

06 Juni 2019

---

# MIKROPLASTIK ALS ANALYTISCHE HERAUSFORDERUNG

Ulrike Braun, Paul Eisentraut

Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung (BAM)

---

# Rahmen

---

Zielgruppe  
Wer:  
akademisch  
regulatorisch  
:



Fragestellung  
Was: Massengehalt, Partikelgrößen(klasse)  
Wo: Medium  
Wann: Deadlines



# Rahmen

---

Zielgruppe  
Wer:  
akademisch  
regulatorisch  
:



Fragestellung  
Was: Massengehalt, Partikelgrößen(klasse)  
Wo: Medium  
Wann: Deadlines



Probennahmetechnik



Detektionsverfahren



# Rahmen

---

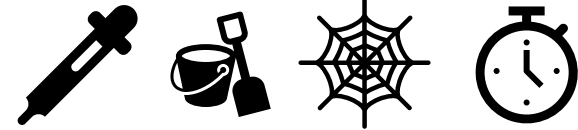
Zielgruppe  
Wer:  
akademisch  
regulatorisch  
:



Fragestellung  
Was: Massengehalt, Partikelgrößen(klasse)  
Wo: Medium  
Wann: Deadlines



Probennahmetechnik



Probenvorbereitung



Detektionsverfahren



# Rahmen

---

Zielgruppe  
Wer:  
akademisch  
regulatorisch  
:



Fragestellung  
Was: Massengehalt, Partikelgrößen(klasse)  
Wo: Medium  
Wann: Deadlines



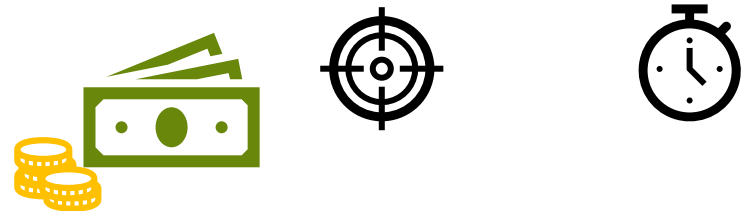
Probennahmetechnik



Probenvorbereitung



Detektionsverfahren



# Nationale und internationale Ansätze zur Harmonisierung



**Plastik in der Umwelt**  
Quellen • Senken • Lösungsansätze

**Discussion Paper**  
Within the scope of the  
Plastics in the Environm  
Sources • Sinks • Solutio

**Microplast  
Analytics**

Sampling, Prepa  
Detection Metho

October 2018

**Diskussionspapier**  
im Rahmen des Forschungsschwerpunktes  
**Plastik in der Umwelt**  
Quellen • Senken • Lösungsansätze

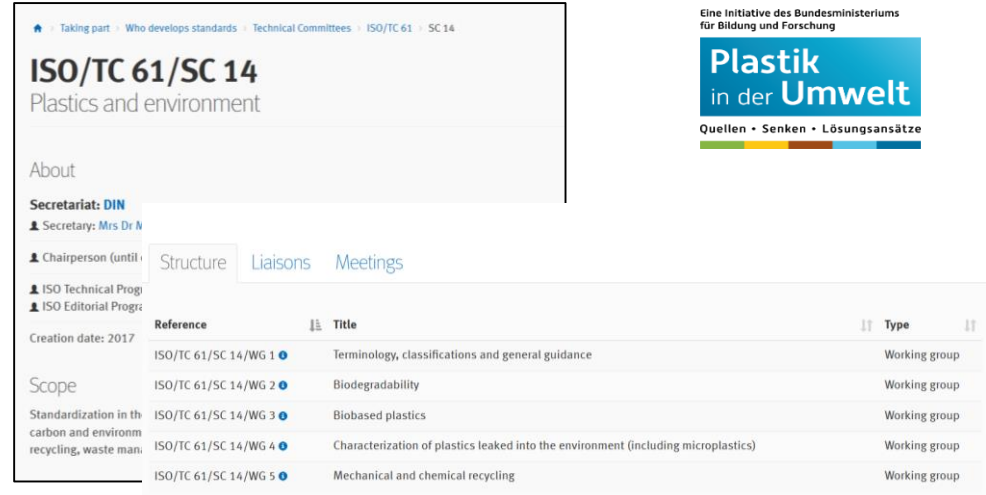
**Mikroplastik-Analytik**

Probenahme, Probenaufbereitung  
und Detektionsverfahren

Stand: Oktober 2018

initiiert von  
Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

gefördert durch  
FONA  
Forschungsoffensive  
Nanotechnologie  
BMBWF



Home > Taking part > Who develops standards > Technical Committees > ISO/TC 61 > SC 14

## ISO/TC 61/SC 14

### Plastics and environment

About

**Secretariat: DIN**  
Secretary: Mrs Dr A  
Chairperson (until):  
ISO Technical Progr:  
ISO Editorial Progr:

Structure Liaisons Meetings

Creation date: 2017

Reference	Title	Type
ISO/TC 61/SC 14/WG 1	Terminology, classifications and general guidance	Working group
ISO/TC 61/SC 14/WG 2	Biodegradability	Working group
ISO/TC 61/SC 14/WG 3	Biobased plastics	Working group
ISO/TC 61/SC 14/WG 4	Characterization of plastics leaked into the environment (including microplastics)	Working group
ISO/TC 61/SC 14/WG 5	Mechanical and chemical recycling	Working group

Scope

Standardization in th  
carbon and environm  
recycling, waste man:

Ulrike Braun (BAM)  
Martin Jekel (TUB)  
Gunnar Gerds (AWI)  
Natalia P. Ivleva (TUM)  
Jens Reiber (WESSLING GmbH)

