



forschen.
vernetzen.
anwenden.

FiSCHER
Raman Spectroscopic Services



Freitag, 28.04.2022

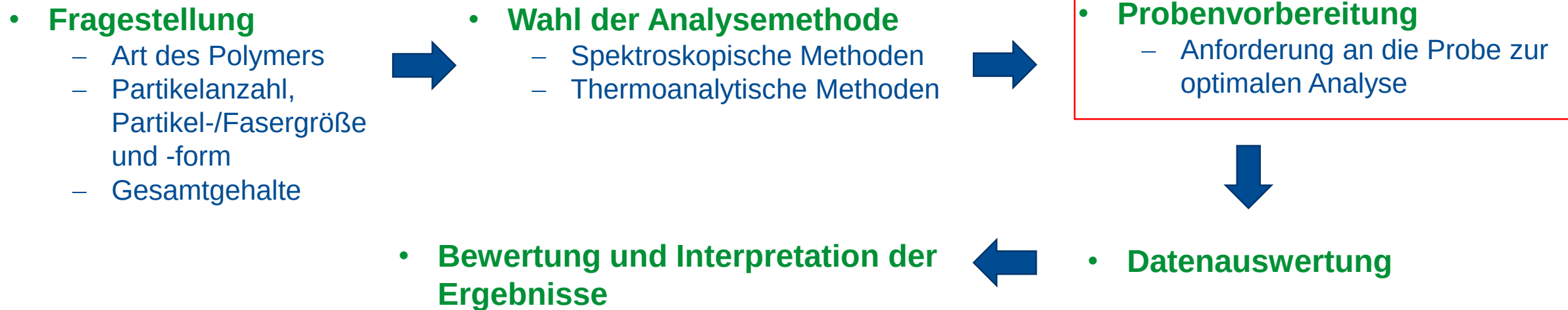
Detektion von Mikroplastik in Bodenproben mittels TED-GC-MS und Raman Spektroskopie

Mike Wenzel, Björn Fischer

IUTA – Institut für Energie und Umwelttechnik e.V.

Fischer GmbH - Raman Spectroscopic Services



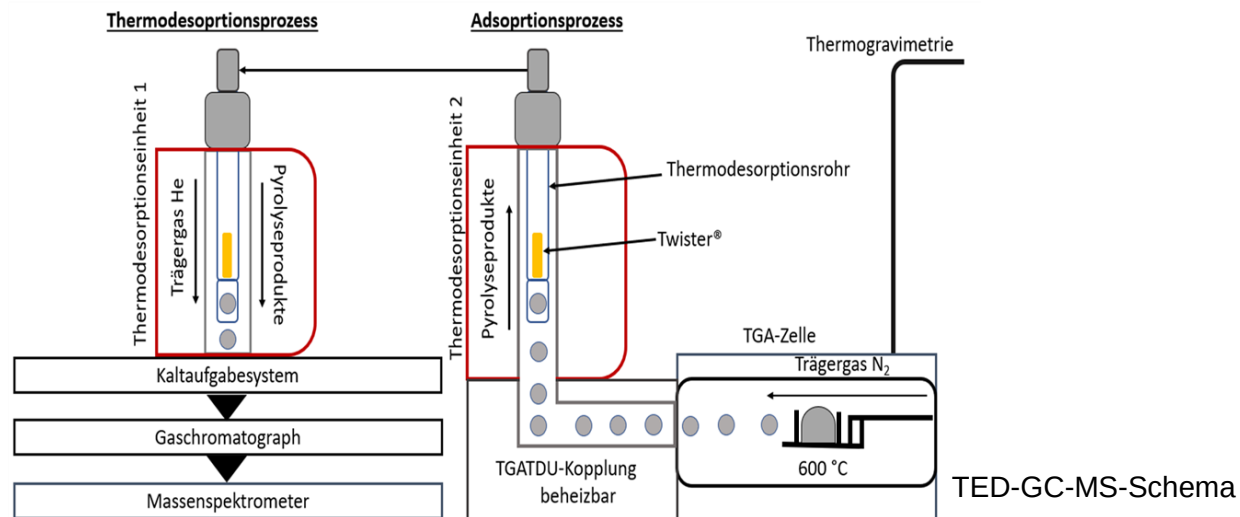


- **Ramanspektroskopie**

- Methode beruht auf der Anregung von Schwingungen der Moleküle in den Polymeren mittels eines Lasers definierter Wellenlänge
 - Schwingungen sind spezifisch für die jeweiligen Polymere (Fingerprint)
 - Aufnahme von Ramanspektren durch Abrastern des Filters oder durch automatisierte Partikelerkennung
-
- **Keine Masseninformation**
 - **Polymeridentifizierung**
 - **Partikelanzahl und qualitative Informationen zur Partikelgrößenverteilung und Morphologie**
 - **Matrixreduktion notwendig**

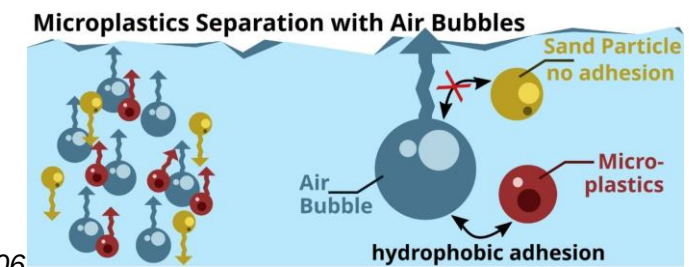
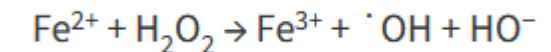
- **Thermoextraktions-Desorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC-MS)**
 - Beruht auf der Analyse spezifischer Komponenten der Polymere mittels GC-MS, welche durch eine vorgeschaltete Pyrolyse entstehen
 - **Qualitative und quantitative Informationen**
 - **Matrixreduktion nützlich**
 - **Keine Information über Partikelgröße**
 - **Matrixreduktion nützlich**

- **Pyrolyse der Probe in einem Keramiktiegel in der TGA Einheit**
- **Sorption der Pyrolyseprodukte auf einen Twister®**
- **Überführung der Pyrolyse-Produkte in das GC-MS System durch Thermo-desorption**



- **Vielseitige Optionen zur Probenvorbereitung**

- Dichteseparation (Beruht auf der Erhöhung der Dichte von Wasser mittels eines Salzes wie Natriumiodid)
 - Matrixbestandteile höherer Dichte sinken ab während das Mikroplastik aufschwimmt
 - Zeitaufwendig (24 Stunden) und Nutzung von Chemikalien
- Fenton-Aufschluss (Oxidativer Aufschluss beruhend auf der chemischen Reaktion von OH Radikalen)
 - Zersetzt die organische Matrix
 - Schnelle Methode, Partikelgrößenverteilung und Morphologie der Polymere kann verändert werden (Änderung der Partikelgrößenverteilung jedoch keine Änderung der Masse)
- Flotation (Beruht auf der hydrophoben Adhäsion von Kunststoffpartikeln an kleinen Luftblasen)
 - Schnelle und schonende Methode
 - Keine Nutzung von Chemikalien



