



Mikroliterfiltertiegel für zeit- und kosteneffiziente Mikroplastik-Analytik

Ursula Herrling-Tusch

GKD – Gebr. Kufferath

Weltweit untersuchen Wissenschaftler die Auswirkungen von Mikroplastikeinträgen in die Umwelt. Ein wesentlicher Aspekt ist hierbei die Bewertung potenzieller Risiken für Mensch und Umwelt. Mangels einheitlicher und schneller, praxistauglicher Methoden bei Probenahme und Analyse sind die derzeit vorliegenden Ergebnisse jedoch kaum vergleichbar. Nur die wenigsten Studien bewertet die Weltgesundheitsorganisation (WHO) in ihrem aktuellen Bericht *Microplastics in drinking water* zudem als wirklich verlässlich. Mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), dem Umweltbundesamt (UBA) und der technischen Weberei GKD – Gebr. Kufferath AG (GKD) ist jetzt ein Trio aus Forschung, regulatorischer Behörde und Industrie ein entscheidender Schritt zu einem schnellen und sicheren Standardverfahren für die Mikroplastik-Analytik gelungen.

Seit über drei Jahren forschen BAM, UBA und GKD gemeinsam in verschiedenen, vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekten an der Bestimmung von Mikroplastik in unterschiedlichen Wässern, zu Probenahme-strategien und Analysenverfahren. Abhängig von der jeweiligen Fragestellung, der zu ihrer Beantwortung benötigten Ergebnisse und der Art des zu beprobenden Umweltmediums nutzen Wissenschaft und Praxis (Wirtschaft oder Behörden) zwei unterschiedliche Ansätze: spektroskopische oder thermoanalytische Verfahren.

Die stark verbreitete spektroskopische Herangehensweise, zum Beispiel mittels μ -Raman oder μ -Infrarot Spektroskopie, ermittelt Partikelgröße, -anzahl, -form und -art. Ein entscheidender Nachteil dieser Verfahren ist die ebenso zeit- wie



Abb. 1: Aufbau des TED-GC/MS ©BAM

arbeitsaufwendige Probenvorbereitung für reale Proben. Sie verhindert den für Routineverfahren – beispielsweise zur Überwachung – benötigten hohen Probendurchsatz. Hinzu kommt die technisch bedingte Beschränkung der spektroskopischen Routineanalysen auf Partikel von kleiner zehn Mikrometern. Sie bedeutet – zum Beispiel bei der Untersuchung von Mineralwasser auf potenziell humantoxikologisch relevante Mikroplastikpartikel – eine begrenzte Aussagekraft der Analyseergebnisse.

BAM und UBA setzen deshalb auf thermoanalytische Verfahren, insbesondere das eigens dazu entwickelte Analysenverfahren, TED-GC/MS (Thermoextraktion Desorption Gaschromatographie Massenspektrometrie, Abbildung 1). TED-GC/MS ermittelt im Gegensatz zu den spektroskopischen Verfahren Massengehalte in festen Umweltproben schnell und zuverlässig – in der Regel

ohne vorige Probenaufbereitung. Mit dem für dieses Verfahren zusammen mit GKD entwickelten Mikroliterfiltertiegel sollen in naher Zukunft Partikel bis zu einem Mikrometer erfasst werden. Das würde eine Reihe von Optionen im regulatorischen Bereich eröffnen. Europäische Rechtssetzungsinitiativen lassen vermuten, dass für künftige Regelungen im ersten Schritt Gesamtgehalte in Milligramm pro Liter oder pro Kilogramm wesentlich sein werden.

Edelstahlfiltertiegel mit Trennschärfe < 10 μ m für komplexe Proben

Die patentierte Lösung der TED-GC/MS besteht aus drei Komponenten, die zwei bekannte schnelle Analysetechniken intelligent kombinieren: Dabei handelt es sich um die Thermogravimetrische Analyse (TGA) als Standard-Analyseverfahren für Polymere und eine in der Spurenanalytik gängige Gaschromatographie/

Massenspektrometer (GC/MS) Analyse. Diese beiden Komponenten werden durch einen Festphasenextraktionsprozess gekoppelt, sodass ein hoher Durchsatz komplexer Umweltproben gewährleistet ist.

