



## In jedem Ozean, in jeder Tiefe – Mikrofasern und Mikroplastik

### Mikro-FTIR-Analytik an kleinsten Partikeln aus der Tiefsee bis zum Polareis

Susanne Kühn<sup>1</sup>, Alan Jamieson<sup>2</sup>, Robert Keighley<sup>3</sup>, Marion Egelkraut-Holtus<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Wageningen Marine Research (NL), <sup>2</sup>Newcastle University (UK), <sup>3</sup>Shimadzu United Kingdom, <sup>4</sup>Shimadzu Europa GmbH (D)

Auf allen Kontinenten finden Naturwissenschaftler polymere Mikropartikel in Lebewesen – auch in der Welt der Meerestiere, etwa im Polardorsch (*Boreogadus saida*) oder in Tiefseeflöhen (*Lysianassoidea amphipods*), die ein wichtiges Glied in der Nahrungskette von Fischen, Pinguinen, Seevögeln oder Robben sind. Zwei Arbeitsgruppen (Newcastle University, Großbritannien und Wageningen Marine Research, Niederlande) untersuchten die Mageninhalte der jeweiligen Tierart. Und beide Gruppen wurden fündig. Mikropartikel um 100 µm Größe wurden isoliert.

#### Polardorsch vom Nordpol

Der Arktische Ozean wird oft als ungestörte und unberührte Natur erfahren. Jedoch ist die Arktis kein geschlossenes System, sondern vom Menschen beeinflusst, zum Beispiel durch Klimawandel oder Umweltverschmutzung. In den letzten Jahren wurde in der Nähe des Spitzbergen-Archipels im arktischen Ozean ein zusätzlicher Meereswirbel (Gyre) beschrieben, der aus den südlichen, stärker urbanisierten Gebieten den marinen Plastikabfall ansammelt. Auch im Meereis selbst wurden Plastikrückstände gefunden.

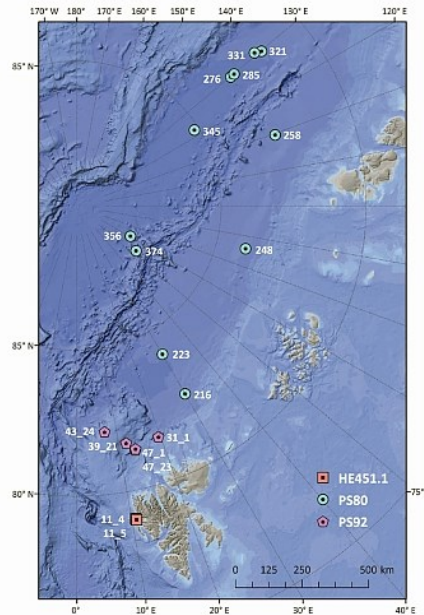


Abb. 1: Fundorte der Polardorschproben

Da das Eis schmilzt, können die im Meereis eingefangenen Kunststoffteilchen freigesetzt werden, und stehen für Organismen zur Verfügung, die unter dem Meereis leben und sich ernähren.

Einer dieser Organismen ist der Polardorsch, eine Fischart, die ihre ersten Jahre unter dem Meereis verbringt. Sie ernährt sich von kleinen Krebstieren und dient als wichtige Beute für größere Tiere wie Seevögel und Meeressäuger. Der Polardorsch wird darum als Schlüsselspezies des arktischen Ökosystems angesehen. Für diese Studie wurde der Fisch direkt unter dem Meereis des Eurasi-

schen Beckens und in offenem Wasser rund um Spitzbergen gefangen [1].

#### Tiefseeshrimps – Ordnung Flohkrebse (Amphipoda)

Die Universität von Newcastle nutzte Tauchsonden, um mobile maritime Organismen in den extremen Tiefen der See einzusammeln. Proben wurden in einer Tiefe von 11.000 m im Marianen-Graben genommen, eine Tiefseerinne im westlichen Pazifik, direkt östlich der mikronesischen Inseln, sowie in anderen Gräben im Pazifik mit Tiefen bis zu 7.000 m. Die meisten Organismen waren *Lysianassoidea* Amphipoden, Kreaturen,