Renner et al. (2019)
doi.org/10.1016/j.mex.2019.11.006

- Nutzung von 200 g des Referenzbodens 01-A und 20 mg Mulchfolie bestehend aus PE und PLA/PBAT
- **Probenvorbereitung**
 - Dichteseparation mit NaI ($1,8 \text{ g/cm}^3$) und Filtration
 - Fenton – Aufschluss und Filtration
 - Analyse des Überstands mittels TED-GC-MS
- Hohe Wiederfindungsraten
 - PLA/PBAT: 93% ✓
 - PE: 109%

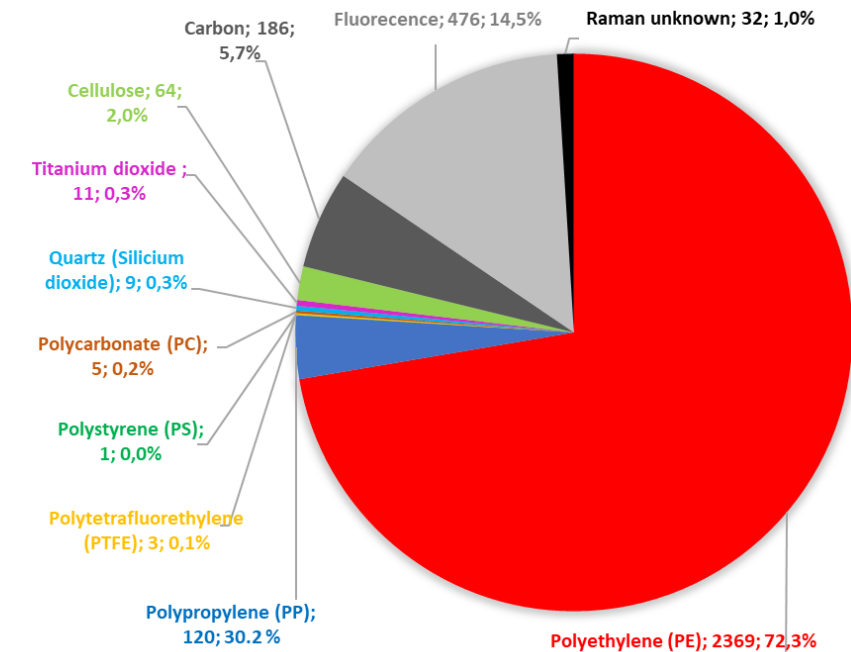


- **Analyse von Böden mit bekannter Bewirtschaftung**
 - Probenvorbereitung durch Dichteseparation und anschließendem Fenton – Aufschluss
 - Ermittelte Konzentrationen liegen in einem Bereich von 0 – 9 µg/g (PE,PLA/PBAT,PS)
 - Kein Zusammenhang zwischen der Bewirtschaftungsform und Polymerkonzentration zu erkennen

Analysierte Böden und deren Bewirtschaftungsform
Fläche mit biologisch abbaubarer Folie_A
Fläche mit biologisch abbaubarer Folie_A2
Fläche mit biologisch abbaubarer Folie_B
Fläche ohne Folie_A
Fläche ohne Folie_A2
Fläche ohne Folie_B
Fläche mit Folie (PE) / Erdbeeren_A
Fläche mit Folie (PE) / Erdbeeren_B
Fläche in der Nähe einer Autobahnraststätte_A
Fläche mit Folie (PE)/ Spargel_A
Fläche mit Folie (PE) / Spargel_B
Referenzboden A01

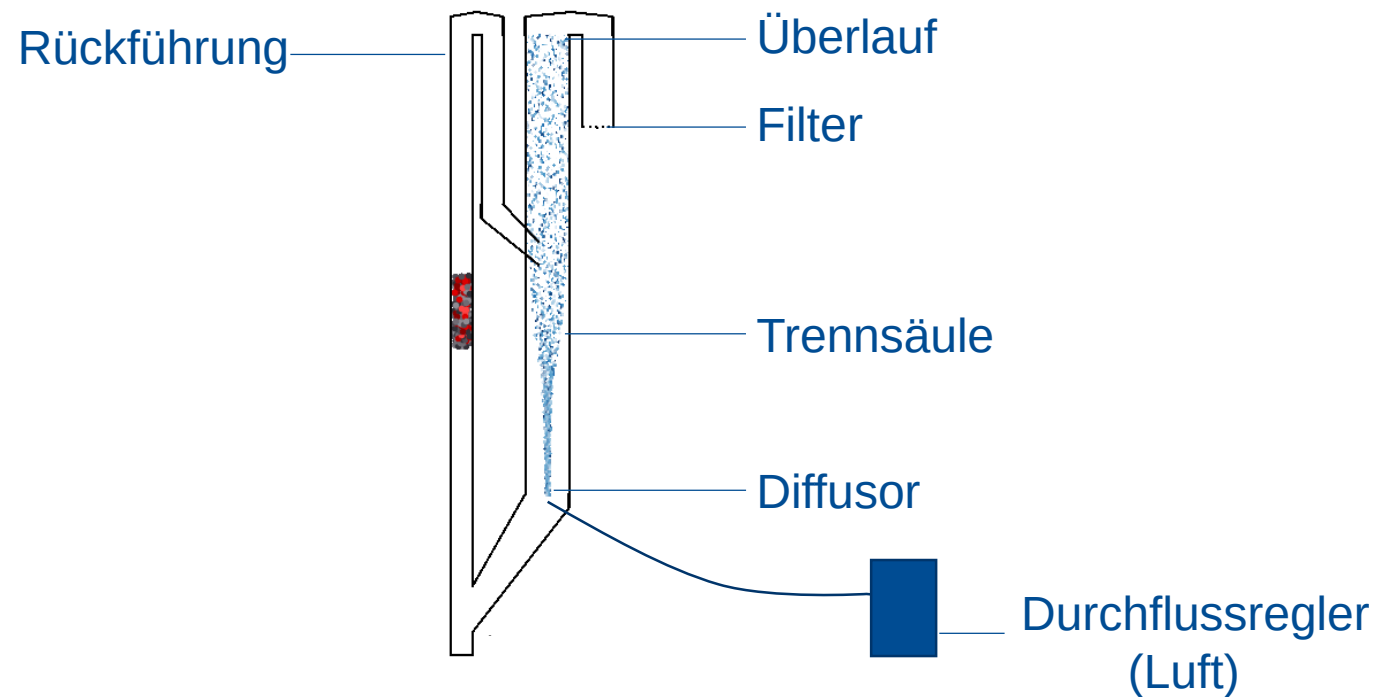
A = Probenahme März 2021, B = Probenahme Juni 2021, A2 = Probe versendet im Plastikbeutel

- **Nutzung von 30 g des Referenzbodens 01-A und 2 mg PE Standard (80 µm)**
- **Probenvorbereitung**
 - Dichteseparation mittels NaI (1,8 g/cm³)
 - Fenton – Aufschluss
 - Flotation
 - Analyse
- **Nachteile**
 - Zeitaufwändig
 - Nutzung von Chemikalien
 - Fenton – Aufschluss kann die Partikelmorphologie beeinflussen



Al-Azzawi et al. (2020)
doi.org/10.3390/w12092445

- **Nutzung der Flotationsapparatur von Renner et al. 2020**
 - Apparatur wurde für Sedimente entwickelt
 - Modifikationen für die Matrix Boden notwendig
- **Funktionsweise**



