

Plastik in der Umwelt

Quellen • Senken • Lösungsansätze



PlastikNet

Diskussionspapier

im Rahmen des Forschungsschwerpunktes

Plastik in der Umwelt

Quellen • Senken • Lösungsansätze

Mikroplastik-Analytik

Probenahme, Probenaufbereitung
und Detektionsverfahren

Stand: Oktober 2018

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Verfasser:

Dr. Ulrike Braun

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

T: +49 30 8104-4317

ulrike.braun@bam.de

Prof. i. R., Dr.-Ing. Martin Jekel

Technische Universität Berlin (TUB)

T: +49 30 314 23339

martin.jekel@tu-berlin.de

Dr. Gunnar Gerdts

Alfred Wegener Institute Helmholtz Centre for Polar and Marine Research (AWI)

T: +49 4725 819 3245

gunnar.gerdts@awi.de

Dr. Natalia P. Ivleva

Institut für Wasserchemie & Chemische Balneologie (IWC), Lehrstuhl für Analytische
Chemie und Wasserchemie, Technischen Universität München (TUM)

T: +49 89 2180-78252

natalia.ivleva@ch.tum.de

Dr. Jens Reiber

WESSLING GmbH

Funktionale Materialien- Mikro- & Nanoanalytik

T: +49 2505 89 693

jens.reiber@wessling.de

Redaktion:

Dr. Ulf Stein, Ecologic Institut, Berlin

ulf.stein@ecologic.eu

Hannes Schritt, Ecologic Institut, Berlin

hannes.schritt@ecologic.eu

Das vorliegende Diskussionspapier entstand auf Basis des Sachstandes und der Diskussionen im [Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“](#). Das beinhaltet die Ausrichtung zweier Workshops des Querschnittsthemas „Analytik und Referenzmaterialien“ am 21./22. März 2018 in Karlsruhe und am 5. Juli 2018 in Augsburg mit umfangreichen Diskussionen aller Teilnehmenden und zusätzlichen spezifischen Fachbeiträgen u.a. von:

- Dr. Claus G. Bannick, Umweltbundesamt Berlin
- Dr. Roland Becker, BAM Berlin
- Dr. Dieter Fischer, IPF Dresden
- Prof. Dr. Peter Grathwohl, Universität Tübingen
- Andrea Käppler, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
- Prof. Dr. Christian Laforsch, Universität Bayreuth
- Dr. Martin Löder, Universität Bayreuth
- Dr. Nicole Zumbülte, TZW Karlsruhe

Folgende Verbundprojekte des Forschungsschwerpunktes haben sich aktiv an den Workshops beteiligt: EmiStop, ENSURE, MicBin, MicroCatch_Balt, MikroPlaTaS, PLASTRAT, RAU, REPLAWA, RUSEKU, SubuTrack und TextileMission. Daneben haben auch externe Projekte (u.a. MiWa, MiPAq, MiKaMi) ihre Erfahrungen eingebracht.

Inhalt

1. Motivation/Ziel.....	5
2. Verfahrensempfehlung.....	8
2.1 Allgemeine Empfehlungen für alle Arbeitsschritte der Analytik	8
2.2 Identifikation von Ziel und Fragestellung der MP-Analytik.....	12
2.3 Auswahl der Detektionsmethode bezogen auf die Fragestellung.....	13
2.4 Identifikation des Probenahmeverfahrens in Bezug auf das Umweltmedium....	17
2.5 Identifikation der Probenaufbereitung in Bezug auf Detektion und Umweltmedium	22
3. Anhang.....	25

1. Motivation/Ziel

Das Ziel dieses Diskussionspapiers ist es, die im Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“ verwendeten physikochemischen Untersuchungsverfahren, insbesondere zur Analytik von Mikroplastik (MP)¹, zusammenzuführen. Am Ende soll ein möglichst einheitlicher Methodenpool für die relevanten Fragestellungen in Wissenschaft, Wirtschaft und Verwaltung zur Verfügung stehen. Dazu hat eine Projekt-übergreifende Diskussion und Abstimmung stattgefunden, um so möglichst validierte Methoden und vergleichbare Ergebnisse in den verschiedenen Projekten für die jeweils spezifische Fragestellung zu erreichen.

Für die Beantwortung der jeweiligen Fragestellungen sind unterschiedliche Methoden notwendig. Dies umfasst nicht nur die Detektionsverfahren, sondern auch die mit ihnen im Zusammenhang stehenden Probenahme- und Probenaufbereitungsverfahren, bis hin zur statistischen Auswertung der Ergebnisse. Am Ende steht eine Übersicht von Stärken und Limitationen verschiedener Verfahren in Abhängigkeit von der zu bearbeitenden Fragestellung. Eine wesentliche Zielstellung ist dabei die sichere und nachvollziehbare Untersuchung der Transportpfade und Eintragswege in verschiedene Umweltmedien wie Wasser und Böden unter Anwendung der jeweils adäquaten Mess- und Untersuchungsverfahren.

Eine schematische Darstellung der Zusammenhänge der MP Analytik ist in Abbildung 1 dargestellt. In der Regel liegt für das Ziel einer Messung oder eines Messprogrammes eine klare Fragestellung, bzw. ein Fach- oder Bewertungskonzept zu Grunde, welches auf notwendigen Beurteilungsparametern beruht (z.B. Einordnung in einen ökologischen Gesamtkontext, Grenzwerte für Überwachung).

