

Erfassung und Identifikation von Mikroplastikpartikeln in Kosmetikrezepturen unter Verwendung von IR-Mikroskopie

Ian Robertson

PerkinElmer, Inc.

Schätzungen zufolge treiben in unseren Weltmeeren über 150 Millionen Tonnen Plastik. Viele dieser Verschmutzungen bestehen aus großen Gegenständen wie weggeworfenen Trinkflaschen und Plastiktüten. Jedoch gibt es verstärkte Forschung über die Menge der viel kleineren Materialien in den Ökosystemen der Flüsse und Meere, Mikroplastik genannt, die ein wachsendes Problem für die Unterwasserwelt darstellen. Viele Kosmetikprodukte wie Gesichtspeelings, Zahnpasten und Duschgels beinhalten Mikroplastikkügelchen als Schleifmittel. Diese Mikroplastikpartikel, die herkömmlicherweise im Mikrometerbereich liegen, werden im Waschbecken hinunter gespült und sind viel zu klein, um durch die Kläranlage gefiltert zu werden. Sie enden dann in den Flüssen und schließlich in den Meeren. Diese Mikroplastikpartikel können von Meeresorganismen und Fischen geschluckt werden und somit in der menschlichen Nahrungsmittelkette landen.

Im Jahr 2014 hat eine Zahl von US-Bundesstaaten die Verwendung von Mikroplastikpartikeln in Kosmetikrezepturen verboten und die meisten Kosmetikfirmen verzichten freiwillig auf deren Gebrauch.

Infrarot-(IR)-Spektroskopie ist ein bewährtes Verfahren zur Identifikation von Polymermaterialien und wird ausgiebig zur Identifikation von Polymermaterialien größer 100 Mikrometer genutzt. Das Spectrum Two™ ist ein FT-IR-Spektrometer, das auch mobil betrieben werden kann und somit auf Booten zur unmittelbaren Identifikation dieser Polymere verwendet wird. Für Mikroplastikpartikel, die bis zu ein paar Mikrometern groß sind, kann ein IR-Mikroskop zur Erfassung und Identifikation dieser Materialien genutzt werden.

Zwei auf dem Markt erhältliche Peeling-Produkte wurden unter Verwendung des Spotlight™ 200i FTIR-Mikroskopsystems zur Detektion und Identifizierung der eingesetzten Kunststoffartikel getestet.

Produkt 1 ist ein auf dem Markt erhältliches Gesichtspeeling. Produkt 2 ist ein auf dem Markt erhältliches Körperpeeling. Bei beiden Produkten wurden im ersten Schritt mit heißem Wasser die hierin löslichen Komponenten extrahiert. Die Rückstände wurden mit einem 50µm Filter ausgesondert und nach Trocknung direkt unter dem IR-Mikroskop untersucht.

Beide Proben wurden zum einen direkt auf dem verwendeten Filter analysiert, zum anderen zusätzlich auf ein IR-transparentes Fenster transferiert und analysiert. Anschauungsmaterial der gesammelten Mikroplastikpartikel stellen Abbildung 1a und 1b dar. Diese Bilder verdeutlichen, dass Produkt 1 unregelmäßig geformte Mikroplastikpartikel mit zwei verschiedenen Farben aufweist. Die Partikel aus Produkt 2 in der Abbildung 1b sind regelmäßig geformte Kügelchen und haben einen Durchmesser von etwa 50 und 80 Mikrometer. Infrarotspektren dieser Materialien können mittels Transmission oder Reflexion am FTIR-Mikroskop gemessen werden. Die in Abbildung 1a, direkt auf dem Filter gemessenen Spektren sind in Abbildung 2 dargestellt.