- **Parameter**
 - Volumenstrom durch den Diffusor
 - Regelbar durch den Durchflussregler
 - Volumenstrom von zugeführtem Wasser in die Rückführung
 - Gewährleistet ein stetiges Abfließen der Probe auf den Filter
 - Regelbar durch eine Schlauchpumpe
 - Masse des eingesetzten Polymers
 - Flotationszeit
 - Masse der Matrix (Boden)
 - Maschenweite und Durchmesser des Filters
 - Polymertyp und Partikelgröße
 - Luftblasengröße / Porosität des Diffusors
 - Turbulenz am Überlauf
 - Anzahl der Flotationsgänge

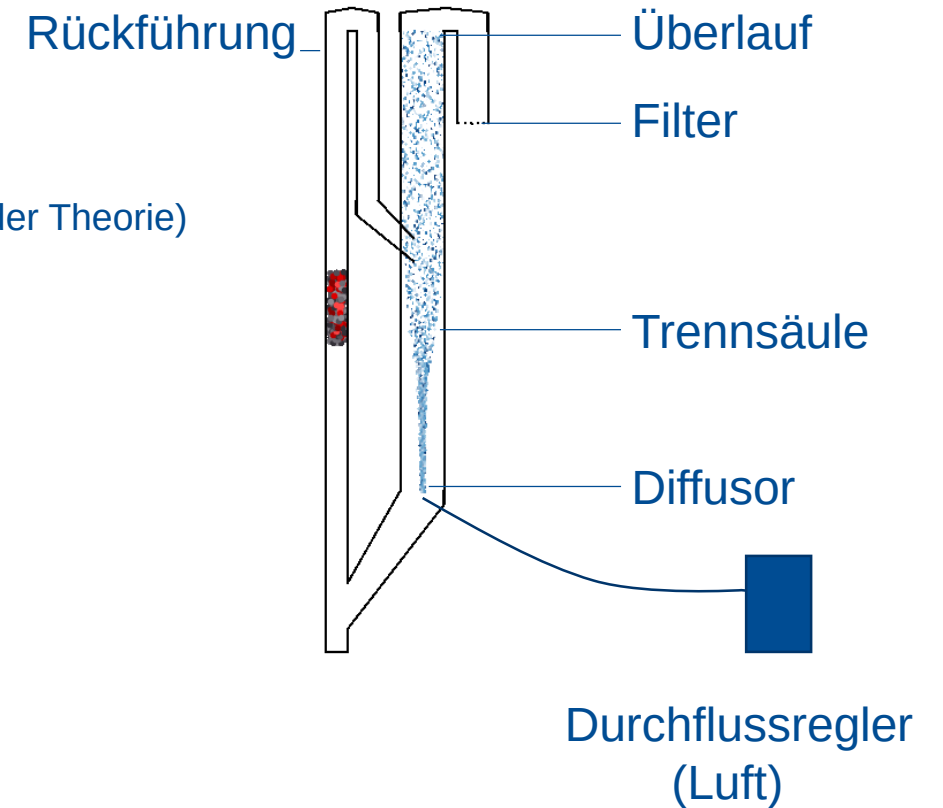
- **Optimierung der Parameter in Bezug auf die Wiederfindungsrate**

- Zunächst festgelegte Parameter:

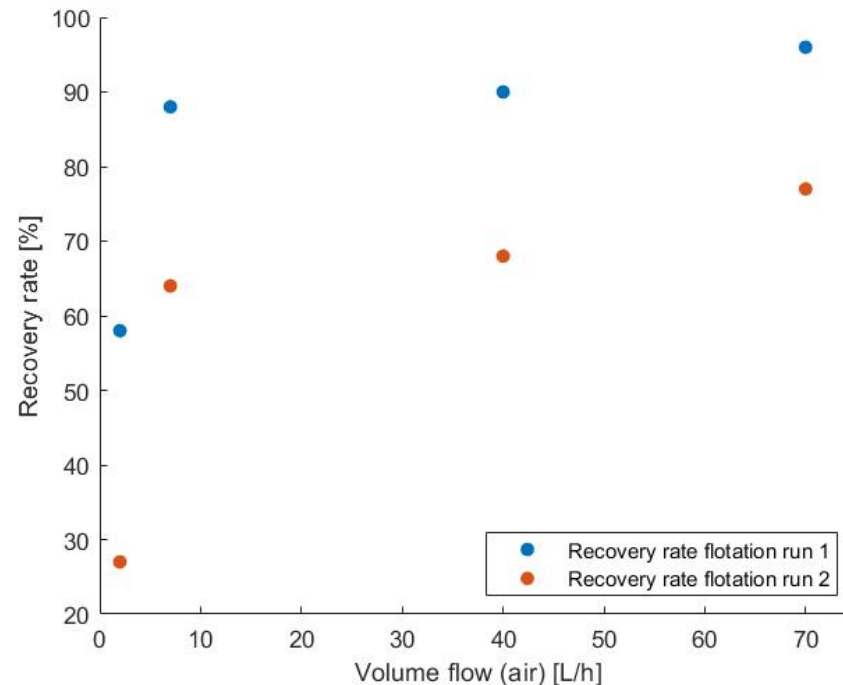
- Flotationszeit ; 30 Minuten
- Masse Polymer ; 20 mg
- Masse der Matrix ; 30 g (Referenzboden 01-A)
- Filter: 25 μm ; Durchmesser 47 mm
- Polymertyp SBR ; 100 μm ; 1,3-1,6 g/cm³
- Porosität des Diffusors / Porosität 2 (Luftblasen 40 – 100 μm in der Theorie)

- Zunächst variierte Parameter

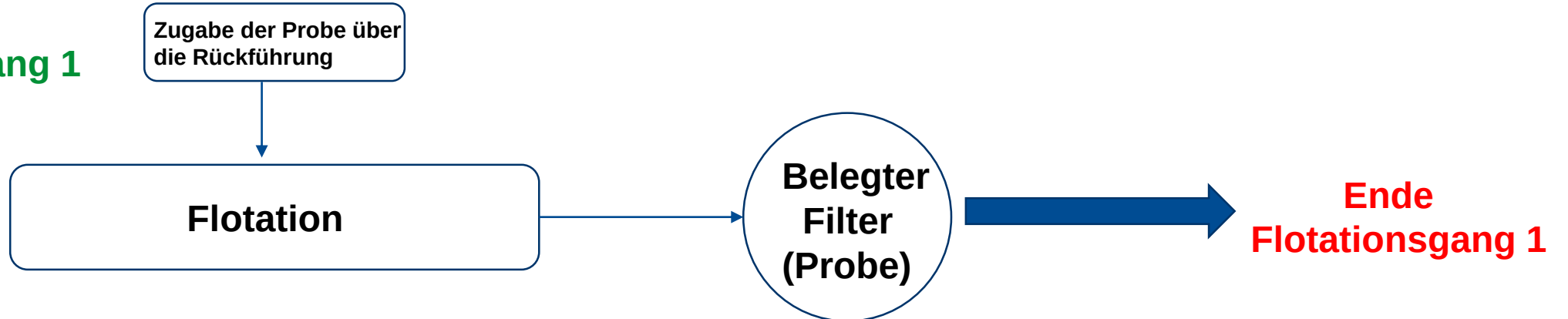
- Luft-Volumenstrom durch den Diffusor
- Wasser-Volumenstrom an der Rückführung (optisch)
- Anzahl der Flotationsgänge



