

PLAWES

AP 2: Punktquellen und diffuse Einträge

2.1 Teilbereich Kläranlagen

Autoren: Lisa Roscher, Sonya Moses, Maurits Halbach

1. Hintergrund

Im Projekt PLAWES steht die Erforschung der Mikroplastikbelastung im Ökosystem Weser-Wattenmeer im Vordergrund. Oberflächenwasser, aber auch Sedimente wurden in mehreren Probennahmekampagnen entnommen, und anschließend auf die Mikroplastik-Verschmutzung hin überprüft.

Aber – wie gelangt Mikroplastik überhaupt in den Fluss?

Wissenschaftler stellen hierzu verschiedene Vermutungen an. Studien zeigen, dass in der Nähe von Industriegebieten oder stark urbanisierten Gebieten höhere Mikroplastik-Konzentrationen nachgewiesen werden als in naturnahen Gebieten.

Eine Hypothese ist, dass im aufgereinigten Abwasser von Kläranlagen Mikroplastik vorhanden ist. Dieses Abwasser wird in die Weser eingeleitet, und somit möglicherweise auch das enthaltene Mikroplastik.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden in den Klärwerksbetrieben Bremen-Seehausen und Kassel Wasser über ein Jahr monatlich Proben genommen. Mit der Probennahme ist es aber nicht getan – im Labor erfolgte eine gründliche Probenaufbereitung, mit dem Ziel, die sogenannte „Mikroplastikfraktion“ zu isolieren. Eine eingehende chemische Analyse gibt weiteren Aufschluss – sodass man ganz genau weiß, um welche Art von Plastik es sich in den Proben handelt.

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte kurz dargestellt.

2. Probennahme

Für die Entnahme der Mikroplastikproben wurde ein mobiles Probennahmesystem zusammengestellt (siehe Abbildung 1). Dieses besteht aus einem Ansauggewicht, welches in den Ablauf der Kläranlage gehängt wird. Es ist über Schläuche mit Membranpumpen verbunden, welche das Probenwasser durch einen Kerzenfilter befördern. Dieser Filter, hergestellt aus Edelmetallgewebe, hat eine Maschenweite von $10\ \mu\text{m}$, und hält demnach Material $>10\ \mu\text{m}$ zurück. Diese Maschenweite wurde so gewählt, da Mikroplastik im Größenbereich $10\text{-}5000\ \mu\text{m}$ untersucht werden sollte. Damit man die ermittelte Menge Mikroplastik später ins Verhältnis mit dem beprobten Volumen setzen kann, ist hinter den Kerzenfilter ein Volumenzähler geschaltet.

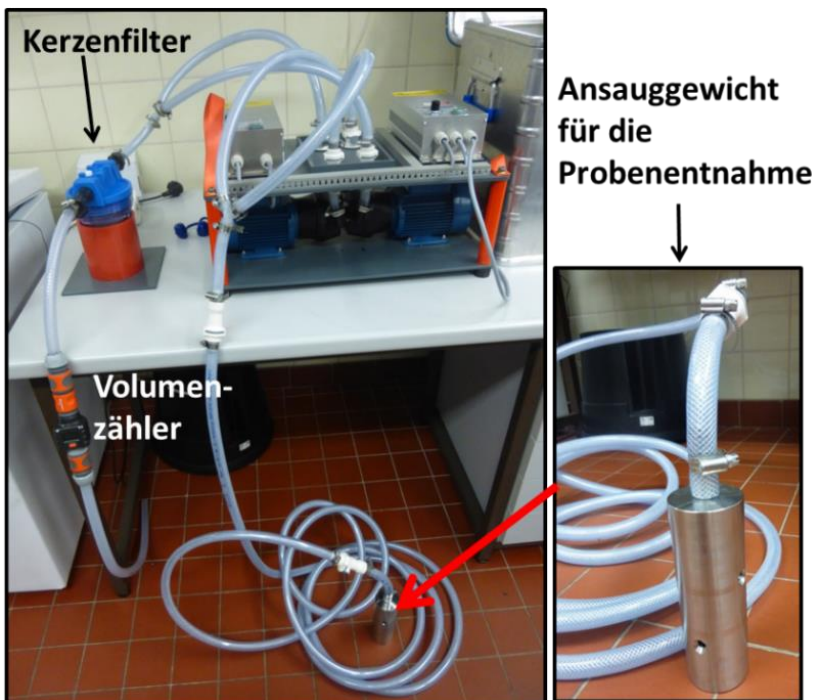


Abbildung 1: Mobiles Probennahmesystem für die Entnahme von Mikroplastikproben aus dem Ablauf von Kläranlagen.

