

FHNW mit innovativer Detektions-Methode

NEUE LÖSUNG FÜR MIKRO-PLASTIK-ANALYSEN IN WASSERPROBEN

Die zunehmende Verschmutzung durch Mikroplastik in Luft, Wasser und Boden erfordert die Entwicklung robuster und empfindlicher Analysemethoden, um das Problem besser zu verstehen und adäquate Lösungen zu finden. Forschungen dazu sind noch im Anfangsstadium. Die Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) baut deshalb ein Kompetenzzentrum zur Entwicklung geeigneter Methoden für den Nachweis von Mikroplastik in verschiedenen Umweltmatrices auf.

Prof. Dr. Stefan Gaugler

Kunststoffe sind günstig, stabil und korrosionsbeständig, weshalb diese Materialklasse für viele Anwendungen attraktiv ist. Sie bestehen aus langen Ketten von Polymermolekülen aus organischen und anorganischen Rohstoffen, die aus Erdöl, Kohle und Erdgas gewonnen werden. Durch physikalische oder chemische Zersetzung während ihrer Verwendung als auch Entsorgung werden die Materialien immer kleiner, bis hin zu mikroskopisch kleinen Partikeln (sog. Mikroplastik), die sich in Luft, Wasser und Boden verteilen. Mikroplastik wird in Makro-, Mikro- und Nanoplastik unterteilt. Aus diesen unterschiedlichen Grössen werden zwei Arten von Quellen definiert: die primäre und die sekundäre Quelle von Mikroplastik. Primäres Mikroplastik wird in mikroskopischer Grösse hergestellt und ist typischerweise in Gesichtereinigern und bestimmten Kosmetika enthalten. Sekundäres Mikroplastik entsteht durch den Abbau und die anschliessende Fragmentierung grösserer Kunststoffteile. Diese Zersetzung wird durch lange Sonneneinstrahlung oder durch Zusatzstoffe im Kunststoff verursacht. Die ultraviolette Strahlung des Sonnenlichts kann die

Polymermatrix oxidieren, was zum Photoabbau führt.

Physikalische Faktoren wie der Abrieb von Autoreifen emittieren Reifenabriebpartikel, die an einer stark befahrenen Strasse in der Schweiz mindestens 11 Prozent der PM10-Konzentration (Staubpartikel mit einem Durchmesser von weniger als 10 Mikrometern) ausmachen. Aufgrund von methodischen Einschränkungen bei der Messung des PM 2.5-Anteils könnte dieser Anteil noch unterschätzt werden. In städtischen Gebieten beträgt der Anteil der Feinstäube 16-41 Prozent des Strassenstaubs.

Forschung noch im Anfangsstadium

Mikroplastik ist für den Menschen gesundheitsschädlich. So wurden Zusammenhänge von Atemwegsbeschwerden bei Arbeitern in Textil-, Flock- und Vinylchlorid (VC)- oder Polyvinylchlorid (PVC)-Fabriken nachgewiesen. Mikroplastik kann auch Zusatzstoffe (Additive) enthalten, von denen einige für die Umwelt und die menschliche Gesundheit gefährlich sind. Ausserdem können sich aufgrund der grösseren Oberfläche schädliche Chemikalien wie PAK (polyzyklische aroma-

tische Kohlenwasserstoffe) leicht an der Oberfläche anlagern. Die Forschung rund um den Nachweis von Mikroplastik in der Umwelt, als auch deren gesundheitlichen Folgen sind noch im Anfangsstadium.

Die Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) baut deshalb ein Kompetenzzentrum zur Entwicklung geeigneter Methoden für den Nachweis von Mikroplastik in verschiedenen Umweltmatrices auf. Dabei setzt sie insbesondere auf die neuartige Methode der Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometer-Kopplung (Py-GC-MS) und vergleicht mit bereits etablierten optischen Methoden wie Chemical Imaging und Spektralanalyse mittels LDIR und RAMAN. Py-GC-MS hat insbesondere den Vorteil, dass quantitative Informationen über die in der Probe vorhandenen Mikroplastiken möglich sind und die Methode nicht von der Mikroplastik Grösse oder Form abhängig ist. Kleiner Exkurs zur Py-GC-MS: Mittels Gaschromatographie (GC) werden Stoffe aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte (Dampfdrücke) und Polaritäten aufgetrennt, bevor diese in das Massenspektrometer (MS) eingeleitet werden. Im MS werden die Substanzen zunächst ionisiert,