Plus weitere Wissenschaftler

- Ringversuch Thermoanalytische Detektionsverfahren (2018)
- Ringversuch Spektroskopische Detektionsverfahren (2019)

# Leitfaden: allgemeines

- MP-Partikel in Größenklassen: methodische Machbarkeit von Methoden, Klassifizierung der Partikelbelastungen in Wirkungsanalysen
- Längste Dimension des Partikel definiert Klassifizierung

Classification		Large Microplastics	Microplastics					
Particle size classes	µm	5.000 - 1.000	1000 - 500	500 - 100	100 - 50	50 - 10	10 - 5	5 - 1
Average particle size	µm	3.000	750	300	75	30	7,5	3
Mass of an individual particels	mg	14,130	0,221	0,014	2,2E-04	1,4E-05	2,2E-07	1,4E-08
Number of particles in 14.13 mg	Number	1	64	1000	6,4E+04	1,0E+06	6,4E+07	1,0E+09

- MP-Zahl pro Volumen für entnommene Gewässer (Anzahl / l) oder pro Gesamttrockenmasse für entnommene Feststoffe (Anzahl / kg) oder MP-Masse pro Volumen für entnommene Gewässer (µg / l) oder pro Gesamttrockenmasse für entnommene Feststoffe (mg / kg).

# Leitfaden: allgemeines

- Blindwerte
- plastikfreies Arbeiten

Classification		Large Microplastics	Microplastics					
Particle size classes	µm	5.000 - 1.000	1000 - 500	500 - 100	100 - 50	50 - 10	10 - 5	5 - 1
Average particle size	µm	3.000	750	300	75	30	7,5	3
Mass of an individual particles	mg	14,130	0,221	0,014	2,2E-04	1,4E-05	2,2E-07	1,4E-08
Number of particles in 14.13 mg	Number	1	64	1000	6,4E+04	1,0E+06	6,4E+07	1,0E+09

- Laminar Flow Box



# Probenahme: Wasser

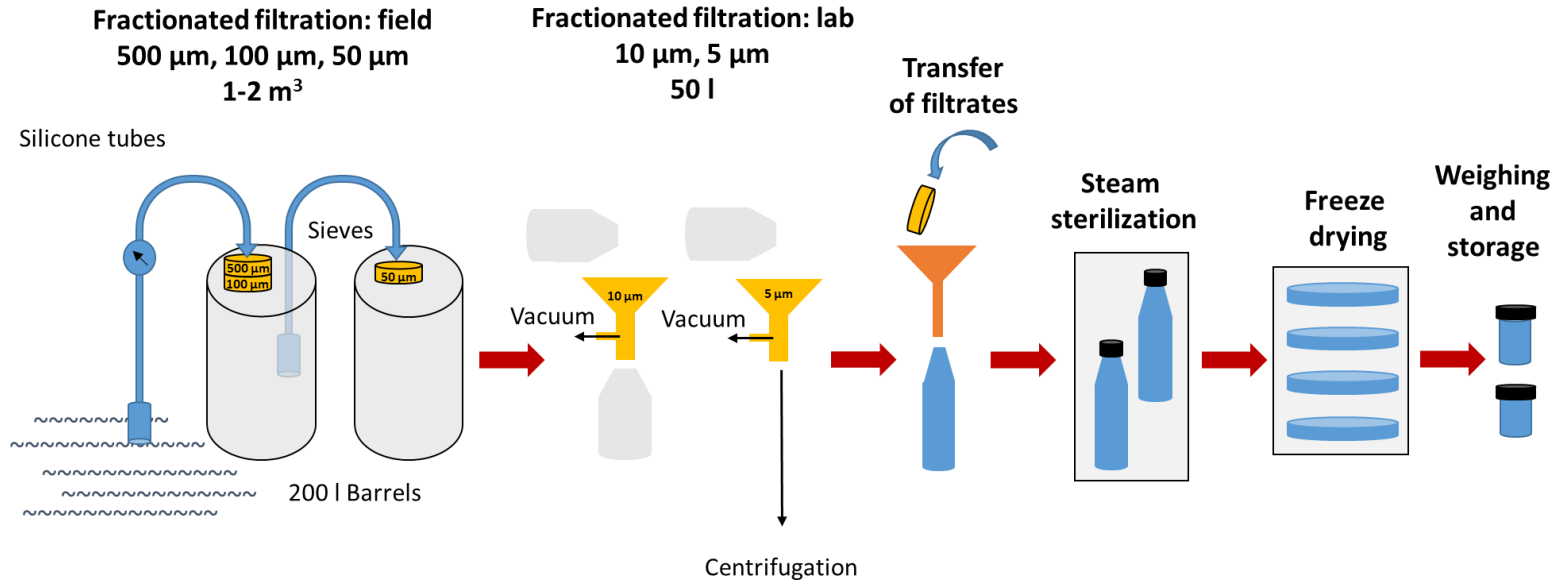
- Repräsentatives Probenvolumen abhängig von der MP-Belastung

<b>Content:</b>	<b>Very high solids</b>	<b>Rich in solids</b>	<b>Low in solids</b>	<b>Nearly solids-free</b>
Filterable substances / plankton	More than 500 mg/L	100-500 mg/L	1 -100 mg/L	Less than 1 mg/L
Examples	Sewage plant intake	Street drainage	Sewage plant effluent, surface waters	Groundwater, mineral water
Recommended sample volume*	<b>Less than 0,1 m<sup>3</sup></b>	<b>0,1-1 m<sup>3</sup></b>	<b>1-5 m<sup>3</sup></b>	<b>More than 5 m<sup>3</sup></b>
Particle analysis ~ 1000 – 50 µm	50 l	5 m <sup>3</sup>	15 m <sup>3</sup>	5000 m <sup>3</sup>
Particle analysis ~ 50 – 1 µm	5 ml	500 ml	1 l	500 l

\* Calculation according to Magnusson et al. 2014, Talvitie et al. 2015, Murphy et al. 2016, Setälä et al. 2016, Mintenig et al 2017.