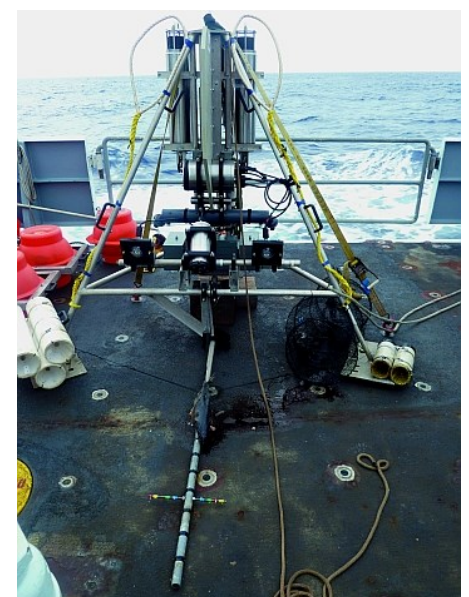


Abb. 2: Tauchsonde, die bei den Arbeiten in der Tiefsee zum Einsatz gelangte

die an die Bedingungen der Tiefsee angepasst sind. Es wurde herausgefunden, dass diese Lebewesen aus der Tiefsee sogar in der Lage sind, Enzyme zu entwickeln, die Holzfasern verdauen. [2]



Abb. 3: Hirondelleas gigas als Beispiel der Ordnung Amphipode

**Probenvorbereitung**

Die größte Problematik der Mikropartikelanalyse ist die Kontamination der Proben durch elektrostatisch aufgeladene Partikel, die die Probe anfliegen oder Partikel, die der Mensch (Schuppen und Fasern) mit sich trägt. Einige Kunststoff-Teilchen, sogenannte Mikrofasern, zum Beispiel aus Kleidung, werden nicht nur von Tieren aufgenommen, sondern sind so leicht, dass sie in der Luft schweben können. Eine Unterscheidung zwischen Fasern, die durch Tiere selbst oder durch Luftverunreinigungen in die Probe geraten, ist nicht möglich [1].

Die Reinigung der Mikropartikel ist eine weitere schwierige Fragestellung. Behandelt man die Proben chemisch, um alle proteinähnlichen Rückstände zu entfernen oder wäscht man die Proben einfach mit Wasser? Bei der chemischen Reinigung können Informationen über anhaftende Chemikalien verloren gehen; bei der Reinigung mit Wasser

bleiben diese Informationen erhalten, aber die Reinigung ist möglicherweise weniger gründlich. Die Mikropartikel aus dem Flohkrebs wurden mit einer KOH-Lösung (Kaliumhydroxid) bearbeitet, die alle organischen Anhaftungen auflöst, ohne den Kunststoff selbst anzugreifen. Die Partikel aus dem Polardorsch wurden mit Wasser gereinigt.

**Analyse mit Infrarotmikrospektroskopie**

Die Definition eines Mikropartikels variiert von Veröffentlichung zur Veröffentlichung. Partikel im µm-Bereich sind hier der Anlass zur Beschreibung einer Messtechnik, die dem Erscheinungsbild der Proben gerecht wird. Die Infrarotspektroskopie ist die Methode der Wahl. Mit dem FTIR-Gerät IRTracer-100, dem Infrarotmikroskop AIM-9000 und der

Diamantzelle DC3 von Specac, wurden die Untersuchungen der Mikropartikel durchgeführt. Je nach ihrem Aussehen wurden Einzelpunktmessungen oder Flächenanalysen (Mapping) ausgeführt. Mit der Diamantzelle werden kleine unebene Partikel plan und bis zur Transparenz gedrückt. Somit können Partikel im Durchlichtverfahren analysiert werden. Die gemessenen Infrarot-Spektren wurden mit Spektrenbibliotheken unterschiedlichster Herkunft (Shimadzu, Sadtler, STJapan-Europe und anderen) identifiziert.