Mit der neuen Analyse-Methodik der FHNW sollen diesen Sommer erste Gewässer in der Schweiz zur Mikroplastik Detektion beprobt werden können. (Bild: Fab Lentz via unsplash.com)

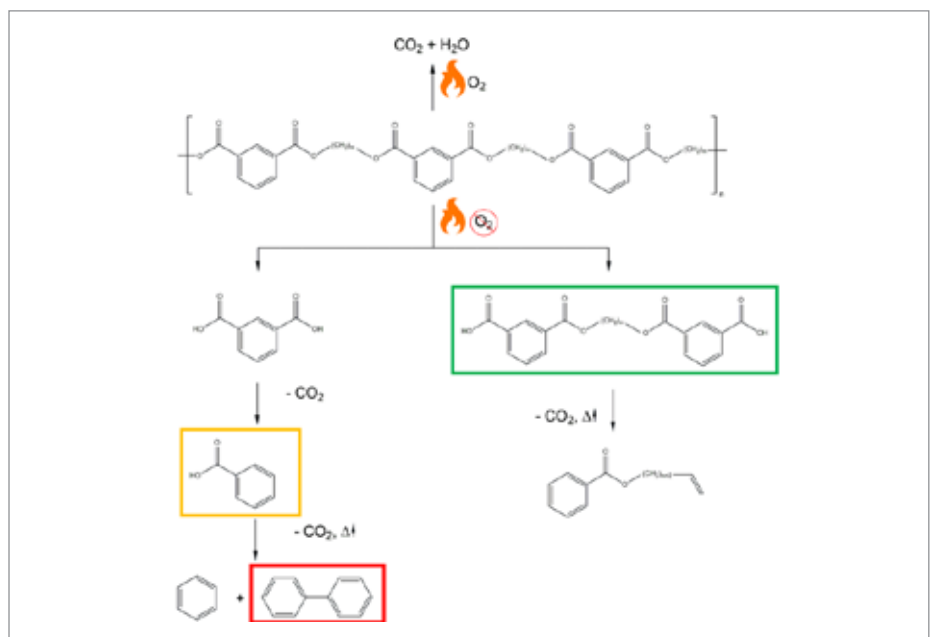
das heisst: geladen, so dass sie elektromagnetisch durch den Massenanalysator beschleunigt werden können, um dort nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis weiter aufgetrennt und detektiert zu werden. So erhält man die Molekülmassen der einzelnen Komponenten aus der zuvor mittels GC aufgetrennten Probe. Ausserdem fragmentieren, zerfallen, bestimmte Ionen in Bruchstücke, was wiederum Informationen über ihre Struktur liefert. Mit dieser Trennung und der anschliessenden Massenidentifikation können Datenbanken zur vereinfachten Probenauswertung aufgebaut werden.

Die Frage nach der Methodik

Warum nun Pyrolyse-GC-MS? Der Grund ist einfach: Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen CO_2 und Wasser, womit im analytischen Kontext nicht viel anfangen werden kann. Die Alternative ist Pyrolyse, also die Verbrennung ohne Sauerstoff. Dabei entstehen die spezifischen Pyrolyseprodukte der sehr langkettigen Kunststoffe, die weiter analysiert werden können. Diese werden grundsätzlich in Markerpeaks (grün), mehrdeutige Peaks (orange) und unspezifische Peaks (rot) kategorisiert (siehe Abbildung), wobei die Markerpeaks zur Identifikation dienen.

Diese Methodik funktioniert zurzeit sehr robust zur Detektion von einzelnen Plastikarten, liefert jedoch noch nicht zufriedenstellende Ergebnisse für Plastikmischungen. Speziell sind Mischungen aus PVC schwierig zu analysieren, da die bei der Pyrolyse entstehenden Chlorradikale mit den Gasphasenprodukten der anderen Polymeren reagieren können und somit nicht mehr als Markerpeaks im Spektrum (Pyrogram) auftauchen. Wir arbeiten hier

zurzeit mit sogenannten Opferverbindungen, welche die reaktiven Spezies in der Gasphase abfangen sollen, und zusätzlich mit Datenbankstrategien, bei denen mehrere reine Referenzmuster binäre oder tertiäre Gemischen überlagern. Anhand dessen versuchen wir auf die einzelnen Bestandteile zurückzurechnen, da die entsprechenden Gasphasenprodukte zweier Polymere auch spezifisch für genau dieses Gemisch sein können.