# Probenahme: Wasser

Enables sampling of **representative amounts** in **reasonable time** (~ 1000 l around 2-3 h on location)



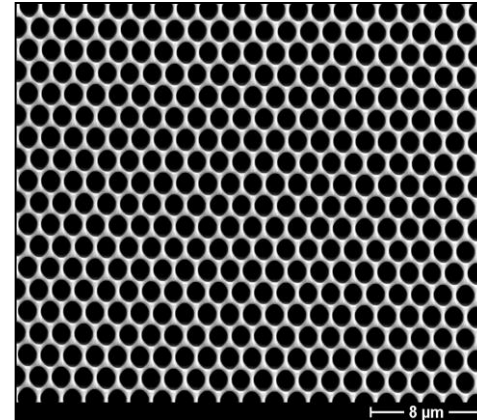
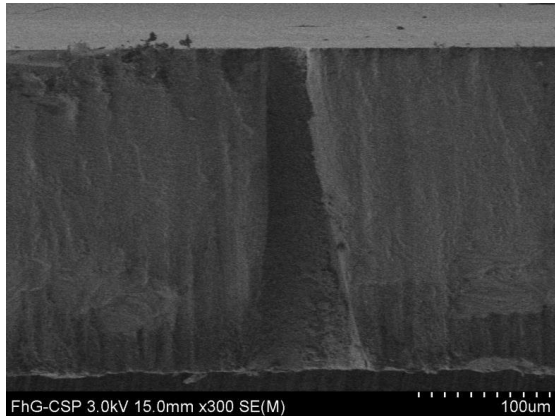
# Probenahme: Boden

- kleiner Erfahrungsschatz, noch keine Empfehlungen
- Normen zur Orientierung

Umweltmedium	Verordnungen	Normen
Böden (einschließlich semi- terrestrischer und subhydrischer Böden)	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverord- nung (BBodSchV-1999) - Anhang 1  Klärschlammverordnung (AbfKlärV-2017) Anlage 1, Abschn. 1.1	DIN ISO 10381 Teil 1-5: Bodenbeschaffenheit - Probenahme  DIN EN 932-1: Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 1: Probenahmeverfahren  DIN 19671-1: Erdbohrgeräte für den Landeskulturbau; Rillenbohrer, Rohrbohrer  DIN 4021 Geotechnische Untersuchungen für bautechnische Zwecke - Anwendungshilfen, Erklärungen  <u>DIN 18123: Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korngrößenverteilung</u>
Klärschlamm	Klärschlammver-ord- nung (AbfKlärV-2017) - Anlage 1, Abschn. 2.1  Düngemittel-verordnung - (DüMV)	DIN EN ISO 5667-13: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 13: Anleitung zur Probenahme von Schlämmen  DIN 19698-1: Untersuchung von Feststoffen - Probenahme von festen und stichfesten Materialien - Teil 1: Anleitung für die segmentorientierte Entnahme von Proben aus Haufwerken  DIN 38414-1: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Probenahme von Schlämmen (S 1)  <u>DIN 19747: Untersuchung von Feststoffen - Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen</u>
Kompost und Gärrückstände	Bioabfallverord- nung - (BioAbfV-) Anhang 3, Nr. 1.1 2013-04  Düngemittel-verordnung - (DüMV)	DIN EN ISO 5667-13: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 13: Anleitung zur Probenahme von Schlämmen (2011)  DIN EN 12579: Bodenverbesserungsmittel und Kultursubstrate - Probenahme (2013)  DIN 51750 Prüfung von Mineralölen; Probenahme  DIN 19747 Untersuchung von Feststoffen - Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen (2009)

# Probenahme: Luft

- kleiner Erfahrungsschatz, noch keine Empfehlungen
- Adaption von Filterverfahren Luft-Mikroplastik: Größen Klassifizierung, Material



# Probenvorbereitung: Beispiel

**Probenahme**  
Filtration/Anreicherung von 1 – 20 m<sup>3</sup>  
→ Filterkaskade (100, 20 und 5 µm)

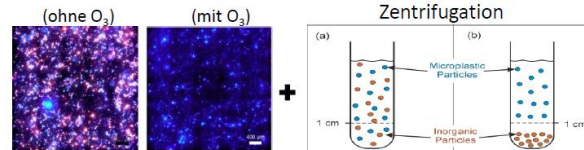


**Extraktion der Filterkerzen**  
Aufkonzentration der angereicherten  
Partikel in 1 – 2 L Extraktvolumen



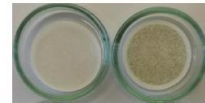
Ultraschallextraktion

**Probenaufreinigung**  
- Bleichung der Organik mit Ozon  
- Bei Bedarf enzymatische Aufreinigung  
- Zentrifugation und Dichtentrennung

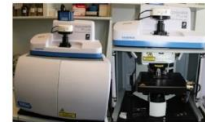


- **Angepasst an Probe & Detektionsverfahren**
- **Wiederfindungsexperimente**
- **Dokumentation**

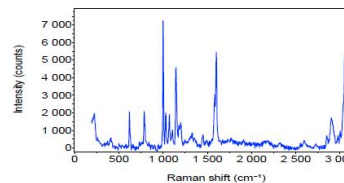
**Separation der Partikel**  
- Vakuumfiltration über PTFE- Filter  
- Teilprobe von 15-40 ml



