauch gelangt derzeit auf verschiedenen Wegen in die Umwelt und insbesondere in die aquatischen Ökosysteme. Zum einen werden Kunststoffe direkt als Mikroplastik in die Umwelt eingebracht, zum anderen größere Kunststoffteile durch Abrieb, wie etwa bei Autoreifen, oder Zerfallsprozesse zu Mikroplastik zersetzt. Mikroplastik beschreibt dabei Polymerpartikel, die kleiner als fünf Millimeter sind [1]. Die kleinen Kunststoffpartikel gelangen dabei aus der Umwelt auch in unsere Lebensmittel und unser Trinkwasser, mit bisher nicht vollständig bekannten Auswirkungen. Da sie auch von Organismen über die Nahrungskette aufgenommen werden und hinsichtlich ihrer biologischen Wirkung gefährdend sein können, gilt es, effiziente Methoden zu entwickeln, um diese kleinen Kunststoffpartikel verlässlich zu detektieren [2, 3, 4].

Die etablierten Detektionsverfahren basieren auf dem Filtern großer Wassermengen und der spektroskopischen Analyse der Partikel auf den Filtern im Nachhinein. Dabei kommen bereits etablierte, aber generell eher unflexibel einsetzbare und teure Labormethoden zum Einsatz. Die untersuchten Proben müssen zuvor entnommen und präpariert werden, so dass erst mit einiger Verzögerung eine Aussage zur vorhandenen Mikroplastikmenge möglich ist. Ein weiteres Problem dabei ist, dass die Proben durch luftgetragenes Plastik während der Aufbereitung verunreinigt werden, da beim

Transport der Proben und deren Präparation Fremdeinträge stattfinden, die vor allem bei geringeren Mikroplastik-Konzentrationen wie im Trinkwasser die Messungen verfälschen und ein generelles Problem bei den Verfahren darstellen [5]. Zudem ist mit diesen Verfahren eine kontinuierliche Überwachung des Trinkwassers und eine Erkennung von kurzzeitig stark erhöhten Plastik-Konzentrationen im Leitungsnetz nicht möglich. Auch sind sie für den Endanwender nicht einfach zu handhaben und kommen schon alleine aufgrund der hohen Anschaffungskosten dafür nicht in Frage. Von großem Interesse sind daher portable und flexible Systeme, die eine Echtzeitmessung vor Ort erlauben, ohne Probenpräparation auskommen und zudem einfach zu bedienen sind. Die Forschung hierzu steckt noch in den Anfängen [6, 7, 8, 9]. Langfristig sollen die Systeme idealerweise auch von ungeschultem Personal und Endanwendern im Privatbereich bedient werden können.

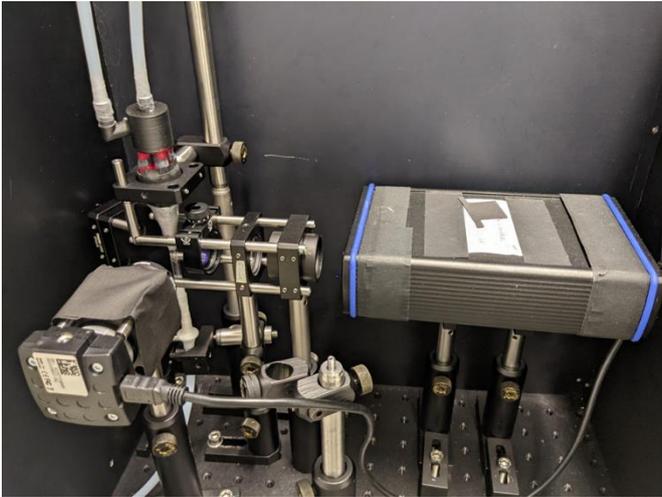
Am Hannoverschen Zentrum für Optische Technologien der Leibniz Universität wurde in dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundvorhaben OPTIMUS zusammen mit Partnern aus dem universitären Umfeld und der Industrie ein System basierend auf der Raman-Spektroskopie entwickelt, das alle diese Herausforderungen adressiert und eine einfache, sowie kostengünstige Detektion von Mikroplastik direkt im Proben-Durchfluss ermöglicht.