Unter inerten Bedingungen werden die Proben zersetzt und die spezifischen Zersetzungsprodukte der Mikroplastikpartikel auf dem Festphasen-Absorber gesammelt. Dieser wird vollautomatisiert in das GC/MS überführt. Dort werden diese spezifischen Zersetzungsprodukte desorbiert, gaschromatisch getrennt und im Massenspektrometer erfasst. Anhand ihrer charakteristischen chemischen Struktur können sie verschiedenen Polymeren und letztlich Mikroplastiksorten zugeordnet sowie quantifiziert werden.

Der Weg bis dorthin ist jedoch aufwendig: Zunächst müssen Proben gewonnen werden, die einen repräsentativen Anteil von Mikroplastikpartikeln enthalten. Bei Wasser- oder Luftproben geschieht das in der Regel durch Filtration der Medien. Mikroplastik aus Bodenproben oder Sedimenten muss zusätzlich durch einen Dichteseparationsschritt aufkonzentriert und die erhaltenen Überstände von der Lösung abfiltriert werden. Im Anschluss müssen die Proben getrocknet und in die Probentiegel der TED-GC/MS Analytik überführt werden. All diese Schritte bergen das Risiko eines Partikelverlusts und der Kontamination und müssen mit kunststofffreien Arbeitsmitteln und Umgebungsbedingungen durchgeführt werden.

Hier setzten BAM, UBA und GKD mit ihrer Idee an, den in der Anlage vorhandenen Tiegel aus Aluminiumoxid durch einen innovativen Tiegel zu ersetzen, der zugleich als Filter für Umweltproben dient. Dieser Filtertiegel kann direkt zur Filtration der Probenmedien oder Flotate genutzt werden. Somit entfallen zusätzliche Arbeitsschritte und die Risiken des Partikelverlusts und der Kontamination werden minimiert.

Basis war das von GKD im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts *OEMP* (Optimierte Materialien und Verfahren

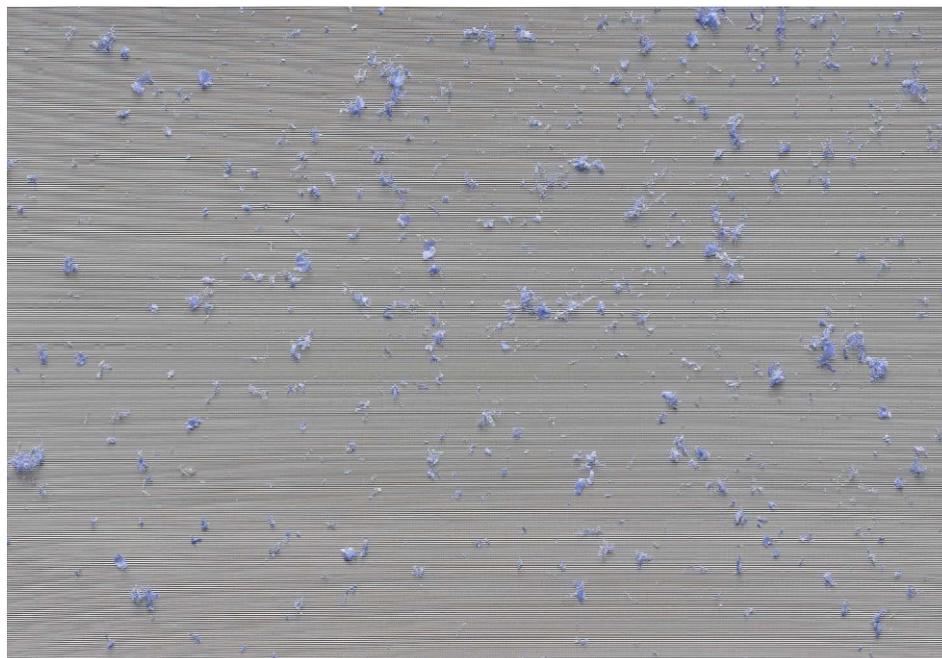


Abb. 2: Optimiertes Tressengewebe aus Edelstahl mit Mikroplastikpartikeln ©GKD

zur Entfernung von Mikroplastik aus dem Wasserkreislauf) entwickelte Optimierte Tressengewebe mit einer geometrischen Porengröße von sechs Mikrometern (OT 6). Dieses Edelstahlgewebe kennzeichnet eine einlagige Konstruktion aus einer besonders hohen Anzahl hochfeiner Schuss- und Kettdrähte. Die Öffnungen der schlitzartigen Porengeometrie sind an der glatten Gewebeoberfläche kleiner als im Gewebinneren. Dadurch gewährleistet dieser Gewebetyp außergewöhnlich hohen Partikelrückhalt und Durchfluss. (Abbildung 2) Die robuste Edelstahlkonstruktion ist – anders als bislang in der Abwasserwirtschaft mehrheitlich eingesetzte Kunststoffgewebe – auch für große Volumenströme geeignet und verursacht keine Kontamination durch eigenen Plastikabrieb.