**Analyse und Hochrechnung**  
- Raman-Mikrospektroskopie (N/m<sup>3</sup>)  
- Teilfläche (0,3 - 21 % Filterfläche)



- kein störendes Ramansignal
- möglichst ebene Filteroberfläche





# Probenvorbereitung: Spielarten

---



- Anorganik:
- Dichteseperation

- **Angepasst an Probe & Detektionsverfahren**
- **Wiederfindungsexperimente**
- **Dokumentation**



- Organik:
- Fenton,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ , sauer/basisch, Enzyme

- weitere:
- hydrophobe WW
- elektrostatische Anreicherung

# Analyse: Methodenübersicht

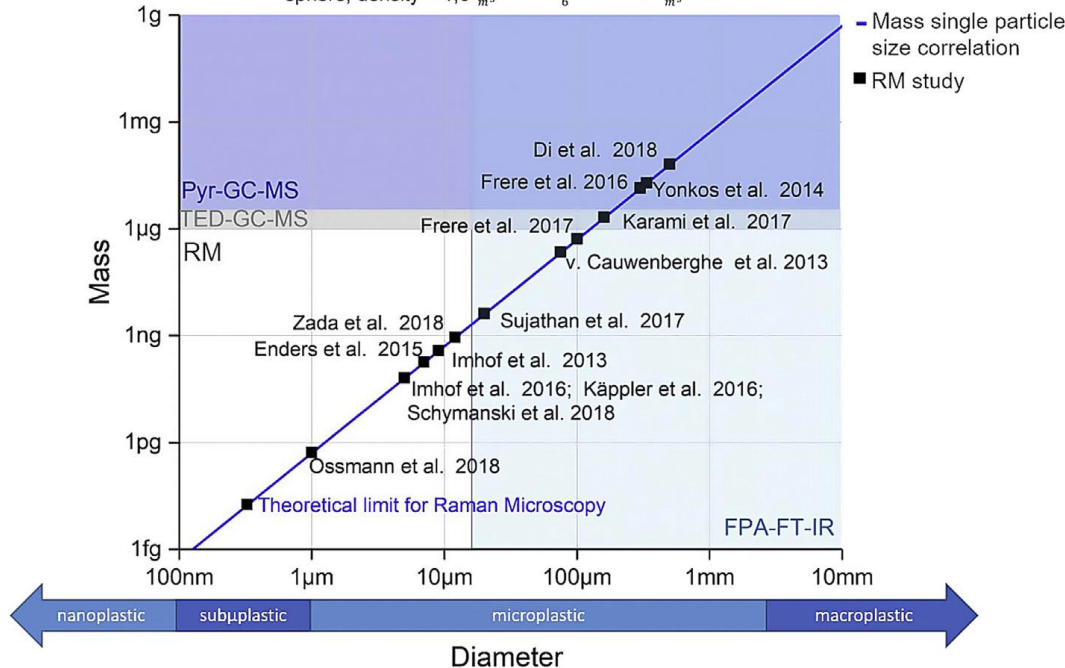
	Spectroscopic							Thermoanalytical				Chemical		
	μ Raman	μ FTIR (trans)	FPA FTIR (trans)	μ ATR-FTIR	ATR-FTIR / Raman	NIR	Hyper-spectral Imaging	Py-GC-MS	Mod. Py-GC-MS	TED-GC-MS	DSC	SEC	LC-MS/MS	ICP-MS
Specimen mass	ng - μg	ng - μg	ng - μg	mg	mg	mg	mg	μg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Measurable particles	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	1	1	Un-defined	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	1	Un-defined	Un-defined	Un-defined	Un-defined	Un-defined	Un-defined
Measuring time	h - d	h - d	h - d	min	min	min	min	h	h	h	h	h	h	min
Detection level	1 - 10 μm	20 μm	20 μm	25 - 50 μm	500 μm	1 %	300 μm	<< 1 - 0,5 μg	0,5 - 2,5 μg	0,5 - 2,5 μg			8-50 μg / kg	ppm
Sample preparation	On filter	On special filter	On special filter	Isolated particles	Isolated particles	On filter	On filter	Isolated particles	Filtrate or with filter	Filtrate or with filter	Filtrate	Filtrate	Filtrate	Filtrate
Type of Polymer	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Only PE, PP	Only PS, PET	Only PET, PC	Only tyre
State of degradation	Surface Oxid.	No	No	Surface Oxid.	Surface Oxid.	No	No	Surface Oxid.	No	No	Mol. weight	Mol. weight	No	No
Particle size, number, morphology	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No	Yes	No	No	No	No	No	No	No
Mass balances	No	No	No	No	No	No	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes

# Analyse: Raman & IR

P. M. Anger et al., 2018

## MP particle range covered by analysis methods

sphere, density =  $1,0 \frac{g}{m^3}$   $m = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 \cdot 10^6 \frac{g}{m^3}$