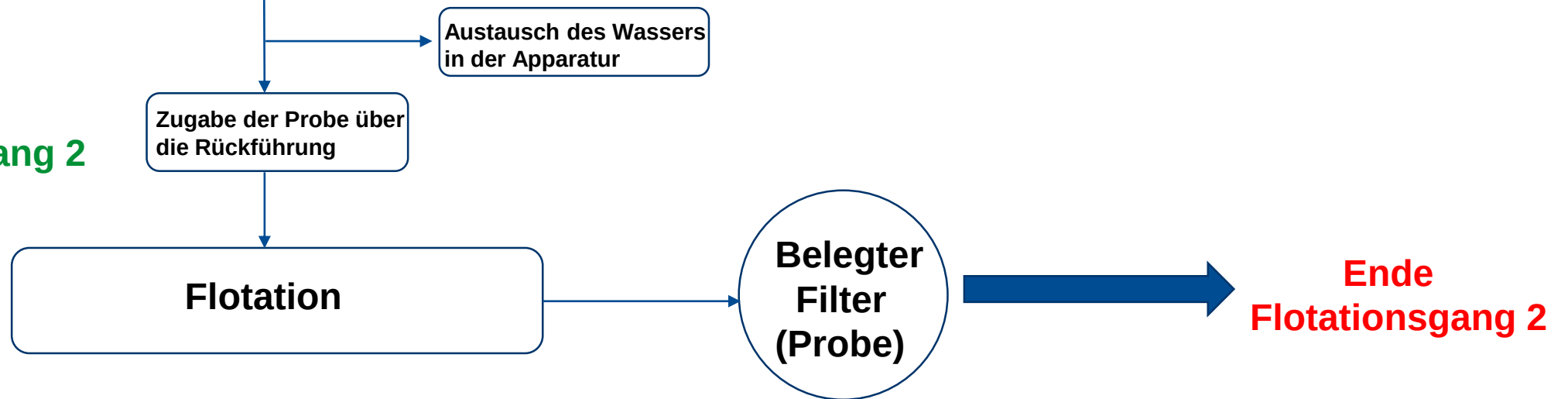
- **Variation des Luft-Volumenstroms von 2 – 70 L/h**
 - Verwendung des reinen Polymers (SBR; 20 mg; 100 μm ; 1,3-1,6 g/cm³)
 - WFR Flotationsgang 2 (orange) bezieht sich auf die Ausgangsmasse Masse an eingesetztem Polymer (20 mg)
 - Nach jetzigem Kenntnisstand 7 L/h gut geeignet
 - Turbulenzen am Überlauf am Geringsten mit hoher Wiederfindungsrate



Beginn Flotationsgang 1



Beginn Flotationsgang 2



- **Zwei Flotationsgänge notwendig**

Ergebnis Flotationsgang 1



Ergebnis Flotationsgang 2



- **Matrixreduktion**

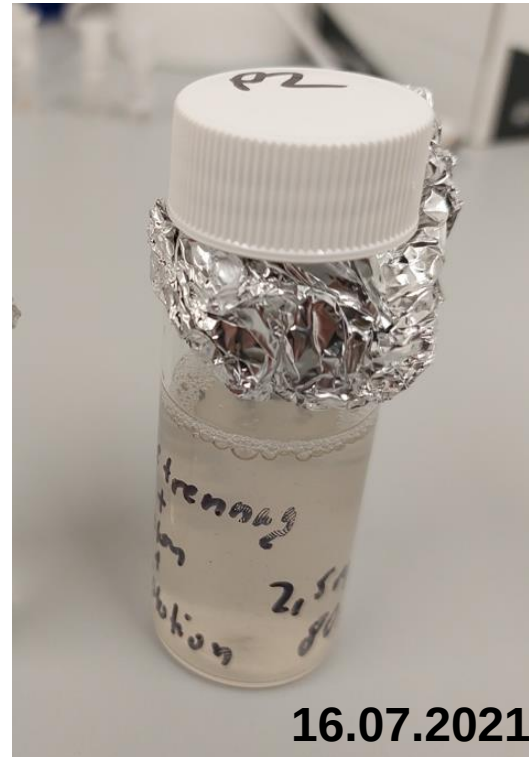
– Faktor 10000



Ramanmessungen mit zudotiertem Polymer
Polymertyp: PET (Dichte 1,38 g/cm³)

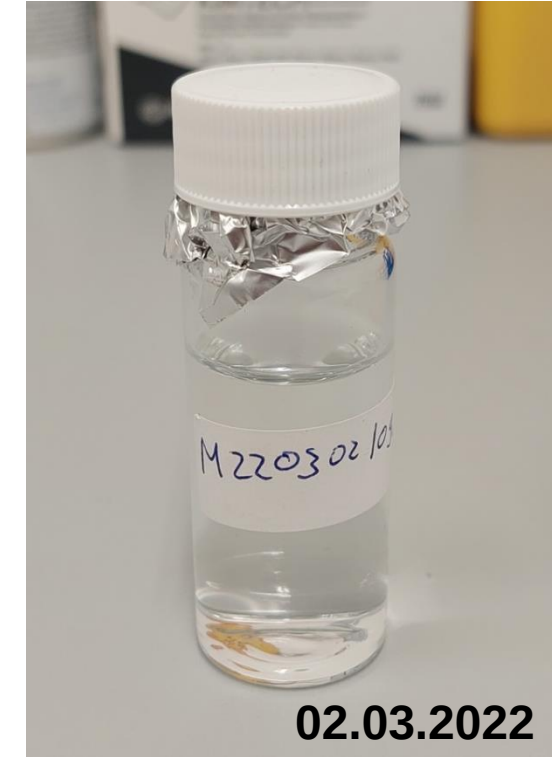
Probenvorbereitung: Dichteseparation, Flotation, Fenton - Aufschluss