### Ramananalytik im Durchfluss - das Projekt OPTIMUS

Das entwickelte System nutzt die Raman-Streuung, also inelastische Lichtstreuung an Proben aus, um einen spektralen Fingerabdruck dieser Proben zu erzeugen und so die Identifikation der enthaltenen Substanzen auf molekularer Ebene zu ermöglichen. Es handelt sich um eine hochspezifische Analysemethode, die in OPTIMUS im Hinblick auf eine effiziente und schnelle Identifikation verschiedenster Mikroplastiksorten in einer Probe optimiert wurde. Der Messaufbau ist aus Abbildung 1 zu entnehmen.

Wird Laserlicht an den Molekülen der Probe gestreut, wechselwirkt nur eines von etwa einhundert Millionen Photonen inelastisch mit den spezifischen Molekülschwingungen, wodurch die Energie und damit die Farbe des Lichts verändert wird. Diese Farbänderung ist dabei charakteristisch für jede Molekülbindung, sodass eine Identifizierung und Differenzierung von Substanzen, insbesondere auch von Mikroplastiksorten, möglich ist. Die Raman-Spektroskopie im OPTIMUS-System bietet damit die Möglichkeit, das Mikroplastik nicht-invasiv im Durchfluss zu messen. Hierbei wird das Wasser direkt aus dem Wasserhahn oder einem Wasserkreislauf durch das System geführt und auf Mikroplastik untersucht. Eine

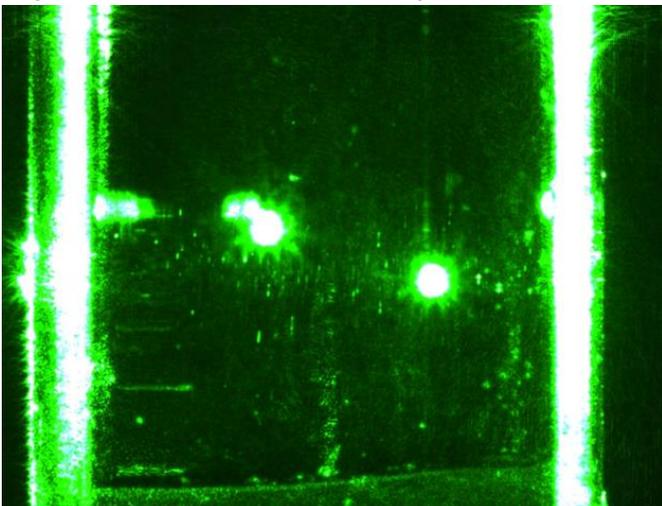
vorherige Probenpräparation ist nicht notwendig, so dass potentielle Fremdeinträge deutlich vermindert werden.