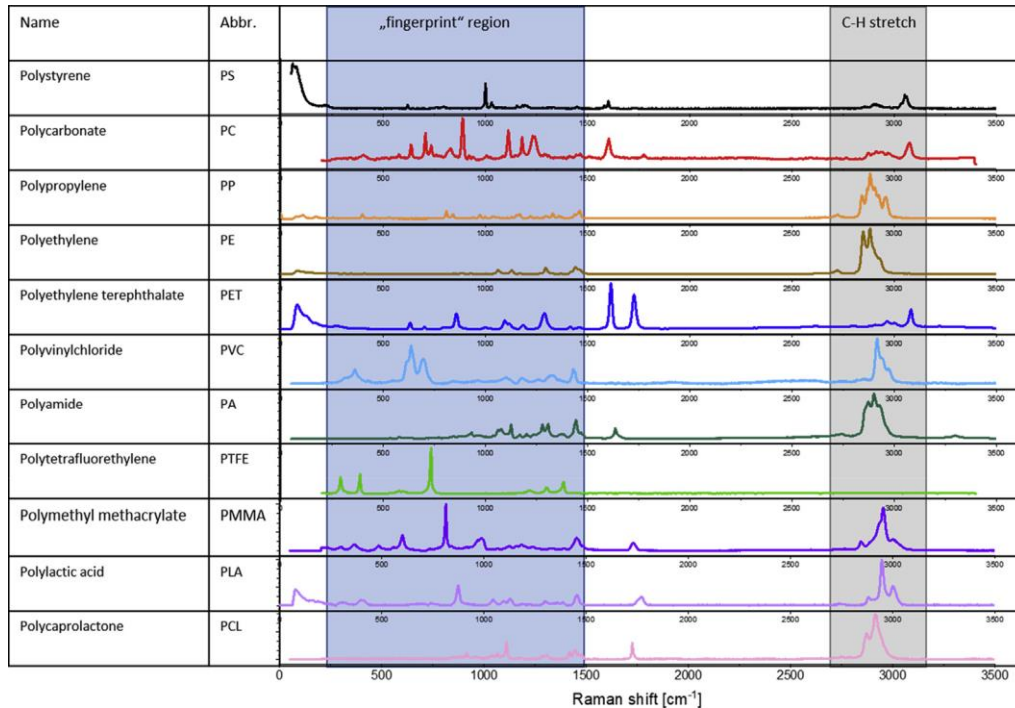


- Bildgebend: Partikelgr o e & -form
- Raman f ur kleinste MP
- FPA-IR idR schneller



# Analyse: Raman & IR

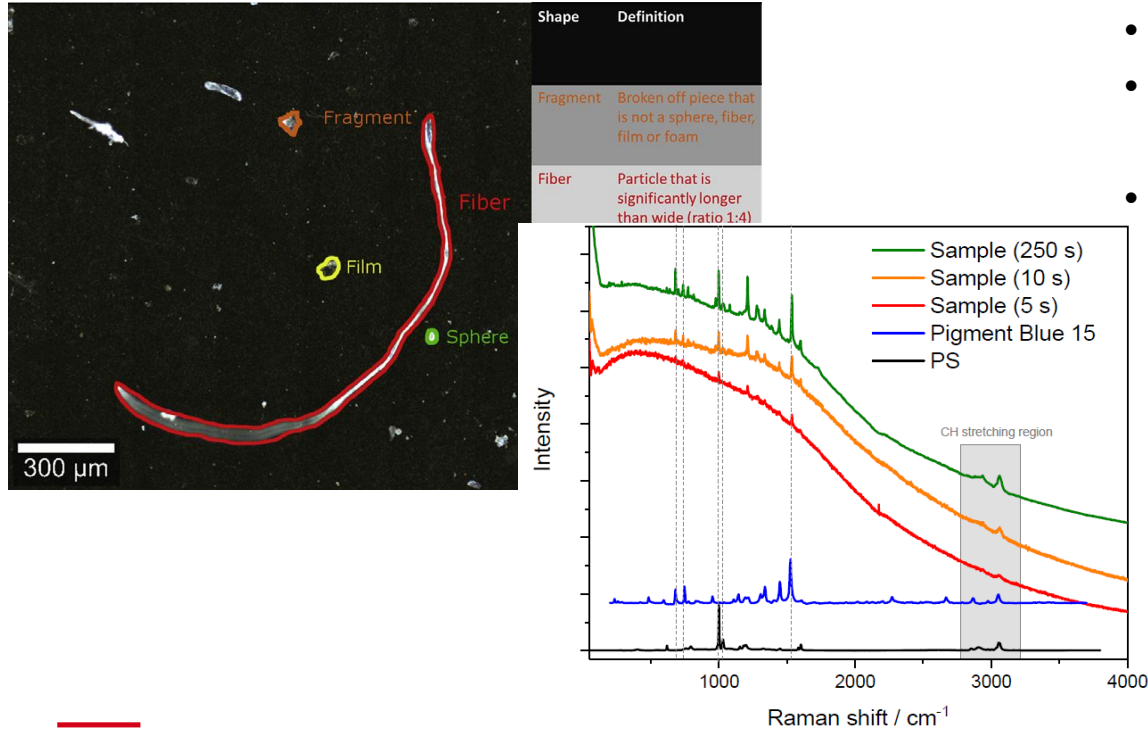
P. M. Anger et al., 2018



- **Parameter:**
- Laserwellenlänge
- Laserleistung
- Messdauer
- Gitterstriche
- Datengröße

# Analyse: Raman & IR

P. M. Anger et al., 2018



- Particle Finder
- **Messung individueller Partikel**
- **Trends: Automatisierung Messung & Auswertung**

# Analyse: Raman & IR

P. M. Anger et al., 2018

$$n \geq \frac{P(1-P)}{\frac{e^2}{\sigma^2} + \frac{P(1-P)}{N}} \quad (1)$$

with:

Sigma value for prediction interval	$\sigma = 1.65$ for 90% prediction interval [68]
Total number of particles found on the filter through image processing	$N$
Estimate of the MP fraction	$P$ /decimals
Margin of error	$e$ /decimals
Sample size/number of particles required	$n$

**Table 3**

Number of particles that need to be analyzed for a filter with  $N = 10^6$  particles,  $\sigma = 1.65$  (90%) and a tolerated margin of error  $e = 10\%$ ,  $P$  varied from 0.05% to 5% MP fraction.