¹ Die Begrifflichkeiten Plastik und Mikroplastik adaptieren den englischen Begriff „plastics“ und sind umgangssprachliche Begriffe für Kunststoff oder Mikroplastik. Mit dem Begriff Kunststoff werden definitionsgemäß nur die thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffe gefasst. Aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht sind Kunststoffe eine Teilgruppe der Polymere. Die aus synthetischen Polymeren aufgebauten Elastomere (z.B. Styrol Butadien Kautschuk), chemisch modifizierte natürlichen Polymere (z.B. Viskose, Cellophan), sowie auf synthetischen Polymeren basierenden Produkte (z. B. Fasern, Lacke, Reifen) werden auch in den derzeitigen Forschungsaktivitäten mit betrachtet. Auch aus ihnen können Mikropartikel entstehen, die als synthetische Polymere identifiziert werden. Zur Vereinfachung werden im vorliegenden Dokument alle diese Materialien umgangssprachlich mit dem Begriff „Plastik / Mikroplastik“ zusammengefasst.

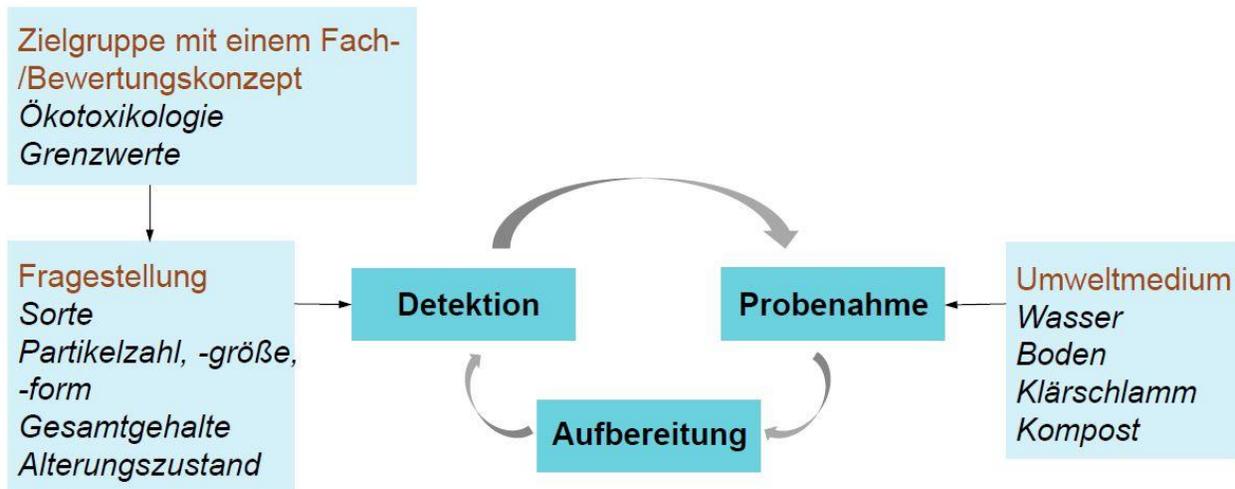


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Zusammenhänge bei der MP-Detektion

Daraufhin erfolgt die Auswahl eines geeigneten Detektionsverfahrens, welches verschiedene Ergebnisparameter generiert (MP-Sorte, -Massengehalte, -Anzahl, -Form, -Größe, -Degradationsstatus).

Das zu beprobende Umweltmedium (z.B. Wasser, Boden, Kompost, Klärschlamm) bestimmt das Probenahmeverfahren. Die Probenahme muss zu einem repräsentativen Anteil des beprobten Mediums bei gleichzeitig ausreichendem Analytgehalt für das gewählte Detektionsverfahren führen, um Detektionsergebnisse zur Beantwortung der Ausgangsfrage zu erzielen.

Die Probenaufbereitung richtet sich nach der zu untersuchenden Umweltmatrix (z.B. Qualität der natürlichen Begleitorganik, Anteile von anorganischen Stoffen), der zu untersuchenden Probenmenge, sowie der gewählten Detektionsmethode. Hier sind differenzierte Vorgehensweisen je nach Umweltprobe und Detektionsverfahren notwendig.

Zu Beginn jeder MP Analytik sollten deshalb folgende **Fragestellungen** beantwortet werden:

- **Welches Ziel soll mit der Messung erreicht werden?**
- **Welche Ergebnisse sollen mit den Messungen erzielt werden?**
- **Für welche Umweltmedien und unter welchen Bedingungen / Besonderheiten sollen die Messungen erfolgen?**

Die vorliegenden Verfahrensempfehlungen richten und beziehen sich gegenwärtig nur auf Gewässer-, Gewässernahe- oder Feststoffproben (u.a. Böden, Sediment, Kompost). Sie entsprechen dem aktuellen Wissensstand.

Es werden bisher keine Empfehlungen für die MP-Analyse in Luft und Biota gegeben, ebenso nicht für die Entwicklung und der Einsatz von definierten MP Referenzmaterialien und umfassenden statistischen Überlegungen. Das ist aber Gegenstand der Fortentwicklung des Diskussionspapiers.

2. Verfahrensempfehlung

2.1 Allgemeine Empfehlungen für alle Arbeitsschritte der Analytik

Während **aller Analyseschritte (Probenahme, Aufbereitung, Detektion)** ist auf maximale „**kunststofffreie**“ bzw. **kunststoffarme Arbeitsbedingungen** zu achten. Dazu zählen die Vermeidung von Standard-Kunststoffprodukten und die Verwendung von Alternativen aus Metall, Glas oder Silikon. Ausnahme bildet der Einsatz von Kunststoffen, die nicht detektiert oder bewertet werden sollen.

Der **Umgang mit Proben im Labor** sollte - wenn möglich - immer in **Laminar Flow Boxen** erfolgen, insbesondere aber während der Aufbereitungsphase von nassen Proben und bei der Partikelzahlbestimmung.