Bodenmasse: 30 g
Dotiertes Polymer: PE 2,5 mg



Probenvorbereitung: Flotation

Bodenmasse: 30 g
Dotiertes Polymer: PET 3,0 mg

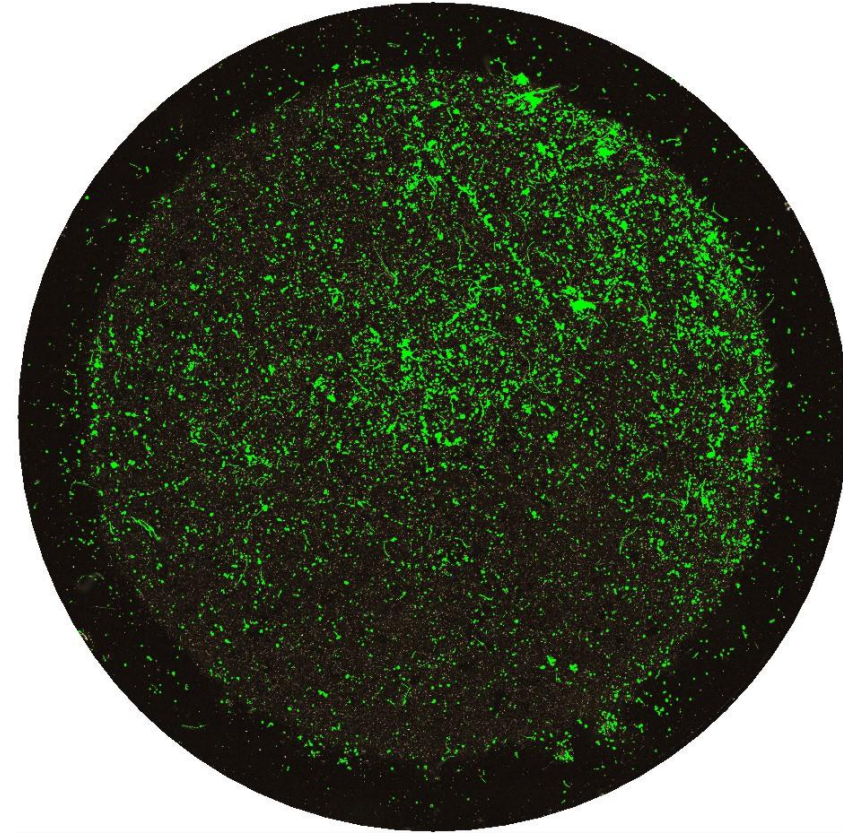




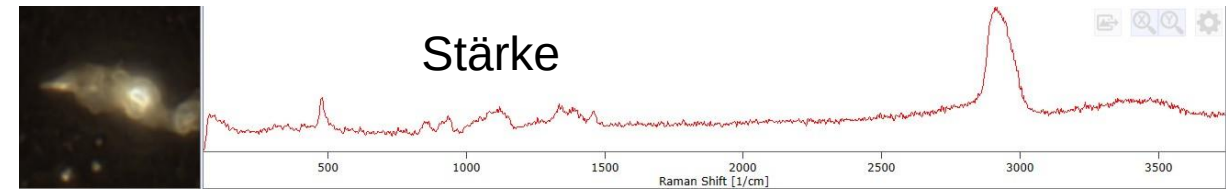
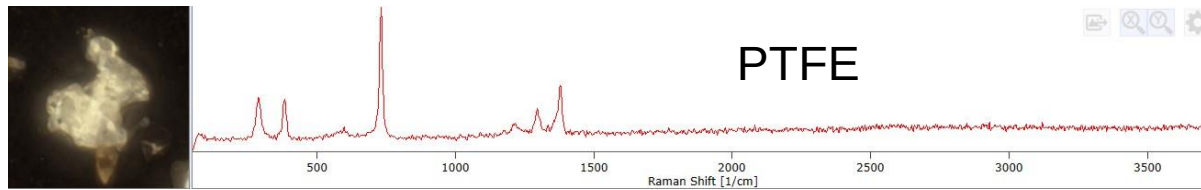
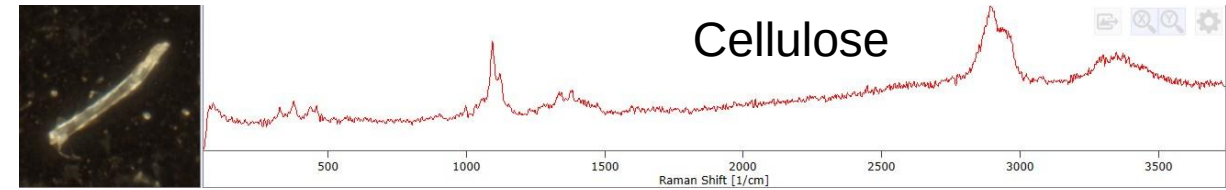
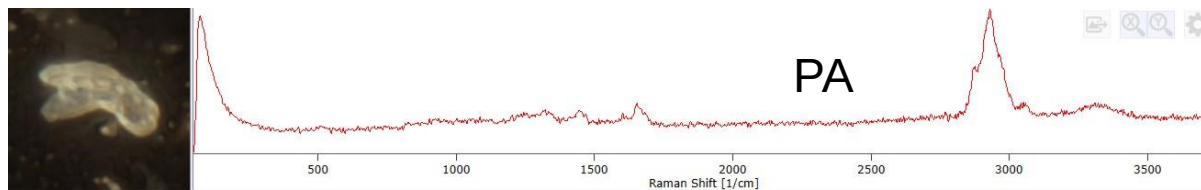
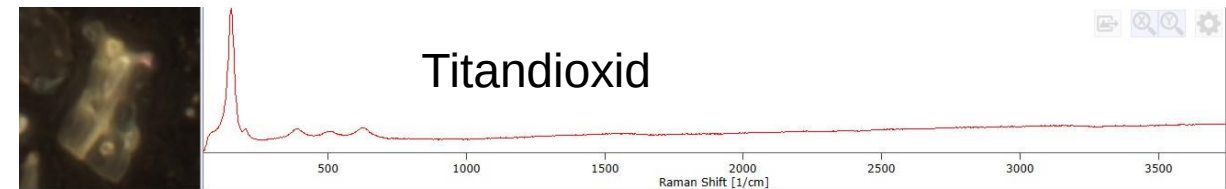
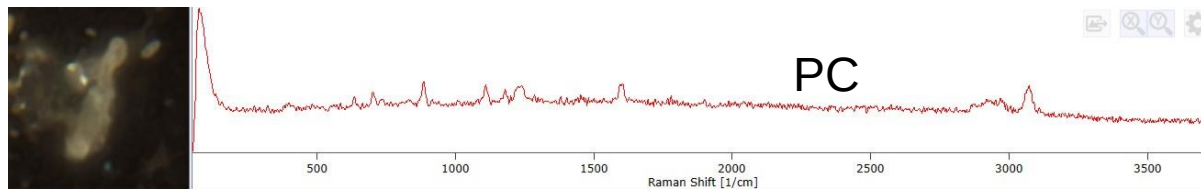
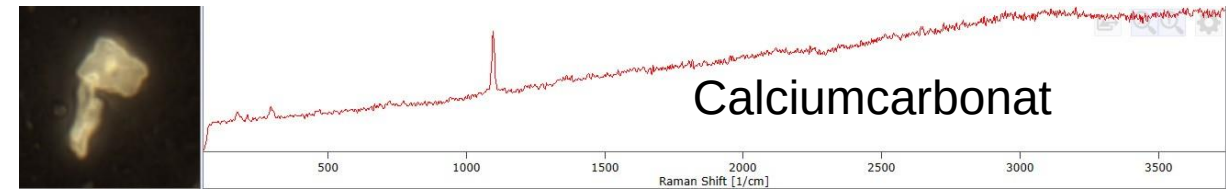
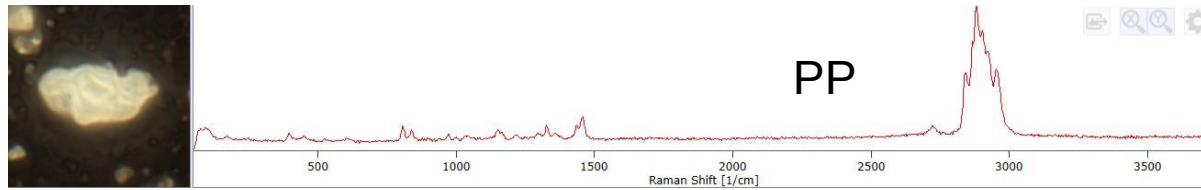
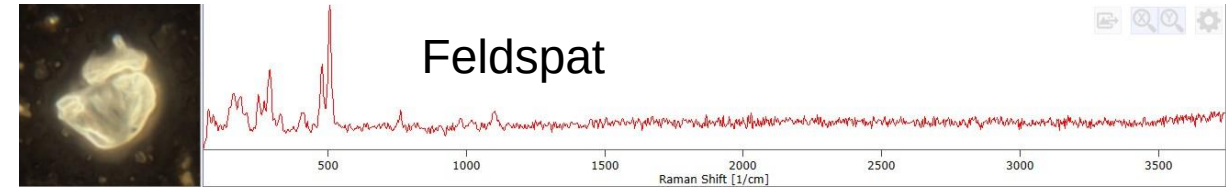
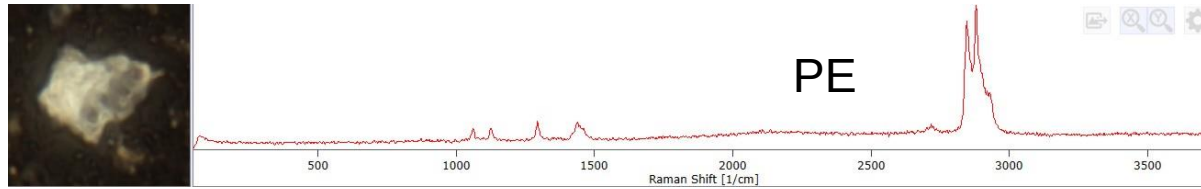
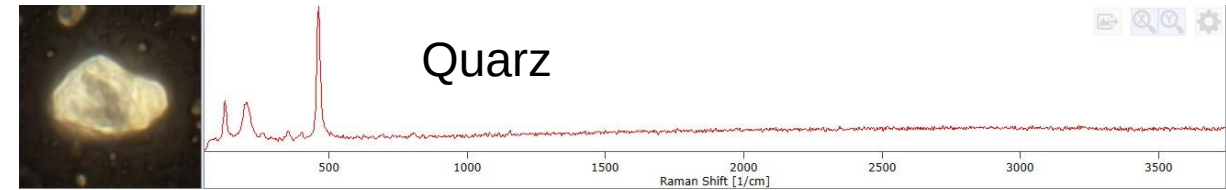
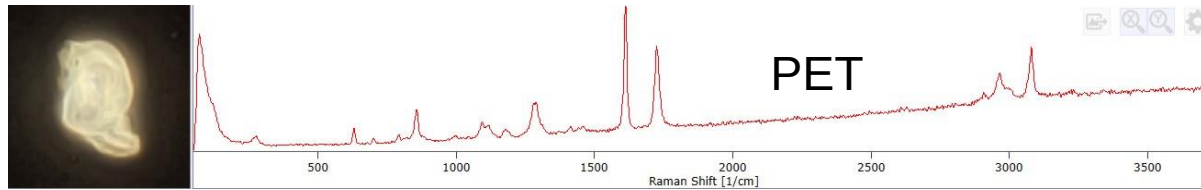
PET dotierte Probe nach Filtration
auf 25 mm Goldfilter, 115.739 Partikel