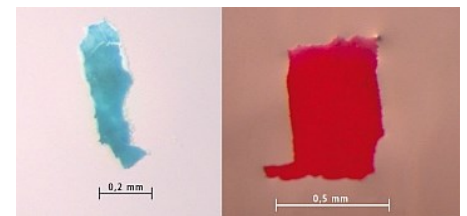


Abb. 4: Zwei der gefundenen Partikel aus Polardorsch-Mägen

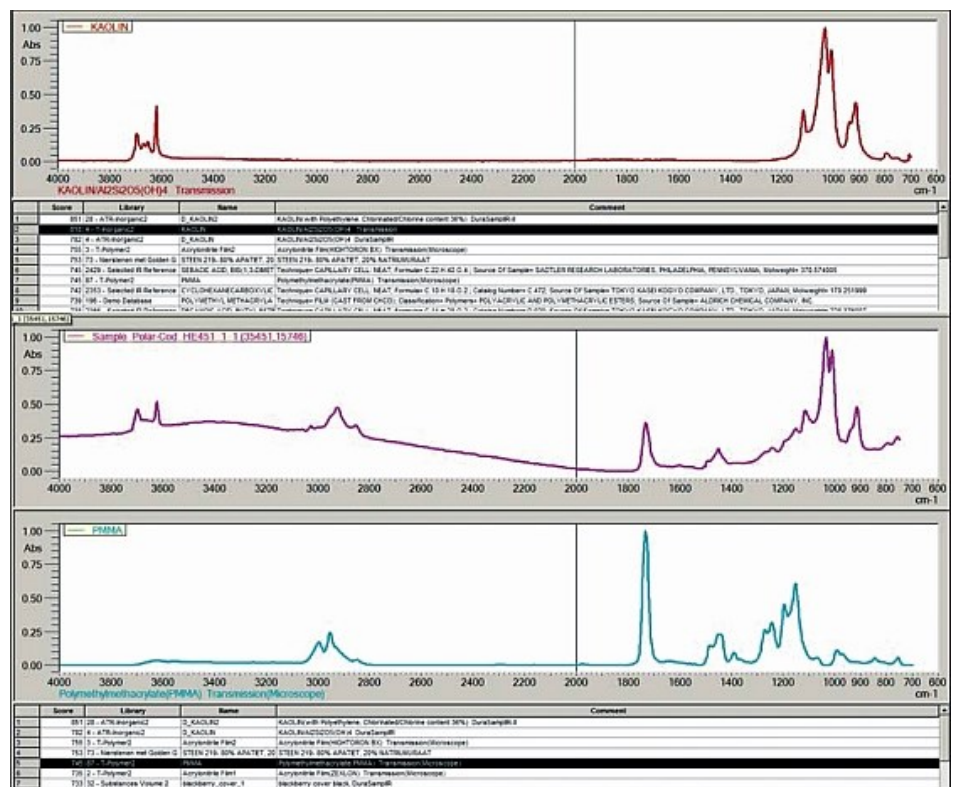


Abb. 5: Analyse der im Polardorsch gefundenen Proben

### Studium der Plastikaufnahme

Zur Untersuchung der potenziellen Beziehung zwischen Kunststoff in Meereis und der Einnahme von Kunststoff durch Fische, wurde in 72 Polardorsch-Mägen nach Kunststoff gesucht. Von den 72 Fischen wurden zwei Individuen (2,8 % der gesammelten Probe) mit jeweils einem kleinen Plastikpartikel gefunden. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit Einnahmeraten bei Fischen aus norwegischen und kanadischen Gewässern. Der in Abbildung 4 gezeigte blaue Partikel von 200 µm wurde infrarotmikroskopisch analysiert.

Das Ergebnis der Durchlichtmessung ergab, dass der Partikel aus einer Kombination aus anorganischen (Kaolin) und polymerbasierenden Stoffen (Polymethylmethacrylat PMMA) besteht (Abbildung 5). Das Infrarotspektrum (Transmission) des roten Partikels in Abbildung 4 ist das Ergebnis aus einer Mischung von Epoxidharz und Acryl basierendem Klebstoff [2]. Abbildung 5 zeigt exemplarisch die Analyse des blauen Partikels. Mit der Bibliotheksfunktion wurden die Hauptkomponenten PMMA und Kaolin des Partikels identifiziert. Oben in Abbildung 5 ist das Kaolin dargestellt, in der Mitte das Transmissionsspektrum des Mikropartikels und unten das Spektrum von PMMA.

Der Magen eines Tiefseeshrimps enthielt einen Partikel bestehend aus Polyethylen, der partiell von einer

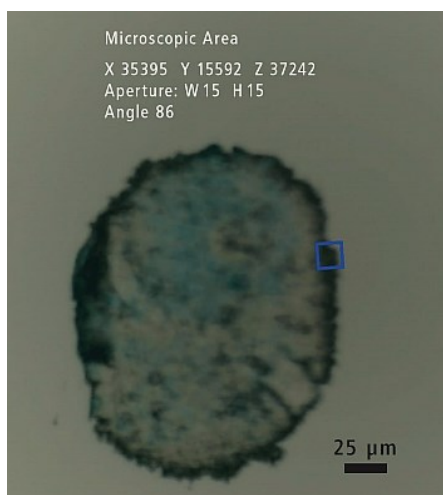


Abb. 6: Bild des im Tiefseeflohkrebs gefundenen Partikels mit der CCD-Kamera des Infrarotmikroskops AIM-9000

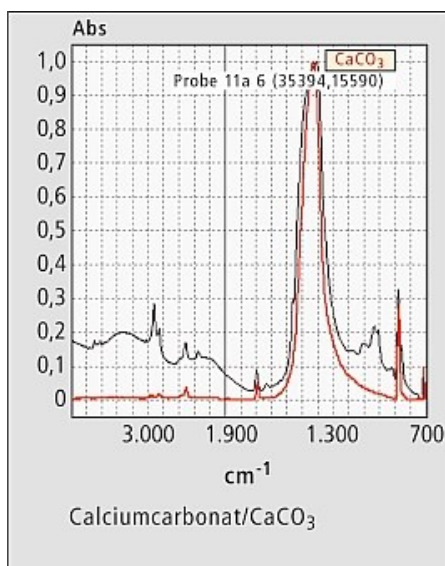


Abb. 7: Spektren der Tiefseeflohkrebs-Proben

Mischung aus Organik und Anorganik umhüllt war (Abbildung 6). Polyethylen ist als Polymer von Natur aus sehr leicht mit seiner Dichte unter 1 g/cm<sup>3</sup> (Tabelle 1) und schwimmt eigentlich in oberen Gewässerschichten. Vermutlich durch Anlagerung von kleinen Wassertieren und deren Skelette oder anderen äußeren Einflüssen ist dieser Partikel