Es ist im Vorfeld festzulegen, ob eine **Hygienisierung von Proben** notwendig ist. Für die Untersuchung von trockenen Proben aus Abwässern, Klärschlamm und Bioabfällen wird grundsätzlich eine Sterilisation empfohlen. Es können verschiedene Verfahren mit jeweils spezifischen Einschränkungen angewendet werden:

- i. Dampfsterilisation: gegebenenfalls Schmelzen von PE-Partikeln
- ii. Strahlungssterilisation (Gamma-, Beta-Strahlung, UV-Strahlung):
gegebenenfalls Polymerabbau
- iii. Chemische Sterilisation (Ozonisierung): gegebenenfalls chemische Degradation von Partikeln

Die **Bestimmung und Dokumentation von Kontrolluntersuchungen** muss unter **Berücksichtigung aller Analyseschritte** und **unter für alle Proben vergleichbaren Bedingungen** (gleiche Schritte, gleiche Dauer, gleiches Volumen) durchgeführt und dokumentiert werden (auch bei kunststofffreier bzw. kunststoffarmer Arbeitsatmosphäre, -umgebung).

Die **Dokumentation und Ermittlung von Nullproben oder Blindwerten** für die angewendeten Detektionsverfahren ist zwingend notwendig, da Kontaminationen während der Probenahme, Probenaufbereitung und Detektion (Kontamination durch Luftübertragung) ein kritischer Punkt sind. Nach bisherigem Wissensstand ist für die Blindwertbestimmung bei Partikelzählverfahren (inklusive Probenaufbereitung) pro Kampagne eine dreifache Wiederholung empfehlenswert. Bei thermischen Analyseverfahren sollten Blindwerte pro Kampagne, idealerweise pro Tag ermittelt werden und es werden Doppelbestimmungen empfohlen.

Eine **Bestimmung und Dokumentation von Wiederfindungsraten** mittels definierter Referenzmaterialien (Partikelanzahl und/oder Masse für MP von unterschiedlichen Polymersorten/Dichten, Partikelgrößen und Formen) ist für alle Analyseverfahren und -schritte darzustellen. Das kann über eine Probenaufstockung (Additionsverfahren) von Realproben mit geeigneten Referenzmaterialien erfolgen oder durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten in geeigneten Referenzmischungen. Alternativ können Rückstellproben (Kontrolle der Homogenität) generiert werden, die später zur Wiederholung und Überprüfung bereitstehen können.

Eine **Untersuchung der Partikelstabilität verschiedener Polymere** unter den Bedingungen der dargestellten Probenahme (u.a. Ultraschallbehandlung), Probenaufbereitung (u.a. chemische Aufbereitung) und Detektionsbedingungen ist zu dokumentieren. Abhängig von Polymersorte, Partikelgröße und Alterungszustand kann es zur Degradation und/oder Fragmentierung größerer Partikel kommen.

Die **Darstellung der Ergebnisse** soll **einheitlich** erfolgen. Es sollen zukünftig immer folgende Angaben gemacht werden, die Darstellung von Ergebnissen in anderer Form ist zusätzlich möglich:

- i. MP-Anzahl pro Volumen bei beprobten Gewässern (Anzahl / l) oder pro gesamter Trockenmasse bei beprobten Feststoffen (Anzahl / kg)
- ii. MP-Masse pro Volumen bei beprobten Gewässern (μg / l) oder pro gesamter Trockenmasse bei beprobten Feststoffen (mg / kg)

Es ist immer eine **genaue Darstellung und nachvollziehbare Dokumentation** der Menge des beprobten **Umwentaliquoten**, der aufbereiteten **Laborprobe** und der untersuchten **Probe** anzugeben.

Es wird eine Klassierung von MP-Analysen in **Größenklassen** gemäß Tabelle 1 empfohlen. Die Klassierung orientiert sich an einem numerischen Modell und der „historischen Definition“. So werden die mengenmäßig deutlich häufiger auftretenden kleinen Partikel in engere Klassierungscluster sortiert, als die massenrelevanten größeren Partikel, welche in breitere Klassierungscluster sortiert werden. Damit wird auch eine bessere methodische Realisierbarkeit von Verfahren (u.a. Umsetzbarkeit der Filtration, Detektionsgrenzen in der Analytik) möglich und eine bessere Einordnung der Partikelmengen/-massen in Wirkungsanalysen (z. B. für die Umweltbewertung).

Es werden folgende **Größenklassen** vorgeschlagen: **5000 – 1000 μm , <1000 – 500 μm , <500 – 100 μm , <100 – 50 μm , <50 – 10 μm , <10 – 5 μm , <5 – 1 μm** . Die Anwendung einzelner Fraktionsstufen sollte sich an der Gewinnung von Feststoffproben orientieren.

Die maximale Dimension eines Partikels oder Folienfragments bzw. die Länge einer Faser definiert die Einteilung in die Größenklasse.

Tabelle 1: Partikelgrößenklassierung

Bezeichnung		Großes Mikroplastik	Mikroplastik					
Partikelgrößenklassen	µm	5.000 – 1.000	1000 – 500	500 – 100	100 – 50	50 – 10	10 – 5	5 – 1
Durchschnittliche Partikelgröße	µm	3.000	750	300	75	30	7,5	3
Masse eines individuellen Partikels*	mg	14,13	0,221	0,014	2,2E-04	1,4E-05	2,2E-07	1,4E-08
Anzahl der Partikel in 14,13 mg	Zahl	1	64	1000	6,4E+04	1,0E+06	6,4E+07	1,0E+09

*Unter der Annahme einer Dichte von 1 g/ml.

2.2 Identifikation von Ziel und Fragestellung der MP-Analytik

Die Festlegung auf eine oder mehrere quantitative oder qualitative Detektionsmethoden richtet sich konkret nach den Zielen und den Fragestellungen eines Vorhabens oder einer bestehenden Anforderung. Aktuell werden in der Detektion von Kunststoffen zwei Wege verfolgt. Zum einen findet eine Gesamtgehaltsbestimmung der unterschiedlichen Kunststoffe statt, zum anderen werden Partikelzahlen und -größen kunststoffspezifisch ermittelt.