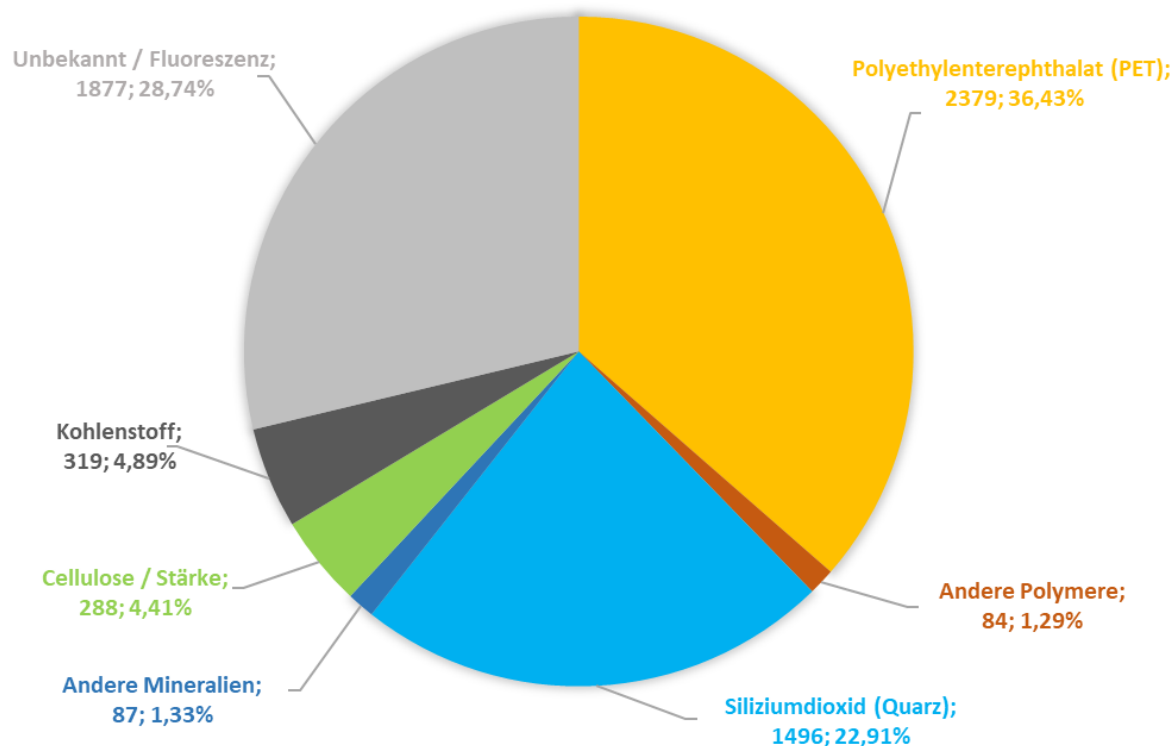
Maskierung aller Partikel $> 50 \mu\text{m}$
6.530 Partikel