**Abb.1:** Aufbau zur Messung von Mikroplastik in fließendem Trinkwasser.

## Das OPTIMUS System

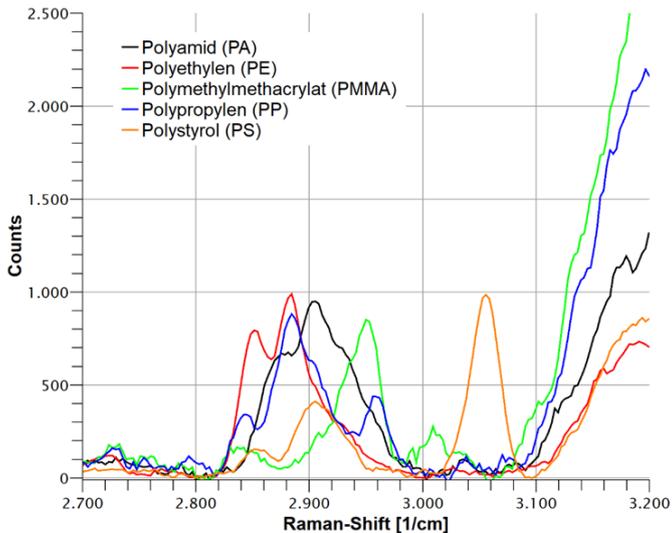
Kern des Systems ist eine laminar vom zu kontrollierenden Wasser durchströmte Flusszelle, die mit einem für die Raman-Spektroskopie notwendigen Laser durchstrahlt wird. Das von den im Wasser befindlichen Partikeln gestreute Licht wird dabei mit einem kommerziellen Spektrometer nachgewiesen. Eine UV-C Behandlung des Wassers vor dem Eintritt in die Flusszelle reduziert Kontaminationen und den Besatz mit organischen Substanzen. Zum Einsatz für die Raman-Spektroskopie kommt ein fasergekoppelter Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm. Die Plastikpartikel passieren die Laserschranke in der Flusszelle in 33 Millisekunden. Innerhalb dieser Zeit wird das an ihnen gestreute Licht detektiert und das daraus resultierende Raman-Spektrum auf die charakteristische Plastiksignaturen untersucht. Zudem kontrolliert ein weiterer bildgebender Aufbau mit einer CCD-Kamera in dem System, wie viele Partikel insgesamt durch die Flusszelle transportiert werden, so dass neben Aussagen über die Mikroplastik-Dichte auch Angaben zur Gesamtpartikelzahl ermöglicht werden (Abb.2).



**Abbildung. 2:** Flusszelle mit vom Laserlicht bestrahlten Mikroplastik-partikeln.

Für die Auswertung der Mikroplastik-Signale dient der Spektralbereich von 2800 bis 3100 Wellenzahlen, in dem Polymere gut voneinander unterscheidbar sind. Um diese Unterschiede automatisch erkennen zu können, ist eine Nachbearbeitung der Spektren notwendig. Dabei wird der Hintergrund aus Fluoreszenz herausgefiltert, wodurch die Identifizierung feinerer Signaturen der enthaltenen Substanzen gewährleistet wird. Diese Bearbeitung wird binnen 33 Millisekunden durch ein Programm durchgeführt, so dass das System bei kontinuierlicher Durchströmung der Flusszelle wieder zur Verfügung steht und kein Partikel verpasst wird.

Das System wurde in systematischen Messphasen mit mehreren, in der Umwelt häufig vorkommenden Kunststoffsorten getestet. Dazu wurde normales Trinkwasser, aber auch kontaminiertes, also mit organischen Kontaminanten belastetes Wasser, verwendet. Die eingesetzten Mikroplastik-Sorten umfassen beispielsweise Polyethylen (PE), Polyamid (PA), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP) und Polymethyl-methacrylat (PMMA), die in unterschiedlichen Größen und Konzentrationen in das aufgebaute Flusssystem eingebracht wurden. Die detektierten Partikelgrößen variierten zwischen 1 – 315 µm. Insgesamt kann derzeit mit dem System ein Durchflussvolumen von 1 Liter pro Stunde untersucht werden (Abbildung 3) [6]. Dieses ist momentan noch durch die aktuell verwendete Flusszelle begrenzt, stellt aber keine prinzipielle Limitierung dar. Bei einer Probenentnahme für die Laboranalytik sind in der Regel größere Probenmengen erforderlich, die in Zukunft auch mit dem OPTIMUS-System angestrebt werden. Zudem kann eine Aufkonzentration von Partikeln vor der Messzelle erfolgen. Die Probe in der Zelle kann dabei weiterhin durchgängig und automatisch auf Plastikpartikel untersucht werden. Damit soll ermöglicht werden, dass eine erhöhte Plastikkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt erkannt wird. Dies ist für Endanwender wichtig, damit Rückschlüsse auf die Herkunft der Mikroplastiken gezogen werden können. Das OPTICUM-System kann insgesamt für eine Trinkwasserkontrolle, aber auch zur Untersuchung einzelner Produktionsschritte, wie beispielsweise in der Getränke-erstellung, eingesetzt werden, wodurch sich neue Möglichkeiten in der Qualitätskontrolle ergeben.