3. Probenaufbereitung

Im Labor kommt es nun auf das Probenmaterial an, das die Edelstahlfilter zurückgehalten haben. Da nicht nur potentielles Mikroplastik, sondern auch andere organische oder anorganische Rückstände vorhanden sein können, müssen die Proben erst einmal aufgereinigt werden. Enzyme zum Beispiel helfen dabei, nicht gewolltes Material zu zersetzen. Dieses kann dann abfiltriert und verworfen werden. Ein weiterer wichtiger Schritt ist das Aufsplitten der Proben in zwei Größenklassen: 10-500 μm und 500-5000 μm . Dies erleichtert die nachfolgende chemische Analyse maßgeblich. Die Aufteilung erfolgt mit Hilfe eines 500 μm - und eines 10 μm Filters.



Wenn wir Labormaterialien nutzen, achten wir darauf, dass sie möglichst nicht aus Plastik, sondern aus alternativen Materialien wie Glas oder Edelstahl gefertigt sind. So beugen wir einer Kontamination der Proben vor. Plastik lässt sich allerdings nicht immer vermeiden. Um eine mögliche Kontamination zu dokumentieren, läuft immer eine Blindprobe als Qualitätskontrolle mit den richtigen Proben mit.

3.1 Mikroplastik 500-5000 μm

Das zurückbehaltene Material wird Schritt für Schritt in eine sogenannte Bogorovkammer (siehe Abbildung 2, ①) gegeben, und mit dem Binokular sorgfältig durchsortiert. Partikel, die bestimmte Kriterien erfüllen (z.B. gleichmäßige, oftmals auffällige Farbgebung, Fehlen von Zellstrukturen), werden als „potentielles Mikroplastik“ mit einer Pinzette herausgenommen und können in eine Sortierschale (②) einsortiert werden. Jeder Partikel wird zudem mit einem Computerprogramm (z.B. CellSens) vermessen und fotografiert (③). Alle wichtigen Eckdaten wie Größe, Form oder sonstige Merkmale werden in einer Tabelle vermerkt.



Abbildung 2: Visuelle Vorsortierung von potentiellem Mikroplastik (Größenfraktion 500-5000 μm)

3.2 Mikroplastik 10-500 μm

Die „kleine“ Probenfraktion wird nicht visuell vorsortiert – denn hier würde das menschliche Auge schnell an seine Grenzen stoßen. Die aufgereinigte Probe muss vollständig oder in Unterproben aufkonzentriert werden, und wird anschließend mit zwei verschiedenen Messverfahren gemessen. Mehr dazu in Abschnitt 4.

4. Mikroplastikanalytik

Wir nutzen in unserer Forschung zwei Messmethoden für die Erfassung von Mikroplastik:

1. FTIR (Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie)
2. Py-GC/MS (Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie)

FTIR ist eine spektroskopische Methode und beruht auf der Tatsache, dass unterschiedliche Polymerarten unterschiedliche Infrarotspektren aufweisen, wodurch man dann alle Plastiksorten, z.B. Polypropylen von Polyethylen, unterscheiden kann (diese beiden Polymertypen sind die am meisten genutzten Arten weltweit, und finden Anwendung vor allem in der Verpackungsindustrie, aber auch in vielen anderen Bereichen). Die Bestimmung der Polymerarten erfolgt durch einen Vergleich der Probenspektren mit bekannten Spektren einer umfassenden Datenbank. So können die gemessenen Plastikpartikel chemisch identifiziert werden.

Bei dem Py-GC/MS-Verfahren wird die Probe zuerst, unter Abwesenheit von Sauerstoff, auf 590°C erhitzt. Dadurch verbrennt die Probe nicht, sondern pyrolysiert. Dabei zerbrechen die Polymere (unser gesuchtes Plastik) in charakteristische Bruchstücke. Diese Bruchstücke können wir dann über das GC/MS-System identifizieren und bestimmten Plastiktypen zuordnen. Über die Menge der charakteristischen Bruchstücke können wir Rückschlüsse auf die Menge an Plastik in unserer Probe ziehen.

4.1 Mikroplastik 500-5000 µm

Die Mikroplastikfraktion im Größenbereich 500-5000 µm wird mittels ATR-FTIR analysiert (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Die potentiellen Mikroplastikpartikel werden auf einen Kristall aufgebracht, und mit Hilfe eines Stempels auf diesen aufgedrückt. Dieser Kontakt ist wichtig für ein gutes Messergebnis. Der Infrarotstrahl dringt nun durch den Kristall in die Oberfläche des Partikels ein, wird mehrmals reflektiert und letztendlich von einem Detektor gemessen. Daraus resultiert ein für den Partikel charakteristisches Spektrum, das nun mit einer hinterlegten Polymerdatenbank abgeglichen werden kann.