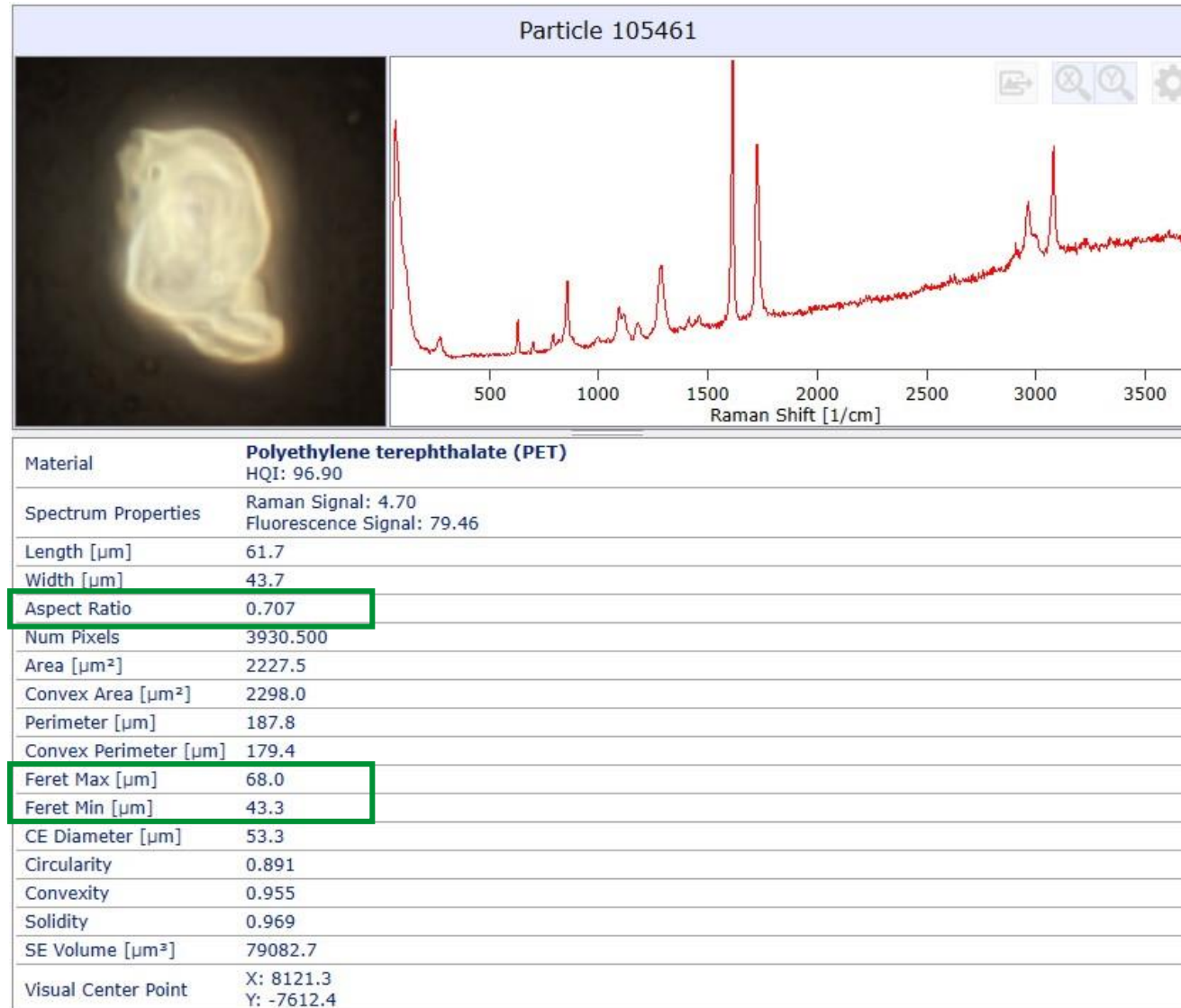
Raman-Mikroskopie maskierter Partikel



- Probe vom 02.03.2022
- Partikelzahl gesamt: 6.530 (Feret Max > 50 µm)
- Mittels Raman detektierbar: 4.653 (71,2 %)
- Polymeranteil: 2.463 (37,7 %)

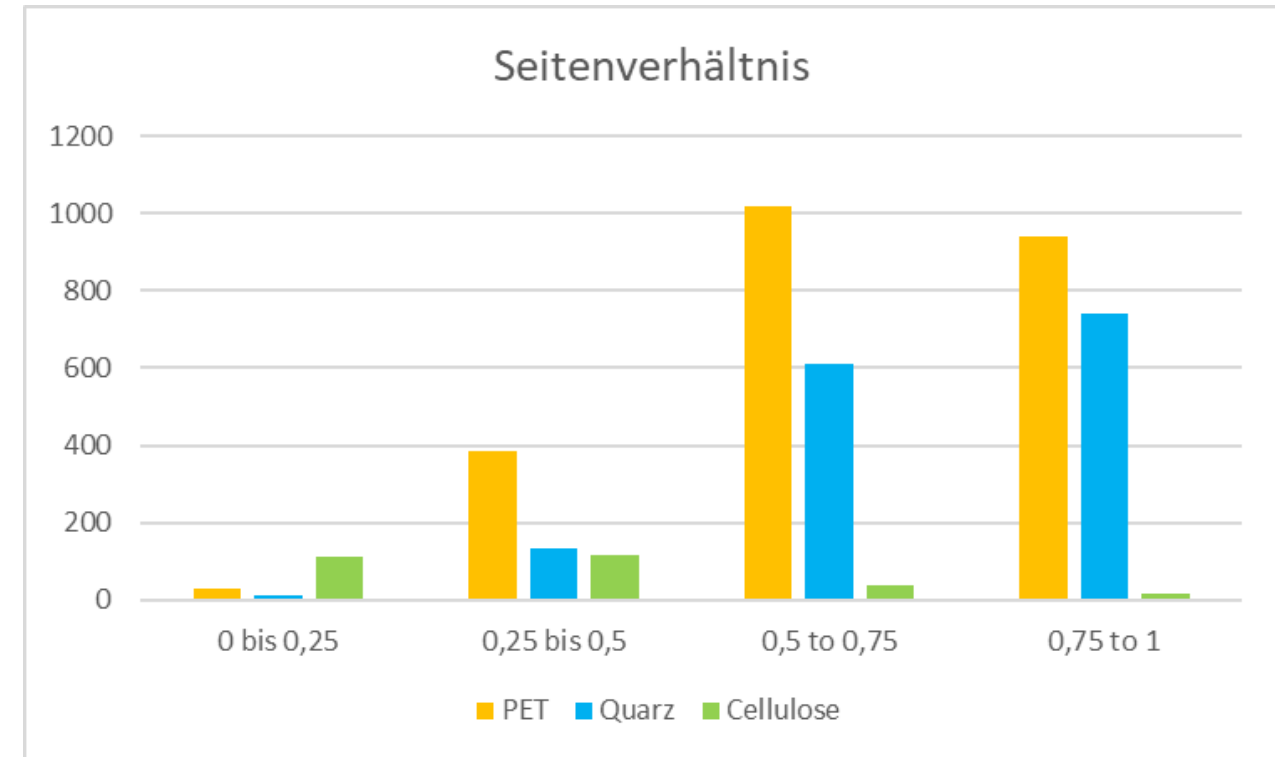
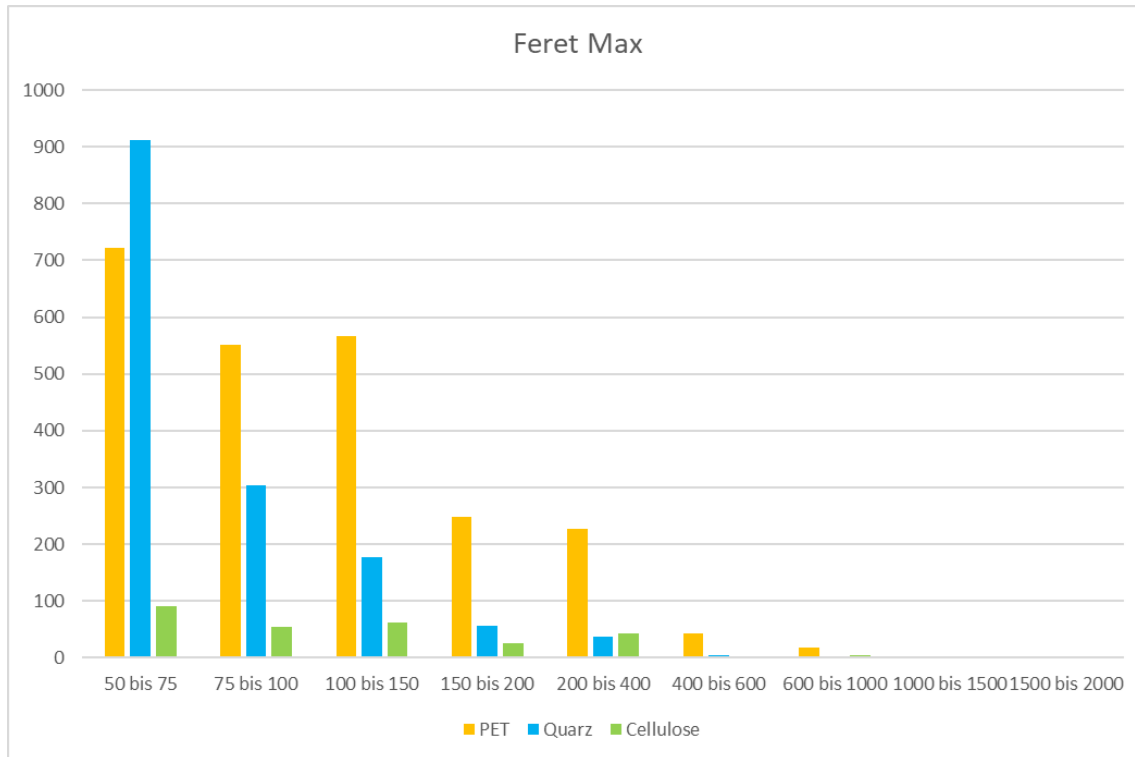