Die Detektion von sehr kleinen MP-Partikeln (unter 10 µm) ist vergleichsweise aufwändig und begründet sich insbesondere aus ökologischen sowie human- und ökotoxikologischen Fragestellungen: Kleinere Partikel können stärkere Auswirkungen (z.B. Übergänge im zellulären Bereich) haben als größere Partikel. Darüber hinaus können auch die Eigenschaften einzelner Partikel (Oberflächenmorphologie und chemische Struktur) entscheidend für die Analyse von Wirkung und Herkunft sein. Die Möglichkeit zur Detektion kleiner bis sehr kleiner Partikel ist daher eine wichtige Grundlage für die Komplettierung aller Größenbereiche bei der Feststellung und Bewertung von Mikropartikeln in der Umwelt.

In einer allgemeinen Einteilung können folgende **Zielstellungen** unterschieden werden:

Ziel: Identifikation und Massenbestimmung von MP

Massengehalte sind aus regulatorischer Sicht eine wichtige Größe, um eine Einschätzung des Vorkommens vorzunehmen. Sie sind sinnvoll, wenn es um die regelmäßige, wiederholte Ermittlung von MP im Rahmen der Überwachung und um die Kontrolle der Wirkung von Maßnahmen gegen Stoffeinträge geht.

Hierzu ist vorab zu definieren, für welchen nominellen Partikelgrößenbereich diese Bestimmungen erfolgen sollen. Durch diese Unterteilung in Größenklassen (Tabelle 1) wird eine Zuordnung der Gesamtgehalte zu einem spezifischen Partikelgrößenbereich möglich. Die Gehalte der verschiedenen Kunststoffe können dabei unabhängig von Partikelform, -anzahl und -größe gleichförmig erfasst werden. Grundsätzlich ist zu berücksichtigen, dass wenige große Partikel viele kleine Partikel massenbilanzmäßig überprägen.

Ziel: Identifikation der Partikelanzahl, -größe und -form von MP

Die Bestimmung der genauen Partikelanzahl, -größe und -form ergibt ein sehr umfassendes und detailliertes Bild des Auftretens von MP in Umweltproben.

Auch hierzu ist vorab zu definieren, für welchen nominellen Partikelgrößenbereich diese Bestimmungen erfolgen sollen. Die Partikel der verschiedenen Kunststoffe können dabei differenziert nach Partikelform, -anzahl und -größe gleichförmig erfasst werden. Durch die Einteilung in Größenklassen (Tabelle 1) ist eine Vergleichbarkeit zu den Gesamtgehalten für einen spezifischen Partikelgrößenbereich möglich.

Grundsätzlich gilt, dass zahlenmäßig deutlich mehr kleine als große Partikel gefunden werden. Die Analyse von sehr kleinen Partikeln ist sehr aufwendig und für reale Proben z.T. bisher nur begrenzt möglich ($< 5 \mu\text{m}$). Die Verfahren müssen eine Homogenität der analysierten Umweltprobenaliquoten garantieren, da häufig nur eine Teilmenge analysiert werden kann.

Ziel: Charakterisierung spezifischer Eigenschaften von individuellen MP-Partikeln

Die individuelle Charakterisierung von spezifischen Eigenschaften isolierter Partikel, z.B. den Alterungszustand, die Oberflächenstruktur oder -beschaffenheit und die Analyse von Additiven kann relevant sein für die Bewertung der Wechselwirkung mit der Umwelt, aber auch für die Bewertung von Quellen, Eintragspfaden und dem Verbleib. Solche Analysen benötigen gegebenenfalls eine vorherige, z.T. sehr aufwendige Isolierung einzelner Partikel.

2.3 Auswahl der Detektionsmethode bezogen auf die Fragestellung

Es wird grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Detektionsverfahren unterschieden. Mittels **spektroskopischer Methoden** werden Merkmale der spezifischen chemischen Struktur von Polymeren erfasst und mittels Referenzspektren zugeordnet. Bei **thermoanalytischen Verfahren** wird die Probe unter inerten Bedingungen pyrolysiert und spezifischen Zersetzungsprodukte der einzelner Polymere detektiert. Letztlich können auch mit **chemischen Verfahren** die Proben aufgeschlossen werden und spezifische Fragmente von Polymeren oder Elemente detektiert werden.

Ein Vergleich der Methoden ist in Tabelle 2 dargestellt, die ermittelten Werte / Angaben orientieren sich an Praxisproben. Die bestehenden Detektionsverfahren unterscheiden sich - unabhängig von den Parametern für Probenahme und Aufbereitung - in ihrer methodischen Leistungsfähigkeit und Realisierbarkeit pro Messung. Dazu zählen die analysierbare Probenmasse oder Partikelanzahl im Rahmen einer Messung, die Nachweisgrenzen in Bezug auf Partikelgröße und -masse, die notwendige Präparation der Probe im Messgerät sowie die Mess- und Auswertezeit pro Messung.

Die Detektionsverfahren unterscheiden sich – unabhängig von den Parametern für Probenahme und Aufbereitung – in ihrer Generierung des Ergebnisses pro Messung. Dazu zählen die Bestimmung der Polymersorte und mögliche Additive, die Analyse des Alterungszustandes, die Bestimmung von Partikelzahl, -größe, -form und Oberflächenbeschaffenheit wie auch die Bestimmung von Partikelmassen. Eine Darstellung des Ergebnisvergleiches ist in Tabelle 3 dargestellt. Die dargestellten Angaben orientieren sich nur an der unmittelbaren Information, die aus der Messung generiert wird.