**Abb. 3:** Gemessene Ramansignale fünf verschiedener Mikroplastiksorten in Trinkwasser bei einer Pumprate von 1 Liter pro Stunde. Eine Unterscheidung ist im Bereich des Raman-Shifts von 2800 bis 3100 Wellenzahlen möglich.

### Weitere Herausforderungen

Bei der direkten Messung von Mikroplastik im Durchfluss sind spezifische Aspekte zu berücksichtigen, die eine Detektion erschweren können. Da ein möglichst großes Volumen in einer möglichst kurzen Zeit untersucht werden muss, ist die Belichtungszeit der Probe und die damit verbundene Integrationszeit zum Einsammeln der Raman-gestreuten Photonen begrenzt. Je kürzer dieses Zeitfenster ausfällt, desto schwächer sind die Signaturen der Mikroplasten im Raman-Spektrum. Im aktuellen OPTIMUS-System konnte eine Detektion bei einer Messzeit von 33 Millisekunden und einer Pumprate von 1 Liter pro Stunde realisiert werden. Eine Erhöhung des Durchflusses kann beispielsweise über eine höhere Laserintensität, ein größeres bestrahltes Volumen oder eine bessere Lichtsammel-effizienz erreicht werden.

Des Weiteren sind Kunststoffpartikel in der Verteilung und ihrer Struktur sehr unterschiedlich. Beispielsweise haften bestimmte Kunststoffsorten stärker an den Materialien der Flusszelle als andere und erschweren so einen reibungslosen Durchfluss. Durch eine geeignete Materialwahl kann dieses Problem jedoch gelöst werden. Bei größeren Mikroplastik-Konzentrationen kann ein Haften der Kunststoffe allerdings auch vermehrt an der Wand der Messzelle vorkommen und zu einem langsameren Fluss führen. Um diesen Effekt zu minimieren muss die Flusszelle so konzipiert werden, dass weniger Partikel am Rand vorzufinden sind und durch das Messvolumen, definiert durch den Laserdurchmesser, verlaufen. Dieses kann durch Einbringen eines Hüllstroms in der Flusszelle erreicht werden und soll in weiteren Iterationen des Aufbaus optimiert werden.

Trinkwasser ist im Vergleich zu anderen Proben in der Regel nur geringfügig mit anderen Substanzen kontaminiert, so dass die Detektion von Mikroplastik ausgezeichnet funktioniert. Bei

geringen Konzentrationen besteht zudem die Möglichkeit, dass einzelne Teilchen im Fluss beobachtbar sind und identifiziert werden können. Die Mikroplastik-Konzentration ist jedoch nicht nur für Trinkwasser, sondern auch für stehende und fließende Gewässer von Interesse. Das Wasser dort weist aber üblicherweise deutlich höhere Kontaminationen mit organischen Substanzen auf, die eine Raman-Messung in diesem Milieu erschweren. Auch an den Mikroplastik-Partikeln selber bilden sich Biofilme und mineralische Ablagerungen, die eine Detektion der Plastikteilchen ebenfalls beeinträchtigen können. Eine vorherige UV-C-Bestrahlung der Probe kann beispielsweise die Fluoreszenz von Bakterien unterdrücken, beeinflusst aber nicht etwaige mineralische Ablagerungen, die Form und Ramanspektrum des Plastikpartikels mit bestimmen. Zu beachten ist dabei auch, dass sich trotz UV-C-Bestrahlung bei längerem Betrieb dennoch im System selbst Biofilme bilden können, so dass ein regelmäßiger Anti-Fouling-Zyklus wie in allen wasserführenden Systemen zwingend erforderlich ist.