Variables	$P = 5\%$ MP	$P = 0.5\%$ MP	$P = 0.05\%$ MP
$e^a =$	0.005	0.0005	0.00005
$n \geq$	5,147	51,394	352,428

<sup>a</sup>  $e$  is always 10% of the estimated MP fraction  $P$ , i.e. the decimal number decreases with decreasing estimate of the MP fraction  $P$ .

- Particle Finder
- **Messung individueller Partikel**
- **Trends: Automatisierung**
- **Messung & Auswertung**

# Analyse: Py-GC/MS

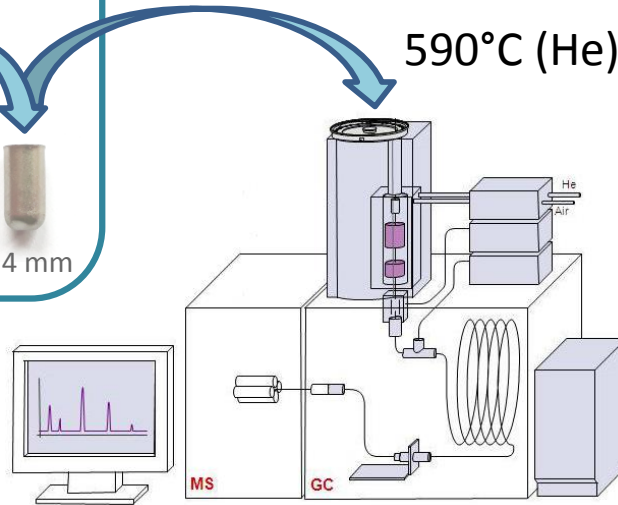
M. Fischer et al., 2017

Final filtration step  
Anodisk- or GF-filter



Filter cakes  
Ø 6 -11 mm

Ø 4 mm



- Schnelles Erhitzen kleiner Probenmenge & direkte Aufgabe auf GC/MS
- Analyse von spez. Zersetzungsprodukten
- Massengehalte
- Reifen
- LOD  $\approx \mu\text{g}$
- (Derivatisierung)

# Analyse: Py-GC/MS

M. Fischer et al., 2017

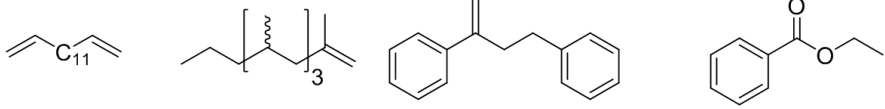
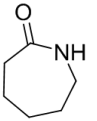
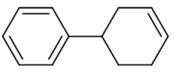
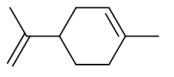
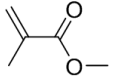
polymer	characteristic decomposition product(s)	RI	M	indicator ions <sup>b</sup>	MP amount required	
			( <i>m/z</i> )	( <i>m/z</i> )	( $\mu\text{g}$ )	S/N
PE	alkanes (e.g., C <sub>20</sub> )	2000	282	99, 85	<4	INF
	$\alpha$ -alkenes (e.g., C <sub>20</sub> )	1994	280	97, 83	<4	INF
	$\alpha,\omega$ -alkenes (e.g., C <sub>20</sub> )	1987	278	95, 82	$\geq 50^c$	
PP	2,4-dimethylhept-1-ene	832	126	126, 70	<0.6	INF
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene <sup>d</sup>	1306	210	111, 69	<0.6	12
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene <sup>e</sup>	1315	210	111, 69	<0.6	3
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene <sup>f</sup>	1323	210	111, 69	<0.6	8
PS	styrene	890	104	104, 78	<1	4330
	3-butene-1,3-diyldibenzene	1720	208	208, 91	<6	INF
	5-hexene-1,3,5-triyltribenzene	2440	312	207, 91	$\geq 1.5$	
PVC	benzene	738	78	78	<2.7	304
	chlorobenzene	840	112	112, 77	$\geq 290$	
PET	dimethyl terephthalate <sup>g</sup>	1504	194	194, 163	<5	INF
PC	<i>p</i> -methoxy- <i>tert</i> -butylbenzene <sup>g</sup>	1240	242	164, 149	$\geq 2.7$	
	2,2-bis(4'-methoxy-phenyl)propane <sup>g</sup>	2065	256	256, 241	<0.1	INF
PMMA	methyl acrylate	726	86	85, 55	$\geq 5$	
	methyl methacrylate	775	100	100, 69	<0.4	INF
PA6	$\epsilon$ -Caprolactam	1257	113	113, 85/84	$\geq 22$	
	<i>N</i> -methyl $\epsilon$ -caprolactam <sup>g</sup>	1224	127	127, 70	<10	INF

- Schnelles Erhitzen kleiner Probenmenge & direkte Aufgabe auf GC/MS
- Analyse von spez. Zersetzungsprodukten
- Massengehalte
- Reifen
- LOD  $\approx \mu\text{g}$
- (Derivatisierung)

