

Bericht

Mikroplastik – Untersuchung einer Wasserfilteranlage auf das Rückhaltevermögen von Mikroplastik

Auftrags-Nr.: CAL-13732-19
Projekt-Nr.: CAL-19-0523

Auftraggeber: EM Wassertechnologie GmbH
Herr Erich Meidert
Johann-Karg-Straße 44
85540 München -Haar

Auftragsdatum: 05.07.2019

Projektleiter: Tobias Kockmann
Leiter Geschäftsfeld: Dr. Jens Reiber

Altenberge, 07.07.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
1.1	Mikroplastik- Allgemeines	3
1.1.1	Definition	3
1.1.2	Vorkommen und Einträge	5
1.1.3	Untersuchungsverfahren für Mikroplastik.....	5
2	Analytik.....	7
2.1	Probenahme.....	8
2.2	Probenvorbereitung	8
2.2.1	Raman-Mikroskopie.....	9
2.2.2	Pyrolyse-GC/MS.....	10
3	Untersuchungsergebnisse	10
3.1	Raman-Mikroskopie.....	10
3.2	Pyrolyse-GC/MS.....	12
4	Zusammenfassung	13

1 Einleitung

Die EM Wassertechnologie GmbH beauftragte die WESSLING GmbH mit der Untersuchung einer Wasserfilteranlage und deren Rückhaltevermögen von Mikroplastik. Dazu sollte der Filteranlage in mehreren Versuchen Mikroplastik zugeführt und das penetrierte Mikroplastik detektiert werden. Die Analyse sollte mittels Raman-Mikroskopie und Pyrolyse-GC/MS durchgeführt werden. Es sollte das Rückhaltevermögen der Anlage bestimmt werden.

1.1 Mikroplastik- Allgemeines

1.1.1 Definition

Gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/ 2006 (REACH) wird der Begriff Polymer als Stoff, der aus Molekülen besteht, die durch eine Kette einer oder mehrerer Arten von Monomereinheiten gekennzeichnet sind, definiert. Diese Moleküle müssen innerhalb eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs liegen, wobei die Unterschiede beim Molekulargewicht im Wesentlichen auf die Unterschiede in der Zahl der Monomereinheiten zurückzuführen sind.

Unter den Polymeren sind u.a. synthetische Polymere wie Kunststoffe eingruppiert, die wiederum in Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere klassifiziert sind.

Die Begrifflichkeiten Plastik und Mikroplastik adaptieren den englischen Begriff „plastics“ und sind umgangssprachliche Begriffe für Kunststoff oder Mikrokunststoff.¹

¹ Diskussionspapier-Mikroplastik-Analytik, BMBF Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“, 2018

Hinsichtlich des Begriffs „Mikroplastik“ gibt es derzeit keine einheitliche Definition. Differenziert wird zwischen Größe der Partikel, Zustandsform und Ursprung. Im Allgemeinen wird Mikroplastik in sogenanntes primäres Mikroplastik, definiert industriell hergestellt, und sekundäres Mikroplastik, Fragmentprodukte aus größeren Kunststoffteilen, unterteilt.²

In der ISO/TR 21960:2020 wird Mikroplastik in einer festem Zustandsform wie folgt kategorisiert (Tabelle 1):

Tabelle 1 – Feste Mikroplastikpartikel nach ISO/TR 21960:2020

Begriff	Dimension
macroplastic	> 5 mm
large microplastic	1 mm – 5 mm
microplastic	1 µm – 1000 µm
nanoplastic	< 1 µm

Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) definiert in einem Vorschlag, bezogen auf technisch hergestellte Materialien, Mikroplastik wie folgt:

‘microplastic’ means a material consisting of solid polymer-containing particles, to which additives or other substances may have been added, and where $\geq 1\%$ w/w of particles have (i) all dimensions $1\text{ nm} \leq x \leq 5\text{ mm}$, or (ii), for fibres, a length of $3\text{ nm} \leq x \leq 15\text{ mm}$ and length to diameter ratio of >3 . Polymers that occur in nature that have not been chemically modified (other than by hydrolysis) are excluded, as are polymers that are (bio)degradable.³