Abbildung 3: FTIR-ATR für Einzelmessung potentieller Mikroplastikpartikel

4.2 Mikroplastik 10-500 µm

Die „kleine“ Mikroplastikfraktion wird sowohl mit FTIR als auch mit Py-GC/MS gemessen.

FTIR: Anders als die große Fraktion wird die kleine Fraktion nicht mittels FTIR-ATR einzeln vermessen. Die Probe, welche eine Vielzahl potentieller Mikroplastikpartikel enthält, wird auf einen Messfilter aus Aluminiumoxid aufgetragen (Abbildung 4). Dieser ist weitgehend Infrarot-transparent und eignet sich dadurch besonders gut für diese Art der Messung, weil keine störenden Spektren vom Filtermaterial selbst erzeugt werden. Wichtig ist hierbei, dass jeder Partikel auf dem Filter einzeln liegt und nicht von anderen Partikeln überdeckt wird, da er andernfalls nicht detektiert werden kann. Daher ist die Entfernung von Partikeln biologischen Ursprungs aus den Umweltproben (Sediment, Pflanzenreste, Insektenreste, usw.) äußerst wichtig!

Es folgt ein automatisches „Mapping“ des Filters mit Hilfe eines sogenannten µFTIR-Mikroskopes. Hierbei werden die Spektren aller potentiellen Mikroplastik-Partikel auf dem Filter detektiert und abgespeichert. Der Spektrenabgleich mit einer Datenbank bekannter Polymerspektren ist wiederum ähnlich zu der Vorgehensweise bei der großen Fraktion, und gibt Aufschluss über die chemische Beschaffenheit der gemessenen Partikel. Parallel erfolgt eine automatische Einteilung der gemessenen Mikroplastik-Partikel in definierte Größenklassen.

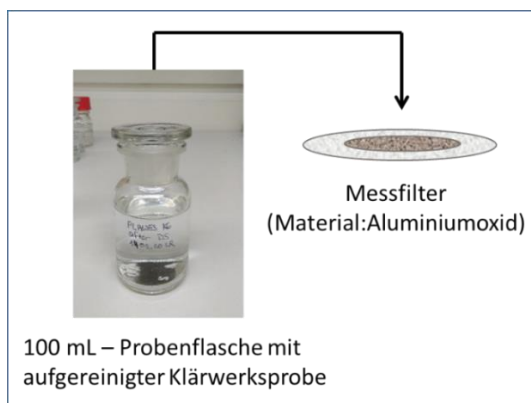


Abbildung 4: Auftragen der Probenfraktion 10-500 µm auf einen geeigneten Messfilter.

Py-GC/MS: Für die Analyse mit Py-GC/MS wird die Probe auf einen Glasfaserfilter aufgebracht, da dieser keine Störsignale verursacht und leicht zu falten ist. Die Probe wird dann gefaltet und in einen kleinen Pyrolyse-Cup überführt (Abbildung 5, ①). Wie oben beschrieben wird die Probe zunächst pyrolysiert, und die entstehenden Polymer-Bruchstücke gemessen (②).

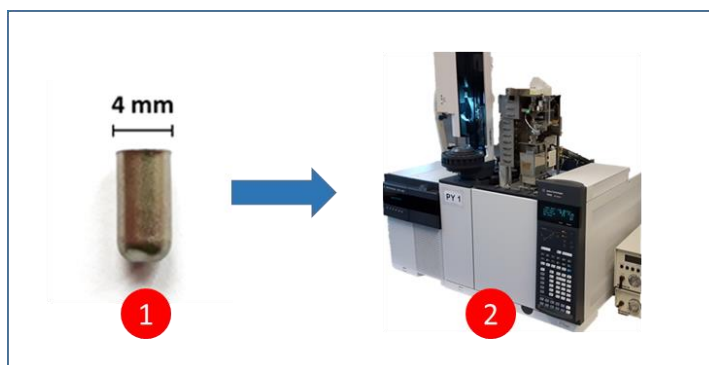


Abbildung 5: Messung mittels Py-GC/MS.

5. Fallbeispiel: Ergebnisfindung in der Probenfraktion 500-5000 µm

Wie in Abschnitt 3 erläutert, werden potentielle Mikroplastik-Partikel einzeln mittels FTIR-ATR vermessen. Dabei werden jeweils drei Replikalmessungen durchgeführt, um Messfehler auszuschließen und um ein eindeutiges Ergebnis zu gewährleisten.