Die Ergebnisse von MP-Partikelanalysen lassen sich nur mit erheblichen Fehlern in Massengehalte umrechnen, da die Partikel oftmals nicht gleichmäßig sphärisch sind, die Materialdichte durch undefinierte Strukturen nicht genau genug angegeben werden können und der kugelige Durchmesser nicht genau bestimmt werden kann, welcher aber mit der dritten Potenz in die Volumenformel einer Kugel eingeht (hoher Fehler möglich).

Bei der Darstellung und Dokumentation von Ergebnissen sind außerdem die Menge der analysierten Umweltaliquoten anzugeben sowie Verfahrensdauer/ Arbeitsstunden pro Probe zu berücksichtigen.

Bei der Messung realer Proben unter Verwendung von rein bildgebenden Verfahren (z.B. Licht-, Elektronenmikroskop) und Partikelzählverfahren (z. B. Lichtstreuung, Laserstreuung) besteht eine hohe Gefahr zur Fehlinterpretation. Daher sind diese unbedingt mit Vergleichs- und Blindproben durchzuführen und nur in Kombination mit weiteren chemischen bzw. chemisch-physikalischen Analysetechniken sinnvoll.

Weitere Detektionsverfahren sind auch möglich, werden aber hier nicht adressiert. Dazu gehören z. B. verschiedene chemische Verfahren (z. B. Molekulargewichtsbestimmung, chemische Degradation und anschließende LC), die Anfärbung mit Nil Red und anschließende Fluoreszenz-Detektion, die Anwendung von TGA-FTIR/MS oder TGA-GC-MS sowie Hyperspectral-Imaging-Verfahren. Es werden dazu bisher keine Empfehlungen gegeben.

Tabelle 2: Voraussetzung Detektionsverfahren (Abkürzung der Verfahren, siehe Anhang)

Eigenschaften	Spektroskopisch						Thermoanalytisch				Chemisch
	μ Raman	μ FTIR (trans)	FPA FTIR (trans)	μ ATR-FTIR	ATR-FTIR / Raman	NIR	Py-GC-MS	LV Py-GC-MS*	TED-GC-MS	DSC	
Dimension der zu untersuchenden Probenmasse	ng - μg	ng - μg	ng - μg	mg	mg	mg	μg	mg	mg	mg	mg
Maximale Anzahl der messbaren Partikelanzahl pro Probe	10 ³ – 10 ⁵	10 ³ – 10 ⁵	10 ³ – 10 ⁵	1	1	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert	Undefiniert
Dimension Messzeit (inklusive Probenpräparation für Messung)	h - d	d	h	min	min	min	h	h	h	h	min
Untere Nachweisgrenze (in Praxis)	1 - 10 μm	20 μm	20 μm	25 - 50 μm	500 μm	1 %	0,5 – 2,5 μg	0,5 – 2,5 μg	0,5 – 2,5 μg		ppm
Probenpräparation für Messung	auf Filter	auf spez. Filter	auf spez. Filter	Isolierte Partikel	Isolierte Partikel	auf Filter	Isolierte Partikel	Filtrat oder mit Filter	Filtrat oder mit Filter	Filtrat	Filtrat

* Abhängig vom individuellen Aufbau der Pyrolyse Einheit der Geräte können auch größer Probenmenge pyrolysiert werden (Curie point filament, Micro furnace). Sie werden hier gesondert als Large Volumen (LV) Py-GC-MS dargestellt.

Querschnittsthema „Analytik und Referenzmaterialien“

Tabelle 3: Ergebniserzeugung verschiedener Detektionsverfahren (Abkürzung der Verfahren, siehe Anhang, OF = Oberfläche)

Eigenschaften	Spektroskopisch						Thermoanalytisch				Chemisch
	μ Raman	μ FTIR (trans)	FPA FTIR (trans)	μ ATR-FTIR	ATR-FTIR	NIR	Py-GC-MS	LV Py-GC-MS	TED-GC-MS	DSC	
Polymersorte	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	Nur PE, PP	Nur Reifenabrieb
Nachweisbare Additivsorten	Pigmente	nein	nein	nein	nein	nein	ja	nein	nein	nein	nein
Partikeloberfläche (chemisch)	ja	nein	nein	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein	nein
Alterungszustand	OF Oxidation	nein	nein	OF Oxidation	OF Oxidation	nein	OF Oxidation	nein	nein	Molekulargewicht	nein
Partikelanzahl, Partikelgröße, Partikelform, Partikel OF Morphologie	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein	nein	nein
Massenbilanzen	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja	ja

2.4 Identifikation des Probenahmeverfahrens in Bezug auf das Umweltmedium

Probenahme Wasser

Das Probenvolumen von Wasser richtet sich nach Anzahl und Größe der zu untersuchenden MP sowie nach der erwarteten Partikelmenge in unterschiedlichen Gewässerarten.

Nach bisherigen Erfahrungen und basierend auf der in Tabelle 1 dargestellten „Normalverteilung“ liegen in den kleineren Größenbereichen deutlich mehr Partikel vor.

Das Probevolumen im unteren μm -Bereich kann deshalb geringer sein (im Milliliter-, bzw. Literbereich), weil die statistische Wahrscheinlichkeit, einen repräsentativen Querschnitt der zu untersuchenden kleinen Partikel zu erhalten, bei zahlenmäßig hohen Partikelvorkommen sehr groß ist. Soll bei der Probenahme der gesamte Größenbereich bis in den oberen μm -Bereich abgedeckt werden, sind auch hier deutlich größere Wassermengen zu filtrieren (50 l bis mehrere Kubikmeter). Für fast feststofffreie Gewässer mit einer sehr geringen Anzahl an Merkmalsträgern sind sehr große repräsentative Probenvolumen notwendig.