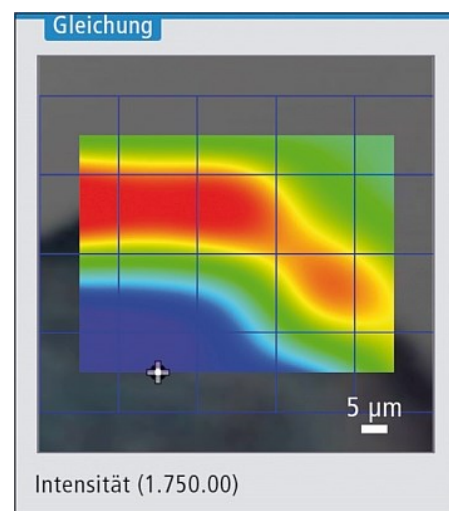


Abb. 8: FTIR-Mapping Tiefseeflohkrebs (oben) und Skalierung des FTIR-Mapping (unten)

doch bis in die unteren Meerwasserschichten gelangt. In Abbildung 6 ist oben rechts in der Ansicht des Partikels der Messfleck von 15 x 15 µm zu erkennen. Es ist eine Transmissionsaufnahme eines Partikels von 100 µm, der durch das Glätten mit der Diamantzelle verbreitert wurde.

Wie in der Abbildung 6 deutlich zu sehen, ist der Partikel mit einer Korona versehen. Die Messung ergab, dass es sich um einen Kranz aus CaCO<sub>3</sub> (Calciumcarbonat) handelt (Abbildung 7). Auf Grund der klaren Darstellung wurde da her der Partikel in einer Flächenmessung (Screening, Mapping) abgetastet (Abbildung 8). In der Mapping-Sicht, eingestellt auf die carbonylische Bande vom CaCO<sub>3</sub>, kann sehr anschaulich dieser Kranz wiedergegeben werden.

| Eigenschaft                 | PE-LD         | PE-HD       | PE-LLD      | PMMA        | Meerwasser (Temperatur: ~10 °C; Salzgehalt: 35 g/l) |
|-----------------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|---|
| Dichte in g/cm <sup>3</sup> | 0,915 - 0,935 | 0,94 - 0,97 | 0,87 - 0,94 | 1,18 - 1,19 | 1.027   |

Tab. 1: Dichte von Meerwasser, Polyethylenen (PE) und Polymethylmetacrylat (PMMA) [Wikipedia]

### **Fazit – Kunststoff als zusätzlicher Stressfaktor**

Die Ergebnisse zeigen, dass die Auswirkungen von Kunststoff-Verschmutzung den Arktischen Ozean sowie die Tiefsee erreicht haben und dass Fische und Amphipode Kunststoff-Teilchen begegnen können. Die Folgen der Einnahme von Plastikpartikeln bleiben unklar.

Zusammen mit anderen Faktoren wie dem Klimawandel, der zunehmenden Schifffahrt und der Ausweitung der Fischerei kann die Plastikverschmutzung ein zusätzlicher Stressfaktor des sensiblen Ökosystems der Arktis sein [1].

In der Tiefsee ist zu erwarten, dass Plastik, einmal am Tiefseeboden angekommen, dort auch bleibt. Daraus resultiert eine Anreicherung am Meeresboden. Dies ist ein Ergebnis, das alarmiert. Fasern aus dem Magen eines Tieres zu isolieren, das in 11 km Tiefe lebt, zeigt bereits die Folgen des Mikroplastikproblems [3].

### **Danksagung**

Vielen Dank an Dr. Alan Jamieson Newcastle University, UK und Dr. Robert Keighley, Shimadzu UK für die Ergebnisse der Antipodenanalysen Susanne Kühn, et al. für die Ergebnisse der Polardorschanalysen

### **Literatur**

[1] *Plastic ingestion by juvenile polar cod (Boreogadus saida) in the Arctic Ocean*, Susanne Kühn, Fokje L. Schaafsma, Bernike van Werven, Hauke Flores, Melanie Bergmann, Marion Egelkraut-Holtus, Mine B. Tekman, Jan A. van Franeker; *Polar Biology*, 2018

[2] *National Geographic News August 30, 2012*

[3] *Plastic pollution reaches ocean's deepest parts*, *Sky News*