² Umweltbundesamt, Kunststoffe in der Umwelt. 2019, ISSN 2363-832X

³ ECHA- ANNEX XV RESTRICTION REPORT PROPOSAL FOR A RESTRICTION

1.1.2 Vorkommen und Einträge

Mikroplastik ist ubiquitär verteilt. Sowohl in der Umwelt in den Medien Wasser, Boden und Luft, wie auch in Verbraucherprodukten wie Lebensmittel (z.B. Trinkwasser) und kosmetischen Mittel. Die Eintragsursachen und –quellen können jedoch sehr unterschiedlich sein. Dazu zählen zum Beispiel im Umweltbereich vor allem unachtsam entsorgter Müll und Reifenabrieb, Freisetzung in der Abfallentsorgung (Kompost, Zerkleinerung von Bauschutt, Deponien u.a.), Verwehungen von Kunstrasen. Im Rahmen von Produktionsprozessen zum Beispiel in der Lebensmittelherstellung kann durch Abrieb Mikroplastik in das Produkt gelangen. Der Abrieb von Textilien durch Waschprozesse ist ebenfalls eine Ursache von Mikroplastik.

Eine Entfernung der Partikel aus Abwasser und Prozesswasser erfolgt gegenwärtig nicht vollständig. Gegenwärtig werden verschiedene Ansätze verfolgt, einen Eintrag von Mikroplastik zu minimieren.

1.1.3 Untersuchungsverfahren für Mikroplastik

Gegenwärtig gibt es eine Vielzahl von Untersuchungsverfahren, um Mikroplastik in den verschiedenen Matrices nachzuweisen. Die Untersuchungsverfahren sind derzeit noch nicht harmonisiert oder genormt.

Grundlage der Untersuchung einer Matrix auf Mikroplastik ist ein Messkonzept, das die Auswahl der Detektionsverfahren, das Vorgehen der Probenahme sowie die Aufbereitung der Probe festlegt. Das Probenahmeverfahren und die Aufbereitung richten sich nach der Matrix beziehungsweise des Umweltmediums. Zu Erstellung eines Messkonzepts sind folgende Fragestellungen im Vorfeld zu beantworten:

- Welches Ziel soll mit der Messung erreicht werden?
- Welche Ergebnisse sollen mit den Messungen erzielt werden?

- Für welche Umweltmedien/ Matrix und unter welchen Bedingungen / Besonderheiten sollen die Messungen erfolgen?⁴

Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden folgende Detektionsverfahren zu Untersuchung von Mikroplastik eingesetzt:

- Spektroskopische Verfahren wie FTIR- Mikroskopie und Raman-Mikroskopie
- Thermoanalytische Verfahren wie Pyrolyse-GC/MS.

Die jeweiligen Detektionsverfahren liefern unterschiedliche Informationen. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der Ergebniserzeugung verschiedener Detektionsverfahren.

Tabelle 2: Darstellung der Ergebniserzeugung verschiedener Detektionsverfahren.⁵

Eigenschaften	Spektroskopisch		Thermoanalytisch
	FTIR	Raman	Pyrolyse-GC/MS
Polymersorte	Ja	Ja	Ja
Partikelanzahl und -größe, Morphologie	Ja Partikelgröße: >20 µm	Ja Partikelgröße: >1µm	nein
Masse	Nein	Nein	Ja

⁴ Diskussionspapier-Mikroplastik-Analytik, BMBF Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“, 2018

⁵ In Anlehnung an Diskussionspapier-Mikroplastik-Analytik, BMBF Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“, 2018

2 Analytik

Die Materialanalytik wird in Probenahme, Probenvorbereitung und Detektion gegliedert.