Eine Übersicht zu Empfehlungen für Probenahmenvolumen sind in Tabelle 4 dargestellt, basierend auf Literaturangaben.

Tabelle 4: Übersicht von empfohlenen zu beprobenden Wasservolumen basierend auf Literaturangaben

	Sehr Feststoffreiche	Feststoffreiche	Feststoffarme	Fast Feststofffreie
Abfiltrierbare Stoffe / Plankton	mehr als 500 mg/L	100-500 mg/L	1 -100 mg/L	weniger als 1 mg/L
Beispiele	Klärwerkszulauf	Straßenabflusswasser	Klärwerksablauf Oberflächen- gewässer	Grundwasser, Mineralwasser, Trinkwasser
Empfohlenes Probenvolumen für Partikel-Analysen von ~ 1000 – 50 μm	50 l	5 m ³	15 m ³	5000 m ³
Empfohlenes Probenvolumen für Partikel-Analysen von ~ 50 – 1 μm	5 ml	500 ml	1 l	500 l

Bei allen Filtrationsverfahren von Gewässern ist die Anwendung der dargestellten Partikelgrößenklassen in Tabelle 1 empfehlenswert, um einerseits Ergebnisse entsprechend der Größenklassen bewerten zu können und verschiedene Untersuchungen vergleichen zu können; zudem tragen sie auch zur Verminderung der Filterkuchenbildung bei.

Bei Filterkerzen- oder Siebkaskaden ist eine Kontrolle der definierten Porengröße, bzw. der nominellen Maschenweite zu dokumentieren. Es muss eine Filtergängigkeit über den gesamten Zeitraum der Probenahme sichergestellt sein sowie die restlose Entfernung von Filterrückständen vorangegangener Messungen bei wiederholter Verwendung der Materialien. Als Kontrolltests empfehlen sich bekannte genormte Verfahren aus der Fluidtechnik (ISO 2942: Fluidtechnik – Hydraulikfilterelemente – Nachweis der einwandfreien Fertigungsqualität und Bestimmung des Druckes für die erste Blase).

Bei der Probenahme für Partikel kleiner 10 µm ist eine Druckfiltration notwendig (~ 2-6 bar), bedingt durch die geringe Wasserdurchlässigkeit der Filter.

Die Eintauchtiefe und die Ausrichtung des Probenahmerohres bezüglich der Strömungsrichtung (Winkel zur Anströmung) beim Vorgang der Probenahme ist zu dokumentieren. Idealerweise sind die Bedingungen der hydrodynamischen Verhältnisse zu dokumentieren (Möglichkeit der isokinetischen Beprobung). Das Auftriebsverhalten (Dichte verschiedener Kunststoffe) bei Partikeln kleiner 50 µm ist nicht relevant.

Bei der Anwendung von Neuston- oder Plankton-Netzen oder Kaskaden (insbesondere für marines Wasser) ist auch mit der oben beschriebenen Partikelklassifizierung zu arbeiten. Eine Übertragung der vorliegenden Empfehlungen auf marine Gewässer ist bisher nicht spezifiziert.

Weitere Probenahmeverfahren, wie z.B. Sedimentfallen, Membranfilteranlagen und Durchflusszentrifugen sind bekannt, jedoch für MP-Messungen bisher nur unzureichend spezifiziert. Es werden dazu bisher keine Empfehlungen gegeben. Es werden auch keine Empfehlungen gegeben zur bevorzugten Probenahme mittels Stichproben oder Sammelproben. Bei der Verwendung von Sammelbehältern für die kontinuierliche Probenahme ist auf die Homogenisierung der Probe bei der weiteren Aufbereitung zu achten (biologischer Aufwuchs, Sedimentations- oder Flotationseffekte).

Bei der Dokumentation und Darstellung von Probenahmeverfahren sind grundsätzlich das beprobte Wasservolumen und das effektiv gefilterte Wasservolumen darzustellen.

Eine grundsätzliche statistische Betrachtung bei der Probenahme von MP in Gewässern steht noch aus.

Probenahme Feststoffe

In diesem Abschnitt werden erste Hinweise für die Probenahme von Böden, Sedimenten und Sekundärrohstoffdüngern, wie z.B. Klärschlamme und Komposte gegeben. Die Beprobung dieser Materialien ist in Bezug auf die Untersuchung von Nähr- oder Schadstoffen, wie zum Beispiel Metallionen oder persistente, organische Substanzen, bereits in verschiedenen Verordnungen rechtlich reguliert und mit Normen zur Probenahme, Probenaufbereitung und entsprechenden Detektionsverfahren hinterlegt, eine Auswahl zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5: Übersicht von Rechtsvorschriften mit Hinweisen zur Beprobung von Böden und Materialien sowie weitergehende Normen bei der Beprobung von Feststoffen

Umweltmedium	Verordnungen	Normen
Böden (einschließlich semi-terrestrischer und subhydrischer Böden)	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (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 DIN 18123: Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korngrößenverteilung
Klärschlamm	Klärschlammverordnung (AbfKlärV-2017) - Anlage 1, Abschn. 2.1 Düngemittelverordnung – (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) DIN 19747: Untersuchung von Feststoffen - Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen
Kompost und Gärrückstände	Bioabfallverordnung – (BioAbfV-) Anhang 3, Nr. 1.1 2013-04 Düngemittelverordnung – (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)

MP wird mit Ausnahme der Bioabfallverordnung und der Düngemittelverordnung in der bestehenden Rechtssetzung in Deutschland nicht berücksichtigt, ebenso nicht in der Normung. Dennoch sollten die dort aufgeführten Probenahmestrategien und -verfahren, insbesondere für Böden, Klärschlamm und Kompost als Orientierung herangezogen werden.