### Fazit und Ausblick

Das im Projekt OPTIMUS realisierte System zur Trinkwasserkontrolle ermöglicht die automatische Erkennung von Mikroplastik mit rein optischen Methoden ohne Verbrauchsmaterialien. Die Identifizierung der Mikroplastiksorten beruht dabei auf der Raman-Spektroskopie und wurde direkt im Fluss realisiert. Auf eine Probenentnahme sowie vorherige Präparation kann daher verzichtet werden. Dadurch bietet sich der Ansatz insbesondere auch für Endanwender an und zeichnet sich durch einen robusten Aufbau und eine einfache Handhabung aus. Eine durchgängige Überwachung von Trinkwässern ermöglicht auch die Detektion temporär erhöhter Konzentrationen zu bestimmten Zeitpunkten in Echtzeit. Der Aufbau kommt mit kostengünstigen und standardmäßig verfügbaren optischen Komponenten, Laserquellen und Spektrometern aus, sodass ein solches System auch für kleinere Betriebe erschwinglich ist. Die Einführung eines entsprechenden Produkts in den Markt durch die Industriepartner im OPTIMUS-Projekt soll daher mittelfristig erfolgen. Die Forschung an dem Ansatz geht jedoch auch zukünftig weiter. Beispielsweise können Methoden der additiven Fertigung eingesetzt werden, um solche Systeme in einer integrierten Prozesskette zu realisieren und individuell für vielfältige Anwendungen maßzuschneidern. Zudem können mit Methoden der künstlichen Intelligenz zusätzlich auch Krankheitskeime in den gemessenen Raman-Spektren identifiziert und so die Funktionalität des Systems erhöht werden.

### Referenzen

- [1] M. Bergmann et al. (eds.), „Marine Anthropic Litter“, 2015, DOI 10.1007/978-3-319-16510-3
- [2] P. K. Lindeque, M. Cole, R. L. Coppock, C. N. Lewis, R. Z. Miller, A. J. R. Watts, A. Wilson-McNeal, S. L. Wright, and T. S. Galloway (2020): Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different

- mesh-size, *Environmental Pollution* 265(A), 114721, DOI 10.1016/j.envpol.2020.114721
- [3] H. Cai, M. Chen, Q. Chen, F. Du, J. Liu, and H. Shi (2020): Microplastic quantification affected by structure and pore size of filters, *Chemosphere* 257, 127198, DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.127198
- [4] A. Rahman, A. Sarkar, O. P. Yadav, G. Achari, and J. Slobodnik (2021): Potential human health risks due to environmental exposure to nano- and microplastics and knowledge gaps: A scoping review, *Science of The Total Environment* 757, 143872, DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.143872
- [5] N. P. Ivleva, A.C. Wiesheu, and R. Niessner (2017): Microplastic in aquatic ecosystems, *Angewandte Chemie, International Edition*, 56(7), 1720-1739. DOI 10.1002/anie.201606957
- [6] A.-K. Kniggendorf, C. Wetzel, and B. Roth (2019): Microplastics detection in streaming tap water with raman spectroscopy, *Sensors* 19(8), 1839, DOI 10.3390/s19081839
- [7] S. Sujathan, A.-K. Kniggendorf, A. Kumar, B. Roth, K.-H. Rosenwinkel, and R. Nogueira (2017): Heat and Bleach: a cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 73(4), 641–648, DOI 10.1007/s00244-017-0415-8
- [8] W. Lee, P. Muñoz-Galindo, I. Hegeman, Y.-S. Yong, M. Dijkstra, S. M. García-Blanco, and H. L. Offerhaus (2020): Study on multiple waveguide platforms for waveguide integrated Raman spectroscopy, *OSA Continuum* 3(5), 1322–1333, DOI 10.1364/OSAC.389053
- [9] N. F. Tyndall, T. H. Stievater, D. A. Kozak, K. Koo, R. A. McGill, M. W. Pruessner, W. S. Rabinovich, and S. A. Holmstrom (2018): Waveguide-enhanced Raman spectroscopy of trace chemical warfare agent simulants, *Optics Letters* 43(19), 4803–4806, DOI 10.1364/OL.43.004803

## Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Bernhard Roth  
Hannoversches Zentrum für Optische Technologien  
Leibniz Universität Hannover  
Nienburger Str. 17  
30167 Hannover  
E-Mail: [bernhard.roth@hot.uni-hannover.de](mailto:bernhard.roth@hot.uni-hannover.de)