Im Rahmen des Auftrags wurde folgender Prüfplan zu Grunde gelegt:

- Probenvorbereitung - Mikro- und Nanoanalytik (WES 984: 2017-08)
- Raman-Mikroskopie (WES 1192)
- Thermodesorption- Pyrolyse GC/MS (WES 1063)

2.1 Probenahme

Die Probe 19-109732-04 wurde vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt, die übrigen von der WESSLING GmbH (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3: Zuordnung der internen Probennummer zur Probenbezeichnung des Auftraggebers.

<i>Proben-Nr. (Umlauf 2)</i>	<i>Probenbezeichnung</i>	<i>Untersuchungsmethode / Partikelgrößenbereich</i>
19-109732-01	Versuch 1: Blindwert	Pyrolyse GC/MS
19-109732-02	Versuch 2: Mikroplastik PS 1µm	Pyrolyse GC/MS / 1 µm
19-109732-02-1	Versuch 2: Mikroplastik PS 1µm (Abwasserstrom)	Pyrolyse GC/MS / 1 µm
19-109732-02-2	Versuch 2: Mikroplastik PS 1µm (5L Spülwasser mit 0,1mL PS-Suspension)	Pyrolyse GC/MS / 1 µm
19-109732-03	Versuch 3: Mikroplastik PS 150 µm (Mittelwert)	Raman-Mikroskopie / 150 µm
19-109732-04	Wasserfilteranlage Blanka Pro	-

2.2 Probenvorbereitung

Das Prüfprozedere sah eine gezielte Dotierung von Wasser mit Mikroplastik vor, so dass die penetrierte Menge an Mikroplastik nach Anzahl und Größe detektiert werden kann. Hierfür wurde für Probe 19-109732-02 ein Polystyrol-Standard in Form einer Suspension eingesetzt. Für die Probe 19-109732-03 erfolgte die Bereitstellung des Mikroplastiks durch Kryo-Mahlung von Polystyrol.

Für die thermoanalytische Untersuchung der Probe 19-109732-02 wurden 100µL einer Polystyrol-Suspension eingesetzt. Zusätzlich zu der Versuchsdurchführung wurden zwei weitere Proben analysiert. Eine Probe aus dem Abwasser, dass während des Versuchs abgeführt wurde und ein Kontrollversuch mit 5 L VE-Wasser und 100µL Polystyrollösung. Durch diese Messungen konnten der Versuch mit 1 µm Polystyrol abgesichert werden.

Die eingesetzten Kunststoffmenge für Probe 19-109732-03 betrug 13,427mg Polystyrol.

Nach Anschluss der Wasserfilteranlage (Probe 19-109732-04) an die Hauswasserleitung wurden bei allen Versuchen jeweils 5 L filtriertes Wasser aufgefangen und die enthaltenen

Partikel auf geeigneten Filtern abgeschieden (Entnahmestelle: Punkt 15 und im weiteren Verlauf analysiert.

Die Zugabe der Mikroplastikpartikel erfolgte mithilfe einer Dosiereinheit an Punkt 9 wie aus folgender Abbildung zu entnehmen ist.