# Analyse: TED-GC/MS

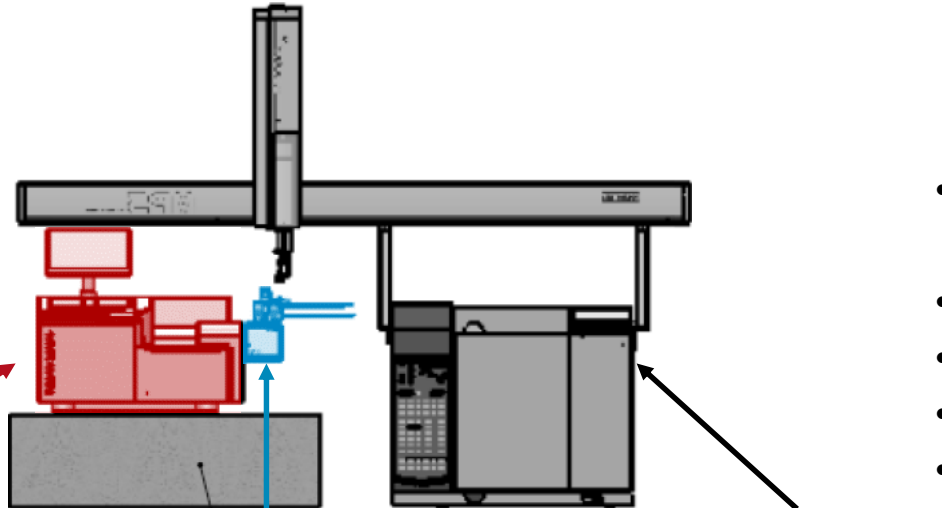
E. Dümichen et al., 2019

- Erhitzen größerer Probenmenge & indirekte Aufgabe auf GC/MS über Festphase
- Analyse von spez. Zersetzungsprodukten
- Massengehalte
- Min. Probenvorbereitung
- Reifen
- LOD  $\approx \mu\text{g}$

polymer	characteristic decomposition product(s)	RI	M	indicator ions <sup>b</sup>	MP amount required	
			( <i>m/z</i> )	( <i>m/z</i> )	( $\mu\text{g}$ )	S/N
PE	alkanes (e.g., C <sub>20</sub> )	2000	282	99, 85	<4	INF
	$\alpha$ -alkenes (e.g., C <sub>20</sub> )	1994	280	97, 83	<4	INF
	$\alpha,\omega$ -alkenes (e.g., C <sub>20</sub> )	1987	278	95, 82	$\geq 50^c$	
PP						
PS	PE	PP	PS	PET		
PVC						
PET	PA	SBR	NR	PMMA		
PC	2,2-bis(4'-methoxy-phenyl)propane <sup>e</sup>	2065	256	256, 241	<0.1	INF
PMMA	methyl acrylate	726	86	85, 55	$\geq 5$	
	methyl methacrylate	775	100	100, 69	<0.4	INF
PA6	$\epsilon$ -Caprolactam	1257	113	113, 85/84	$\geq 22$	
	N-methyl $\epsilon$ -caprolactam <sup>e</sup>	1224	127	127, 70	<10	INF

# Analyse: TED-GC/MS

E. Dümichen et al., 2019



ThermoGravimetrische  
Analysenwaage TGA

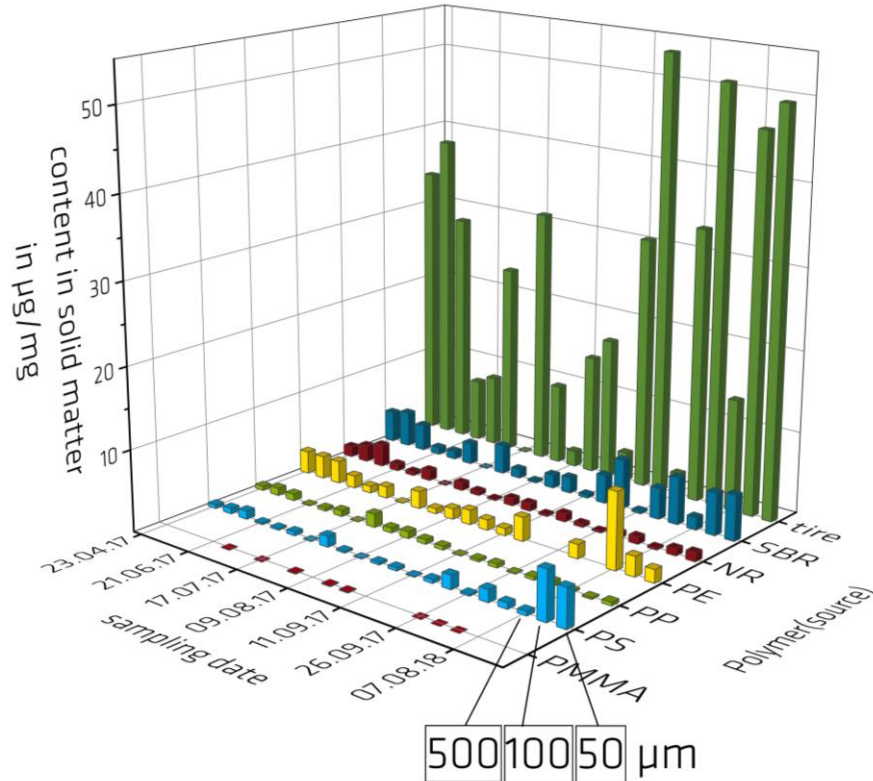
Kopplungsmodul

Thermodesorption-GC/MS  
TDU-GC/MS

- Erhitzen größerer Probenmenge & indirekte Aufgabe auf GC/MS über Festphase
- Analyse von spez. Zersetzungsprodukten
- Massengehalte
- Min. Probenvorbereitung
- Reifen
- LOD  $\approx \mu\text{g}$