Eine abschließende Bewertung der Verfahren in Bezug auf ihre Anwendbarkeit hinsichtlich von Kunststoffuntersuchungen steht noch aus; ebenso eine grundsätzliche statistische Betrachtung bei der Probenahme von MP in Feststoffen.

Bei der Entwicklung von Probenahmestrategien für Böden ist zunächst die Nutzung des Bodens zu berücksichtigen und die damit verbundene Ausprägung der spezifischen Bodenhorizonte. Daraus lassen sich dann die relevanten Beprobungstiefen ableiten (Tabelle 6).

Tabelle 6: Nutzungsorientierte Beprobungstiefen von Böden (siehe Bodenschutzverordnung)

Wirkungspfad	Nutzung	Beprobungstiefe
Boden-Mensch	Kinderspielfläche, Wohngebiete	0-10 cm ¹⁾ 10-35 cm ²⁾
	Park- und Freizeitanlagen	0-10 cm ¹⁾
	Industrie- und Gewerbegrundstücke	0-10 cm ¹⁾
Boden-Nutzpflanze	Ackerbau, Nutzgarten	0-30 cm ³⁾ 30-60 cm
	Grünland	0-10 cm ⁴⁾ 10-30 cm

1) Kontaktbereich für orale und dermale Schadstoffaufnahme, zusätzlich 0-2 cm bei Relevanz des inhalativen Aufnahmepfades; 2) 0-35 cm, durchschnittliche Mächtigkeit aufgebracht Bodenschichten: zugleich max. von Kindern erreichte Tiefe; 3) Bearbeitungshorizont; 4) Hauptwurzelbereich

Die Anzahl der Probenahmestellen orientiert sich an der zu beprobenden Fläche:

- > 10.000 qm: min. 10 Teilflächen, 1 Mischprobe je Teilfläche, 15-25 Einzelproben
- 10.000 – 500 qm: min. 3 Teilflächen, 1 Mischprobe je Teilfläche, 15-25 Einzelproben
- < 500 qm: keine Teilflächen

Bodenprobenahmestrategien (mit Schlamm oder Kompost) hängen von der Art des zu beprobenden Feststoffes und seinen Eigenschaften (Bodenart, Granularität, pH-Wert, organische Substanz, Trockenrückstand) sowie vom Muster der erwarteten lokalen Verteilung ab.

Eine Festlegung der räumlichen Verteilung der Einzelproben auf einer Teilfläche kann unterschiedlich erfolgen, und ist in Abhängigkeit der räumlichen Gegebenheiten

festzulegen (z.B. punktförmig, streifenförmig, lokal begrenzte Verteilungen). Liegen Vorinformationen vor, soll sich die Beprobung an der erwarteten Belastungshistorie orientieren und in einer entsprechenden Beschreibung des Probenahmeplans dargestellt werden (z.B. kreuzförmige Probenahme, Transsekten, statistische Verteilung). Diese Verfahren sollten auch Anwendung bei der Beprobung von Sedimenten (subhydrische Böden) und semiterrestrischen Böden finden (Höhe des Wasserspiegels, Brandungszone, Spritzwasserzone).

Die Wahl des Probenahmegerätes für Böden orientiert sich an der wirtschaftlichen Verhältnismäßigkeit der Verfahren, hier sind manuelle Verfahren wie z.B. Pürckhauer, Handdrehbohrer, Spatenstich oder Stechzylinder einsetzbar.

Die notwendige Probenmenge richtet sich nach dem Grösstkorn und muss ausreichen um nach sachgerechter Probenvorbereitung die Laboruntersuchungen, sowie Rückstellproben zu gewährleisten. Grobmaterialien (> 5 mm) und Fremdmaterialien sind aus der gesamten Probemenge zu entnehmen und gesondert der Laboruntersuchung zuzuführen. Ihr Massenanteil an dem beprobten Haufwerk ist zu ermitteln und zu dokumentieren.

Für die Probenahme aus einem Klärschlammgemisch, Klärschlammkompost und Bioabfällen bestehen gesonderte Vorordnungen / Normen. Sie berücksichtigen insbesondere die Anzahl der Teilproben und -volumina. Darüber hinaus ist hier dargelegt, wie beim Arbeiten mit solchen frischen und gefriergetrockneten Proben die üblichen Sicherheitsregeln für das Arbeiten in mikrobiologischen Laboratorien, insbesondere nach der Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei Tätigkeiten mit biologischen Arbeitsstoffen, einzuhalten sind (z. B. durch 20-minütiges Erhitzen der Probe bei 121 Grad Celsius im Autoklaven).

Die Aufbereitung der Feldprobe zu einer Laborprobe sollte anhand einer Grobsortierung/ Grobzerkleinerung erfolgen sowie anschließender Homogenisierung (Fraktioniertes Teilen). Es empfiehlt sich eine Trockensiebung mittels 5 mm, die Obergrenze von großem MP (Tabelle 1). Entsprechend dem Richtwert für eine Laborprobe (< 2 mm Korngröße ~ ca. 1 l oder 500 g Feinboden) entspricht das bei einer Korngröße < 5 mm 2,5 l oder 1250 g, bzw. bei einer Korngröße < 1 mm 0,5 l oder 250 g Feinboden.

Die Überführung der Laborprobe in eine Prüfprobe umfasst gegebenenfalls eine Hygienisierung und eine adäquate Probenhomogenisierung (Rotationsprobenteiler / Cross-Riffing-Verfahren), bei der Trocknung empfiehlt sich Gefriertrocknung, um eine starke Agglomeration der Böden zu vermeiden. Für fraktionierte Siebung empfiehlt sich für Sieblinien < 100 µm Nasssiebung.