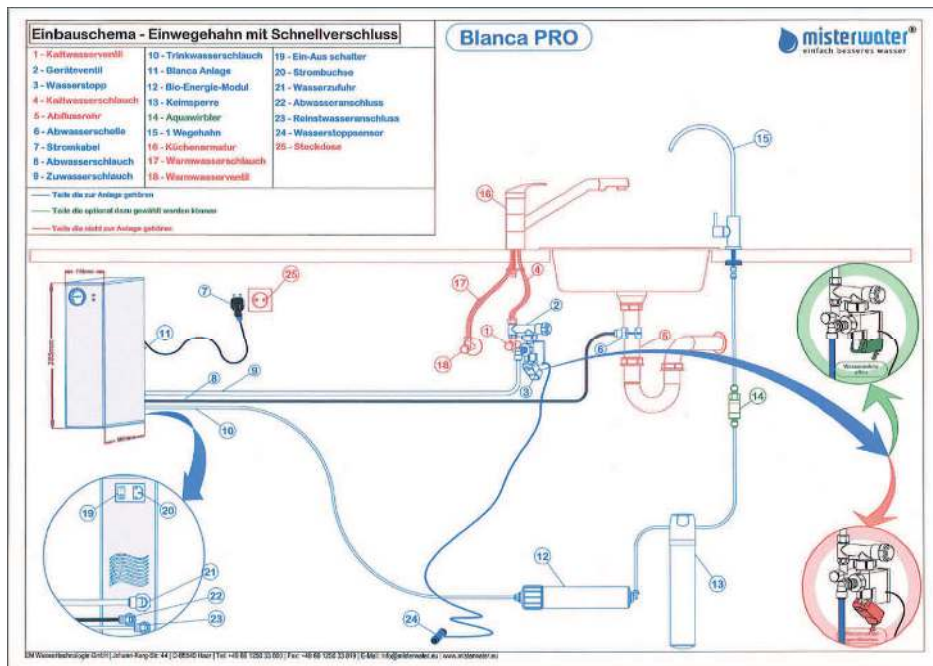


Abbildung 1 Einbauschema bzw. Flowchart des Blanca Pro

Die Analyse des Filters erfolgte bei den Versuchen mit monodispersen 1 µm-Mikroplastik mittels Pyrolyse-GC/MS (Probe 19-109732-02). Die Analyse unter Zugabe des polydispersen Mikroplastiks erfolgte durch Raman-Mikroskopie (Probe 19-109732-03).

2.2.1 Raman-Mikroskopie

Die mikroskopische und ramanspektroskopische Untersuchung erfolgte mit einem Raman-Mikroskop der Firma WITec (Typ: alpha300R). Im Rahmen der ramanmikroskopischen Untersuchung wurden zunächst lichtmikroskopische Aufnahmen angefertigt und im weiteren Verlauf an mehreren charakteristischen Stellen mittels Laserlicht (532 nm) analysiert. Die Auswertung der Daten (Raman-Spektren) erfolgte durch Abgleich mit einer allgemeinen

Datenbank (ST Japan[®] 2017; 15538 Einzelspektren) und/oder mit einer kundenspezifischen Datenbank.

2.2.2 Pyrolyse-GC/MS

Die qualitative und quantitative Untersuchung erfolgte mit einer Pyrolyse-GC/MS der Firma Agilent/Gerstel (Typ:7890B).

3 Untersuchungsergebnisse

3.1 Raman-Mikroskopie

Die Untersuchung der Planfilter durch die Software *ParticeScout* der Firma *WITec* ist exemplarisch in Abbildung 2 gezeigt. Die im Versuch verwendeten Polystyrolpartikel sind in der Abbildung rot gekennzeichnet. Alle anderen Partikelsorten (grün) wurden für die nachfolgende Analytik nicht weiter berücksichtigt.

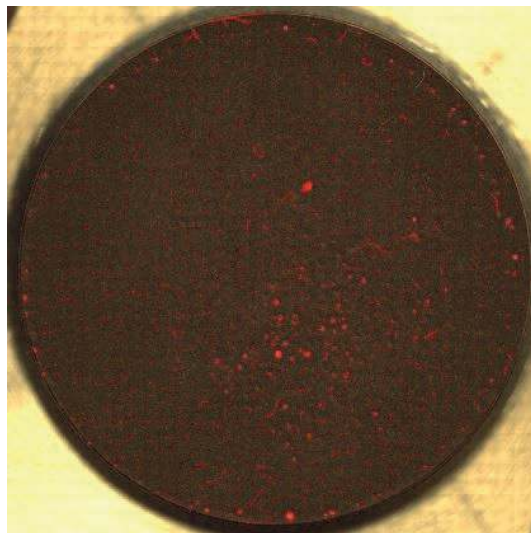


Abbildung 2 Mikroskopische Aufnahme des Planfilters Probe 19-109732-03

Tabelle 4: Ergebnisse aus der Raman-Mikroskopie

Probe	Eingesetzte Menge [mg]	Detektierte Partikelanzahl	Positivkontrolle ohne Anlage [mg]	Detektierte Partikelanzahl Positivkontrolle
19-109732-03	13,427	126	0,446	3341

Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung. Es konnten bei der Probe 19-109732-03 (Versuchsdurchlauf) 126 Partikel detektiert werden. Eine Positivkontrolle, also eine definierte Menge Polystyrol, die nicht die Anlage durchlaufen hat, ergab eine Partikelanzahl von 3341. Durch diese Ergebnisse, konnte ein Wirkungsgrad wie folgt ermittelt werden:

$$\frac{\text{Partikel (Probe)}}{\text{Partikel (Positivkontrolle)}} * \frac{\text{Probenmenge (Positivkontrolle)}}{\text{Probenmenge (Probe)}} * 100\% = \text{Wirkungsgrad [\%]}$$

Aus den Messung der Probe und der Messung der Positivkontrolle lässt sich der Abscheidegrad bzw. der Wirkungsgrad der Anlage bestimmen.

Tabelle 5: Bestimmung des Wirkungsgrades der Anlage

Probe	Anteil Polystyrol in Probe [%]	Wirkungsgrad [%]
19-109732-03	0,125	99,875

3.2 Pyrolyse-GC/MS

Die thermoanalytischen Untersuchungen zeigten, dass in der Versuchsprobe 5,55 µg Polystyrol detektiert wurden. Die Gegenkontrollen des Abwasserstroms und der Positivkontrolle zeigten, dass ein Großteil des Polystyrols ins Abwasser gelangt waren.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Pyrolyse-GC/MS.

Probe	Eingesetzte Menge [µL]	Detektierter Polystyrolanteil [µg]
19-109732-01	-	n.n.
19-109732-02	100	5,55
19-109732-02-1	100	112,49
19-109732-02-2	100	119,44

Die Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung. Es konnten bei der Probe 19-109732-02 (Versuchsdurchlauf) 5,55 µg Polystyrol detektiert werden. Die Positivkontrolle ergab 119,44 µg Polystyrol. Durch diese Ergebnisse, konnte ein Wirkungsgrad wie folgt ermittelt werden:

$$100 \% - \frac{\text{Massenanteil PS (Probe)}}{\text{Massenanteil PS (Positivkontrolle)}} * 100\% = \text{Wirkungsgrad } [\%]$$

Tabelle 7: Bestimmung des Wirkungsgrades der Anlage

Probe	Wirkungsgrad [%]
19-109732-02	95,35

4 Zusammenfassung

Die EM Wassertechnologie GmbH beauftragte die WESSLING GmbH mit der Untersuchung einer Wasserfilteranlage und deren Rückhaltevermögen von Mikroplastik. Dazu ist die Filteranlage in mehreren Versuchen Mikroplastik zugeführt und das penetrierte Mikroplastik wurde detektiert. Die Analyse wurde mittels Raman-Mikroskopie und Pyrolyse-GC/MS durchgeführt werden.

Die spektroskopische Untersuchung mit 150µm Polystyrol zeigte, dass 126 Polystyrolpartikel detektiert wurden. Das Rückhaltevermögen wurde mithilfe einer Gegenkontrolle bestimmt und betrug 99,875%.

Die thermoanalytische Untersuchung mit 1µm Polystyrol zeigte, dass 5,55 µg Polystyrol detektiert wurden. Das Rückhaltevermögen betrug 95,35 %. Hierfür wurde ebenso eine Positivkontrolle angewendet.

Fazit: Der Abscheidegrad für Partikel der Größenordnungen 1µm und 150µm lag für die Anlage bei >95%. Die Untersuchungen zeigten zudem, dass die größeren Partikel effektiver zurückgehalten werden.



Dr. Jens Reiber

M.Sc. Chemische Biologie
Leiter Geschäftsfeld Funktionale Materialien



Tobias Kockmann

M.Sc. Chemical Engineering
Projektleiter Funktionale Materialien