Im Vergleich mit dem Reflexionsspektrum (Abbildung 2, rot) zeigt die Messung in Durchlicht/Transmission (Abbildung 2, schwarz) eine wesentlich höhere Empfindlichkeit und klare Banden. Zusätzlich sind Reflexionsbanden weniger ausgeprägt und schwieriger auszuwerten. Dies beruht auf den Effekten der Transflexion, die Oberfläche wird durch die zusätzliche Absorption des Materials penetriert und man erhält eine zweite Reflexion. Je größer der Partikel je stärker ist dieser negative Effekt, bis zur fast vollständigen Signalabsorption. Zusätzlich hat die Oberflächenbeschaffenheit einen

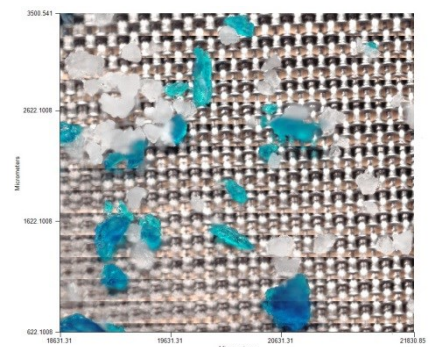


Abb. 1a: Mikroplastikpartikel in Produkt 1 (Gesichtspeeling) auf dem Netz

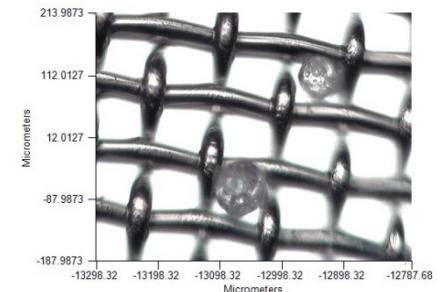


Abb. 1b: vergrößerte Ansicht der Mikroplastikpartikel aus Produkt 2 (Körperpeeling).

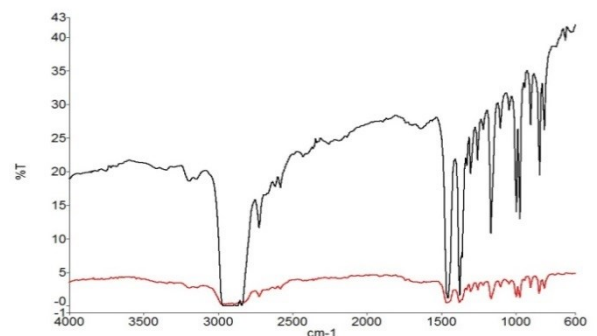


Abb. 2: Spektren von einem Mikroplastikpartikel in Produkt 1 Transmissionsspektrum (schwarz) und Reflexionsspektrum (rot).

Einfluss auf das Ergebnis, primär in der Reflexion geht durch eine diffuse Strahlung sowie einer nicht planaren Probe spektrale Information verloren. Das Netz kann die Transmissionsmessung stören und somit die Energiemenge, die den Detektor erreicht, leicht verringern. Dies erklärt das im Spektrum beobachtete Gefälle der Basislinie, hat aber keine entscheidende Auswirkung auf die Gesamtmessung.

Ein besonders hochaufgelöstes Materialspektrum erhält man, wenn die Probe auf ein IR-transparentes Fenster – beispielsweise aus Kaliumbromid (KBr) – transferiert wird. Das Fenster wird auf das Netz mit dem Mikroplastik-Extrakt platziert, herumgedreht und Partikel werden auf das Fenster übertragen.

Eine Analyse des so gewonnenen Partikel des Produkts 1 wird hier dargelegt. Die Spektrum-10 Software Funktion „Analyze Image“ startet den intelligenten, automatischen Algorithmus zur Erfassung der Partikel, mittels des optischen Abbildes des Mikroskops (Abbildung 3).

Die Partikel werden in Sekunden automatisch farblich gekennzeichnet, markiert und mit optimalen Blendeneinstellungen für die Identifizierungs-Messung versehen. Hierdurch wird ein maximales Signal/Rauschverhältnis pro Partikel ermöglicht. Vorher war dies ein manuelles und sehr zeitaufwändiges Setzen der Blenden und Winkel, um gute Ergebnisse erzielen zu können. Alternative Mappings mit fixen Blendengrößen führen zu Kompromissen in der Auswertung bis zum Übersehen von Partikeln sowie langen Messzeiten.