Gleichzeitig gewährleisten die OT 6 durch ein bei GKD entwickeltes Verfahren, den **Bubble-Point** mit Hilfe von **Computational Fluid Dynamics (CFD)**-Simulation zu ermitteln, dass alle Partikel oberhalb der Trenngrenze von sechs Mikrometern sicher zurückgehalten werden.

Der im Rahmen des vom BMBF geförderten Folgeprojektes *RUSEKU* (Repräsentative Untersuchungsstrategien für ein integratives Systemverständnis von spezifischen Einträgen von Kunststoffen in die Umwelt) gemeinsam entwickelte

Mikroliterfiltertiegel hat einen Durchmesser von acht Millimetern bei einer Höhe von zehn Millimetern. Seinen Boden bildet Optimierte Tressengewebe mit einer geometrischen Porenöffnung von fünf Mikrometern (OT 5), das an den Aufnahmekörper angeschweißt ist. Noch ist der Tiegel im Prototypenstadium, jedoch hat GKD die nächsten Schritte für eine Großserienproduktion bereits definiert (Abbildung 3). So soll die notwendige Leckagefreiheit der Konstruktion von GKD per **Bubble-Point-Test** für jeden einzelnen Tiegel durch Beaufschlagung mit Flüssigkeit überprüft werden. Ein auf dem Tiegel aufgelasertes, individueller QR-Code führt dann zu einer Internetseite, wo jedes Prüfprotokoll für den Nutzer einsehbar sein wird. Diese tiegelspezifische Kennzeichnung schließt zugleich eine Verwechslung aus, wenn viele Proben untersucht werden.

Durch die Filterfunktion des Mikroliterfiltertiegels entfallen das bisher risikobehaftete Umfüllen sowie die zeitaufwendigen Arbeitsschritte der Gefrierdrying. Mit einer Trennschärfe von fünf Mikrometern leistet der Mikroliterfiltertiegel den letzten Filtrationsschritt und wird danach automatisch samt Filterkuchen in der TGA der TED-GC/MS eingesetzt.

Seit einem Jahr in der Praxis bewährt

Die Projektleiter Ulrike Braun, Gruppenleiterin im Fachbereich Physik und chemische Analytik der Polymere BAM, und Dr. Claus Gerhard Bannick, Fachgebietsleiter Abwassertechnikforschung UBA, haben mit ihren Teams bereits seit einem Jahr praktische Erfahrungen mit dem Mikroliterfiltertiegel in der Mikroplastik Analytik gesammelt. Das BAM-Team hat ihn erstmals im Rahmen der Erfindungsanmeldung für das Patentamt mit Mineralwasser aus PET Flaschen getestet. Die Matrix von Flaschenwasser ist sehr einfach, sodass die Analyse mit dem Tiegel als Probenahmekörper sehr gut funktioniert und innerhalb weniger Stunden die benötigten Ergebnisse generiert werden. Ähnliche Erfahrungen bestätigen auch die Untersuchungen des UBA. Bei einer Qualitätskontrolle 6 verschiedener wasserbasierter Getränke – Wasser, Cola, Limonade – lagen die Ergebnisse von sechs Proben und zwei Blindproben nach einem Tag vor. Spektroskopisch wären dafür deutlich längere Zeiträume nötig gewesen.