Abbildung 1 Abbildung 6 zeigt exemplarisch einen Mikroplastik-Partikel, der aus einer Klärwerksprobe isoliert wurde (①). Auch das Probenspektrum im Vergleich mit dem Referenzspektrum (Polyethylen) ist abgebildet (②). Der Vergleich zeigte eine sehr hohe Ähnlichkeit der beiden Spektren, mit einer Hitqualität von 929 aus 1000. Darauf basierend ordnen wir diesen Partikel dem Polymertyp Polyethylen, PE, zu. Tabelle 1 zeigt exemplarisch die wichtigsten Daten, die im Rahmen der Messungen aufgenommen werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wird ermittelt, wieviel Mikroplastik sich im Abwasser der Kläranlage befindet. Die Forschung ist noch in vollem Gange – daher dienen die hier gezeigten Ergebnisse lediglich als Beispiele, und sollten noch nicht als finales Resultat interpretiert werden.

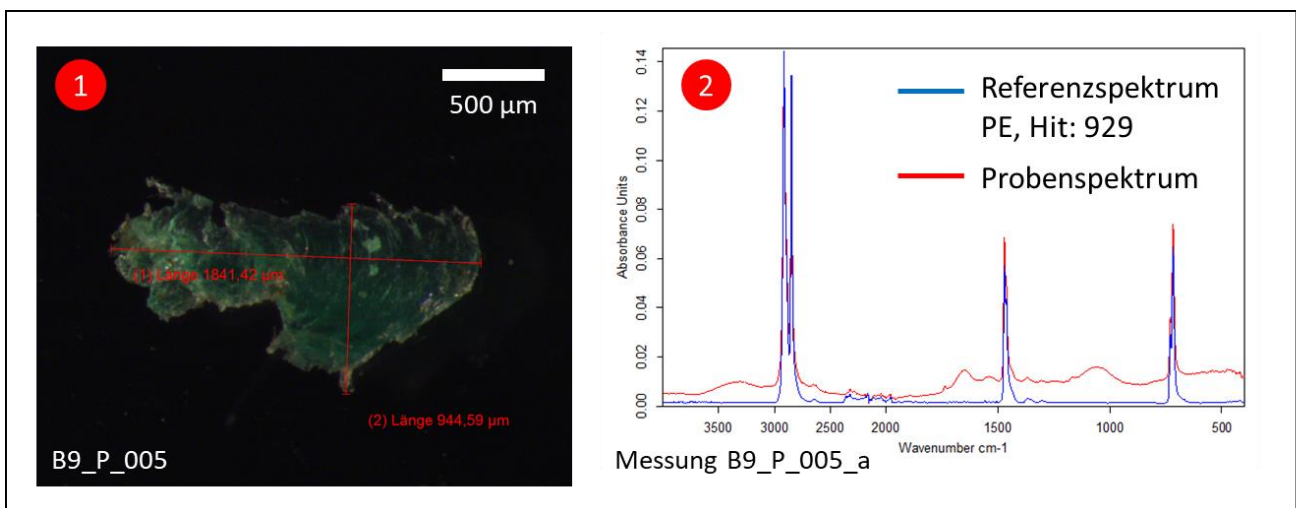


Abbildung 6: Mikroplastikpartikel, isoliert aus Klärwerksprobe. ① Fotodokumentation mit Größenvermessung; ② Proben- und Referenzspektrum im Vergleich.

Tabelle 1: Beispiel der Ergebnisfindung im Größenbereich 500-5000 µm

Proben-ID	FTIR-ATR-Messung	Polymer-zuordnung	Herkunft Referenzmaterial	Hit Quality	Farbe + Form	Größe (µm)	
						Länge	Breite
B9_P_003	a	PS	Firma A	680	Transparent, Fragment	3673	1048
B9_P_003	b	PS	Firma A	707	Transparent, Fragment	3673	1048
B9_P_003	c	PS	Firma A	677	Transparent, Fragment	3673	1048
B9_P_004	a	PP	Firma B	908	Transparent, Folie	2618	1429
B9_P_004	b	PP	Firma B	849	Transparent, Folie	2618	1429
B9_P_004	c	PP	Firma A	857	Transparent, Folie	2618	1429
B9_P_005	a	PE	Firma C	929	Grün, Fragment	1841	945
B9_P_005	b	PE	Firma C	923	Grün, Fragment	1841	945
B9_P_005	c	PE	Firma D	932	Grün, Fragment	1841	945
B9_P_006	a	PE	Firma C	911	Blau, Fragment	1244	1223
B9_P_006	b	PE	Firma E	906	Blau, Fragment	1244	1223
B9_P_006	c	PE	Firma E	911	Blau, Fragment	1244	1223

Erläuterung zu den Tabellenüberschriften:

Proben-ID: Da in einem Projekt viele verschiedene Probenarten zusammenkommen, muss man auf eine eindeutige Nomenklatur bei der Probenbeschriftung achten, und diese auch konsequent verfolgen. In diesem Beispiel steht B9 für die 9. Probe, die im Klärwerk in **B**remen genommen wurde. Darauf folgt **P** = Partikel (im Gegensatz zu **F** = Faser). Die gefundenen Partikel werden weiterhin durchnummeriert (003, 004, 005 usw.)