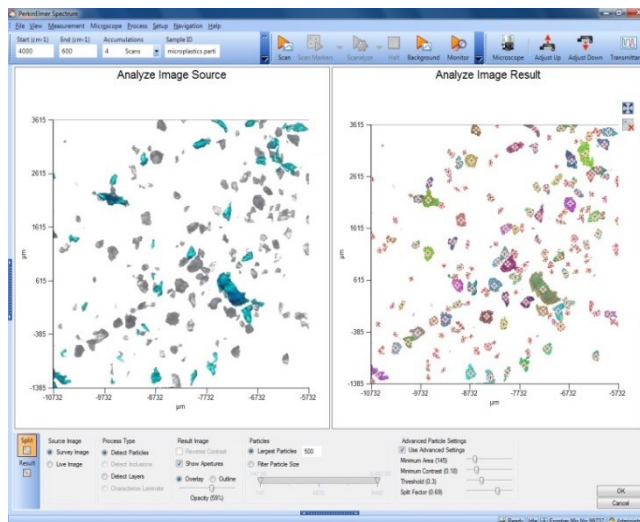


Abb. 3: Produkt 1: Die "Analyze Image"-Funktion erfasst die Partikel automatisch mit den optimalen Blendeneinstellungen

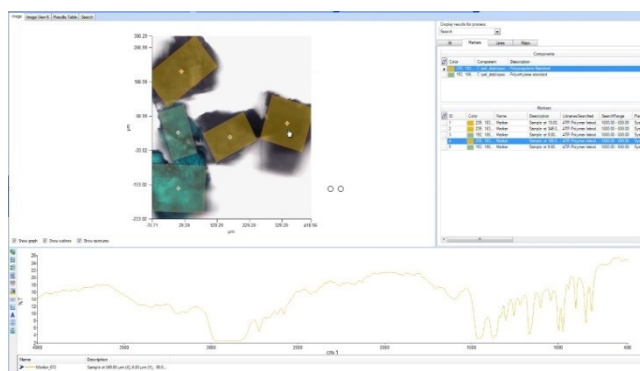


Abb.4: Prüfergebnisse der Erfassung und Identifikation der Partikel

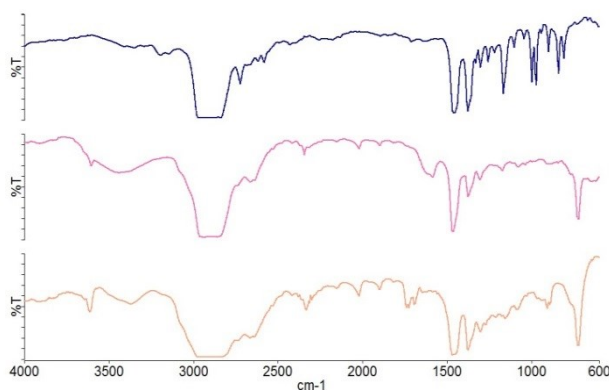


Abb. 5: Oben: Polypropylen-Spektrum in Produkt 1
Mitte: Polyethylen-Spektrum in Produkt 1
Unten: Polyrethylen-Spektrum in Produkt 2

Mit „Markierungen scannen“ wird die Mess- und Auswertesequenz aller Partikel gestartet. Um das möglichst beste spektrale Ergebnis zu erhalten, wird nun automatisch pro Blendengröße der passende Untergrund aufgenommen und die Spektren werden in Echtzeit dargestellt. Die Identifizierung kann ebenfalls direkt während der Messung erfolgen und gleiche Materialien werden gleich farblich markiert und zugeordnet (Abbildung 4). Die Identifizierung der Datenaufnahme kann über Bibliothekssuche, Vergleich mit Referenzspektren oder einem Verifizierungsmodell kombiniert werden. In Abbildung 4 wurde eine Polymer Bibliothekssuche angewendet.

Die Ergebnisse zeigen, dass Produkt 1 zwei verschiedene Arten von Polymeren, Polypropylen und Polyethylen, enthält. Produkt 2 enthält nur Polyethylen-Partikel. Repräsentative Spektren sind in Abbildung 5 dargestellt. Kleine Unterschiede zwischen den Polyethylen-Spektren beider Produkte sind auf eine unterschiedliche Additivierung zurückzuführen.