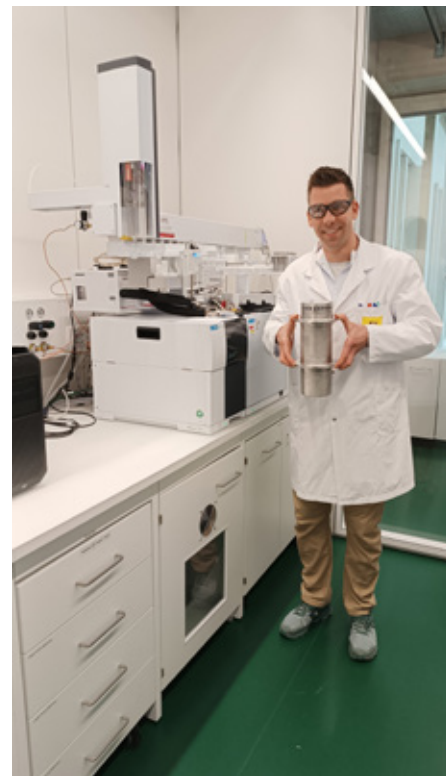
Pyrolyse von PET (Grafik: zvg)

Neue Lösung für gezielte Beprobung

In der Diskussion über Mikroplastik in Wasser wird die instrumentelle Analytik leider kaum als Herausforderung anerkannt. Unterschiedliche Arten von Mikroplastik haben sowohl eine höhere oder niedrigere Dichte als Wasser. Das bedeutet, dass sich manche Partikel an der Wasseroberfläche und andere im Sediment befinden. Es laufen bereits einige Bestrebungen, eine grössere Wassermenge gezielt und quantitativ zu beproben. Dafür kommen Sedimentationskästen, Trommelsiebe und weitere Technologien zum Einsatz. Nachteile dieser Methoden sind die aktive Zeit, welche zur Beprobung aufgewendet werden muss und die eher grossen Anlagen, welche weder mobil und noch einfach multiplizierbar sind. Somit sind diese Messungen noch Unikate und können schlecht untereinander oder mit alternativen Methoden verglichen werden.

An der FHNW entwickelt die Forschungsgruppe von Prof. Dr. Stefan Gaugler deshalb eine neue Lösung, um Oberflächen- oder Grundwasser gezielt und mit definierten Mengen zu beproben. Hier liegt der Fokus auf der Standardisierung der Probenentnahme durch ein günstiges, einfaches und handliches Gerät, welches autonom über eine gewisse Zeitspanne (Tage) eine Stelle beproben kann. Das Gerät besteht aus zwei Kammern und einem Schwimmer. Der Schwimmer hält den Eingang des Wasserkanals auf der Wasseroberfläche und zieht Wasser durch runde (Durchmesser 50 mm) Öffnungen durch entweder 2 µm oder 50 µm Filternetze. Dieser Sog wird in der zweiten Kammer durch eine Aquarium Pumpe mit Akku erzeugt.

Um eine Kontamination zu verhindern, sind alle nötigen Plastikteile in der Apparatur erst nach dem Filternetz platziert. Diese Probensammler sollen in Seen und



Prof. Dr. Stefan Gaugler von der FHNW mit dem Beprobungsgerät für Mikroplastik in Wasser. (Bild: zvg)

Flüssen eingesetzt werden. Speziell für Flüsse hat das Gerät zusätzlich Lamellen, um sich natürlich in der Strömung zu drehen und dadurch nicht durch Treibgut oder Blätter zu verstopfen. Wird der Schwimmer durch einen Metallsockel ausgetauscht kann das Gerät kopfüber Grundwasser beproben. Dieser Ansatz ist einfach multiplizierbar und pro Messung sollen parallel mehrere Sammler eingesetzt werden, um Ausfälle zu umgehen und ggf. Werte zu mitteln. Unsere Vision wäre nach erfolgreicher Machbarkeitsstudie weitere Mikroplastik-Sammler herzustellen, um dann standardisiert eine grössere Fläche zuerst national und anschliessend international beproben zu können. Zurzeit befinden wir uns noch in den Vorversuchen bei uns im Spülbecken und hoffen im Sommer dann erste Seen zu beproben. ●

● Weitere Informationen unter:

<https://www.fhnw.ch/plattformen/icb/instrumental-analytics/>

Zum Autor:

Prof. Dr. Stefan Gaugler ist Dozent und Arbeitsgruppenleiter Instrumentelle Analytik an der Hochschule für Life Sciences FHNW am Institut für Chemie und Bioanalytik in Muttenz.



Mit den grössten Beitrag zur Mikroplastik-Kontamination in Gewässern leisten die Fischerei und touristischer Konsum. (Bild: Anina Fetzer via unsplash.com)