# Analyse: TED-GC/MS

E. Dümichen et al., 2019

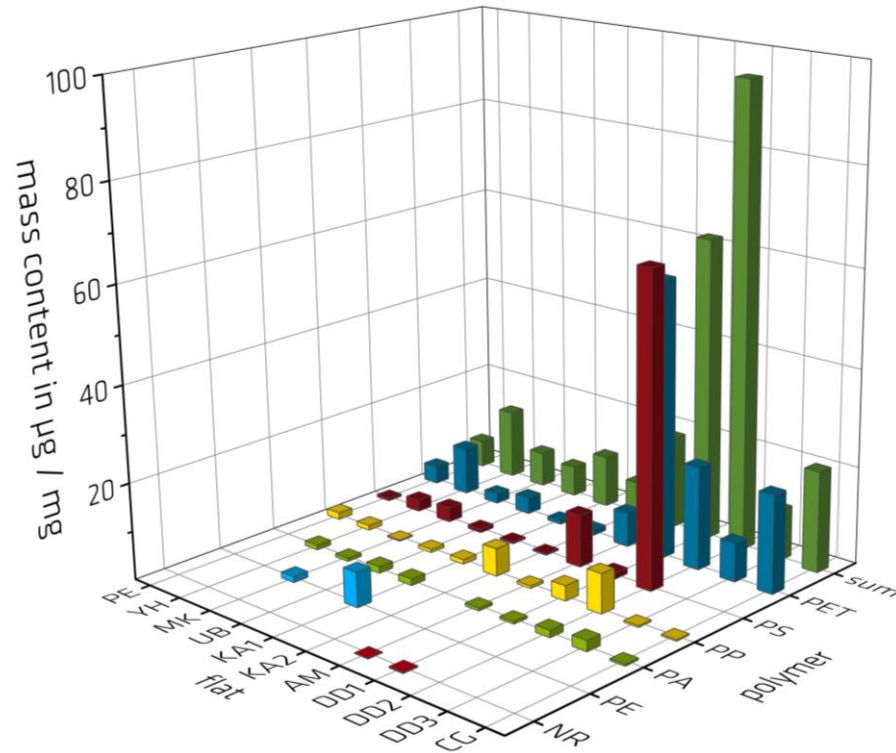


- Straßenablauf Berlin
- 7 d, je 3 Fraktionen
- MP in allen Proben
- Reifen dominant



# Analyse: TED-GC/MS

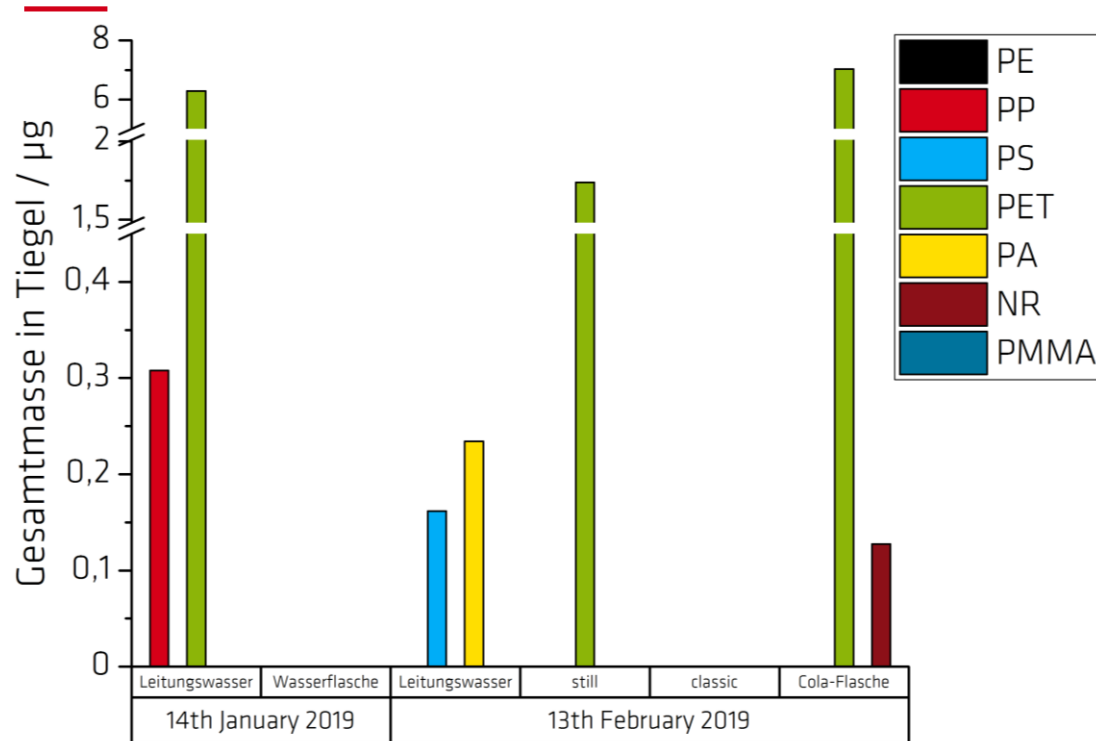
E. Dümichen et al., 2019



- Hausstaub
- MP in allen Proben
- Faserpolymere

# Analyse: TED-GC/MS

E. Dümichen et al., 2019



- Getränke
- proof of principle



- Leitfaden
- Diskussionspapier:
- Fragestellung & Medium
- Referenzmaterialien & Ringversuche in Entwicklung

Ulrike Braun (BAM)  
Martin Jekel (TUB)  
Gunnar Gerdts (AWI)  
Natalia P. Ivleva (TUM)  
Jens Reiber (WESSLING GmbH)

Plus weitere Wissenschaftler

## Vielen Dank für die Aufmerksamkeit



**2019: International Year of the Periodic Table of Chemical Elements**