2.5 Identifikation der Probenaufbereitung in Bezug auf Detektion und Umweltmedium

Die Wahl und die Reihenfolge des Aufbereitungsverfahrens richten sich nach der zu analysierenden Umweltmatrix und dem Detektionsverfahren (siehe Abbildung 1). Grundsätzlich kann differenziert werden nach Verfahren zur Entfernung anorganischer (u.a. Silikate, Carbonate, Mineralien) und organischer Matrix (u.a. Huminstoffe, Bakterien, Zellulose). Da je nach Umweltkompartiment unterschiedliche Anteile und Zusammensetzungen der Matrix vorliegen, können bisher keine allgemein gültigen Empfehlungen gegeben werden.

Um mögliche Degradationserscheinungen während der Aufbereitung verschiedener MP-Sorten, -Größen, -Geometrien und -Alterungszustände zu erfassen, sind Wiederfindungsexperimente mit geeigneten Referenzmaterialien und Referenzmischungen durchzuführen und zu dokumentieren.

Es ist eine Aufbereitung nach Fraktionierung (Nasssiebung) sinnvoll und das Arbeiten in Laminar Flow Boxen (Problematik der Blindwerte), insbesondere bei Einwirkdauern über mehrere Tage.

Eine Darstellung der Verfahrensdauer / Arbeitsstunden in Bezug auf den zu analysierenden Umweltaliquoten ist zu dokumentieren. Darüber hinaus ist auch eine realistische Einschätzung zu den vorliegenden Chemikalien hinsichtlich Kosten (insbesondere bei großen aufzuarbeitenden Probenmengen) und Toxizität zu geben.

Entfernung der anorganischen Matrix

Für Proben aus Gewässern (Filtrate) werden für alle spektroskopischen Detektionsverfahren Aufbereitungsschritte zur Entfernung der anorganischen Matrix vorgeschlagen. Bei Proben aus Feststoffen (u.a. Boden, Sediment) ist eine Abtrennung der anorganischen Matrix immer beschrieben.

Hauptsächlich werden Verfahren zur **Dichteseparation** mittels gesättigter Salzlösungen (z.B. NaCl, ZnCl₂, Wolframate, NaI, CaCl₂, KBr) vorgeschlagen. Diese Salzlösungen stellen verschiedene Dichtentrenngrenzen dar, und können Polymere kleiner dieser Dichtegrenze separieren. Kritisch kann dabei auch die Viskosität der Lösung sein und die statische Aufladung von Partikeln. Der pH-Wert der Lösungen ist zu kontrollieren (Carbonatbildung, bzw.-zersetzung).

Eine unterstützende Zentrifugation für den Separationseffekt ist möglich. Die für das Verfahren relevanten Parameter (Trennungsgrenze, Probenmasse, Volumen, Aktivierungs- und Absetzzeiträume) müssen umfassend dargestellt werden, auch in Bezug auf die Probenahme und die anschließende Detektion. Die systematische Untersuchung hinsichtlich der Effektivität für MP-Sorten, -Größen, -Geometrien und -Alterungszustände steht aus. Es werden deshalb bisher keine allgemein gültigen Empfehlungen gegeben.

Für eine (unterstützende) Separation mittels hydrophober Wechselwirkungen (z. B. Silikonöle, Paraffinöle) können bisher keine allgemein gültigen Empfehlungen gegeben werden.

Für eine Dichteseparation mittels statischer Aufladung ist bisher keine umfangreiche Kompetenz verfügbar.

Entfernung der organischen Matrix

Für Proben aus Gewässern (Filtrate) und für Proben aus Feststoffen (u.a. Boden, Sediment) werden für alle spektroskopischen Detektionsverfahren Aufbereitungsschritte zur Entfernung der organischen Matrix vorgeschlagen. Bei thermoanalytischen Verfahren ist eine Abtrennung der organischen Matrix nicht grundsätzlich beschrieben.

Die für die Verfahren relevanten Parameter (Sorte der Chemikalien oder Enzyme, Konzentration, Enzymaktivität, Einwirkungszeit, Temperatur, pH-Wert) müssen umfassend dargestellt werden, auch in Bezug auf die Probenahme und die anschließende Detektion. Die systematische Untersuchung hinsichtlich der Effektivität für MP-Sorten, -Größen, -Geometrien und -Alterungszustände steht aus.

Am häufigsten wird die Behandlung der Proben mit oxidierenden Wasserstoffperoxid-Lösungen (Fenton-Reagenz) vorgeschlagen. Eine Alternative ist die Aufbereitung mit Ozon-Wasser. Üblich ist auch die Behandlung der Proben mit verdünnten oder konzentrierten Säuren oder Basen.

Eine Alternative ist die enzymatische Aufbereitung. Sie wird als sehr schonend für MP eingeordnet, kritisch sind hier eher die langen Einwirkungszeiten von zwei Wochen und mehr.

3. Anhang

1) Abkürzungsverzeichnis der Methoden

Abkürzung	Bezeichnung
μ ATR-FTIR	Micro Attenuated Total Reflection Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie
μ FTIR (trans)	Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie Mikroskopie im Transmissionsmodus
μ Raman	Raman Mikroskopie
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie
DSC	Differential scanning calorimetry (dt. Wärmestromkalorimetrie)
FPA FTIR (trans)	Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie Mikroskopie im Transmissionsmodus mit Focal Plane Array Detektor
LC	Flüssigchromatographie
Mod. Py-GC-MS	Pyrolyse Gas Chromatographie Massenspektrometrie mit vorgelagerter thermischer Konditionierung der Proben
MPSS	Munich Plastic Sediment Separator
NIR	Nah Infrarot Spektroskopie
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
Py-GC-MS	Pyrolyse Gas Chromatographie Massenspektrometrie
TED-GC-MS	Thermo Extraktion Desorption Gas Chromatographie Massenspektrometrie

2) Sonstige Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
MP	Mikroplastik
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
UV-Strahlung	Ultraviolettstrahlung