FTIR-ATR-Messung: Jeder Partikel wird dreimal gemessen. In den Messdateien werden dafür die Buchstaben a-c verwendet.

Polymerzuordnung: Das Spektrum des gemessenen Partikels wird mit einer Polymerdatenbank abgeglichen. Daraus ergibt sich die Polymerzuordnung.

Herkunft Referenzmaterial: Herkunft des in der Polymerdatenbank hinterlegten Referenzmaterials, das die größte chemische Übereinstimmung mit der Mikroplastikprobe aufweist. Hieraus können aber keine direkten Rückschlüsse auf die Herkunft des Mikroplastiks geschlossen werden, da viele Firmen ähnliche Polymertypen produzieren.

Hit Quality: Maß der Übereinstimmung der Spektren von Probe und Referenzmaterial. Eine Hitqualität von 1000 bspw. bedeutet eine hundertprozentige Übereinstimmung. Als Standardmaß

wurde von Wissenschaftlern festgelegt, dass für eine erfolgreiche Zuordnung mindestens eine Hitqualität von 700 (=70 % Übereinstimmung der Spektren) gegeben sein muss.

Farbe und Form: Diese Kriterien werden visuell erfasst. Mögliche Formtypen sind Fragmente, Folien, Kugeln, Pellets oder Fasern.

Größe: Länge und Breite werden aufgenommen, um einen Eindruck von der Gesamt-Größenverteilung in den Proben zu bekommen. Meist überwiegen kleine Größenklassen.

6. Zusammenfassung

Mikroplastik gehört nicht in die Natur – aber leider sieht die Wirklichkeit anders aus. Um das Risiko besser abschätzen zu können, ist es wichtig, den Grad der Verschmutzung festzustellen.

Am Anfang steht immer die Probennahme (Abbildung 7). Darauf folgt die Probenaufbereitung im Labor, um die Mikroplastikfraktion von den anderen Probenbestandteilen abzutrennen. Letztendlich wollen wir es genau wissen: Wieviel Mikroplastik befindet sich in den Proben? Welche chemische Beschaffenheit ist gegeben, d.h. welche Polymertypen sind vertreten? Wie lässt sich das Mikroplastik visuell kategorisieren?

Wenn wir diese Fragen beantwortet haben, sind wir schon einen Schritt weiter. Dann können wir auch verschiedene Systeme, wie zum Beispiel Klärwerke und benachbarte Flusssysteme, auf die Mikroplastikverschmutzung hin vergleichen.

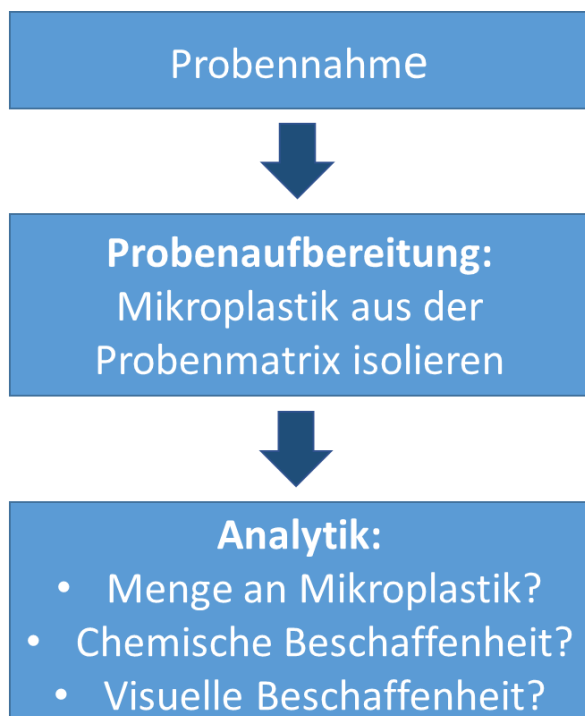


Abbildung 7: Typischer Workflow in der Mikroplastikforschung.