Damit schafft der Mikroliterfiltertiegel eine lang erwartete, zeit- und kosteneffiziente Lösung für die Routineanalytik. Die Experten sehen daher vielfältiges Einsatzpotenzial des Tiegels wie beispielweise Untersuchungen von behandeltem Abwasser oder Oberflächenwasser bei der Qualitätskontrolle verschiedener Reinigungsverfahren die Anwendung der Tiegel nach der Dichteseparation zum Beispiel bei der Analyse von organischen Düngemitteln, Böden oder Sedimenten. Sollten in diesen Bereichen weitergehende Anforderungen in Richtlinien oder Verordnungen erfolgen, würde der Filtertiegel hierbei laut Claus Gerhard Bannick voraussichtlich wertvolle Dienste leisten, um in schnellen Routineverfahren effizient Ergebnisse zu liefern. Auch bei Homogenitätsprüfungen von Referenzmaterialien hat der mit OT 5 bestückte Mikroliterfiltertiegel bereits seine Leistungsfähigkeit unter Beweis gestellt: Für einen umfangreichen Ringversuch des JRC (European Commission's science and knowledge service, the Joint Research Centre, JRC),

der im Rahmen einer europäischen Initiative einen Laborvergleich mit simuliertem Flaschenwasser anstellt, führte Ulrike Brauns Team erfolgreich die Homogenitätskontrolle der Materialien mit dem Mikroliterfiltertiegel durch. Daher könnten solche Kontrolluntersuchungen ein weiteres künftiges Einsatzfeld des Mikroliterfiltertiegels darstellen.

Nach Einschätzung von Ulrike Braun könnte die Großes Potenzial hat er nach ihrer Einschätzung auch bei der Luftbeprobung weitere Einsatzmöglichkeiten bieten: Zur Analyse von Reifenabrieb sind spektroskopische Verfahren nicht anwendbar. Mit der TED-GC/MS haben Ulrike Brauns Mitarbeiter bereits Mikroplastikpartikel und Reifenabriebpartikel gleichzeitig in realen Proben detektiert und quantifiziert – allerdings noch ohne Einsatz des Mikroliterfiltertiegels. Durch verbesserte Messgenauigkeit und Schnelligkeit wird er für weitere Forschungsprojekte, die im Rahmen der Feinstaubverordnung untersuchen, zu welchen Anteilen Ruß und Reifenabrieb zur Feinstaubbelastung beitragen, möglicherweise Mehrwert bringen.

Aktuell ist der Tiegel für die TGA eines speziellen Anbieters in der TED-GC/MS ausgelegt. Aber es wird bereits an eine Fertigung nach dem gleichen Baumuster

für Geometrien von Thermo-Waagen anderer Hersteller gearbeitet. Erklärtes Ziel ist es, den Mikroliterfiltertiegel in möglichst viele Anwendungen zu bringen, um durch eine standardisierte Routineanalytik auf breiter Basis vergleichbare Daten zu erhalten. Signifikante Arbeitserleichterung im Labor und damit einhergehende erhebliche Kosten- und Zeitersparnis durch den Mikroliterfiltertiegel werden dieses Ziel voraussichtlich schnell realisieren.

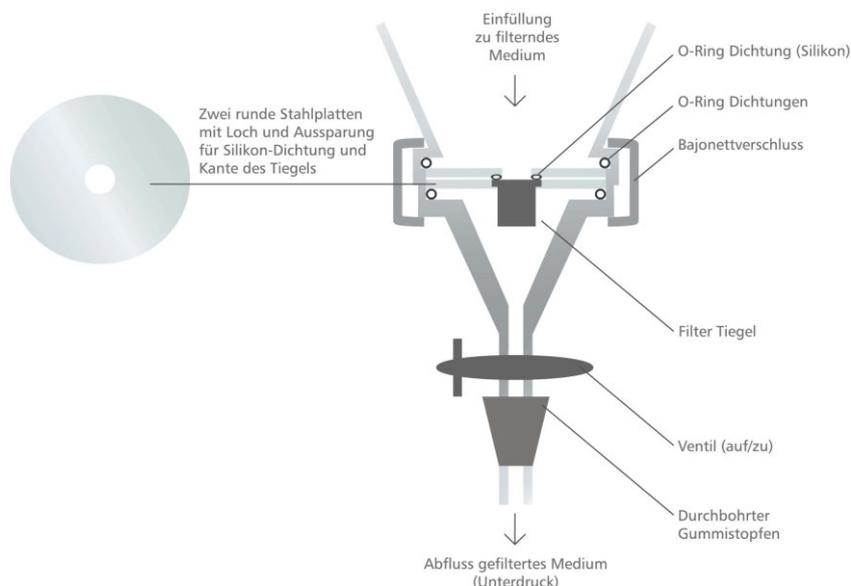


Abb. 3: schematischer Aufbau des Mikroliterfiltertiegels © GKD