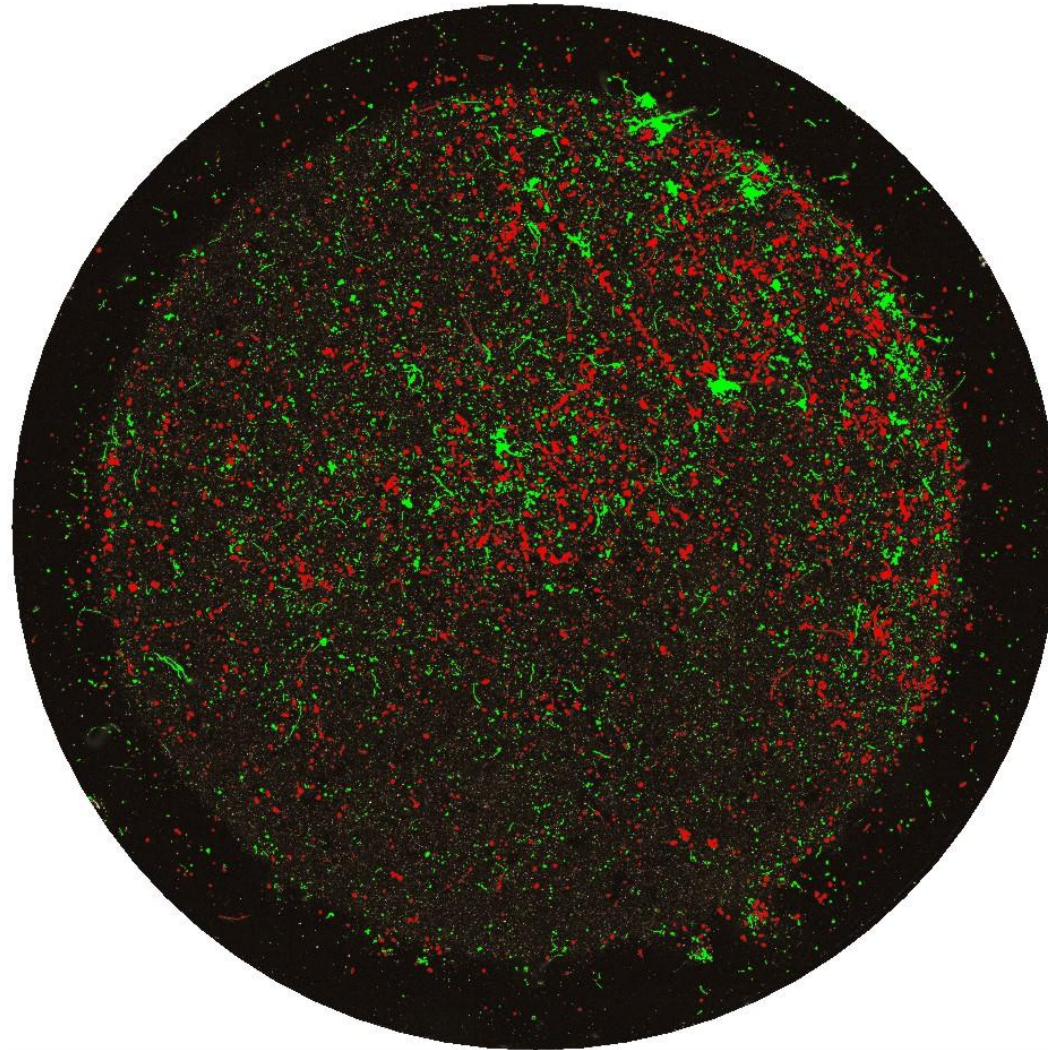
Material	Partikelzahl	Anteil / %
Polyethylenterephthalat (PET)	2379	36,43
Polyethylen (PE)	7	0,11
Polypropylen (PP)	4	0,06
Polycarbonat (PC)	4	0,06
Polyamid (PA)	58	0,89
Polystyrol (PS)	1	0,02
Polytetrafluorethylen (PTFE)	6	0,09
Polymerfaser gefärbt	4	0,06
Siliziumdioxid (Quarz)	1496	22,91
Albit (Feldspat)	58	0,89
Calciumcarbonat (Calcit)	2	0,03
Amphibole (Silikat)	3	0,05
Titandioxid (Anatas)	23	0,35
Titandioxid (Rutil)	1	0,02
Cellulose	281	4,30
Stärke	7	0,11
Kohlenstoff	319	4,89
Unbekannt / Fluoreszenz	1877	28,74
All	6530	100



Material	Partikelzahl	Feret Max								
		50 bis 75	75 bis 100	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 400	400 bis 600	600 bis 1000	1000 bis 1500	1500 bis 2000
Polyethylenterephthalat (PET)	2379	723	552	566	249	227	42	18	2	0
Polyethylen (PE)	7	4	1	0	0	1	1	0	0	0
Polypropylen (PP)	4	3	0	1	0	0	0	0	0	0
Polycarbonat (PC)	4	2	0	1	1	0	0	0	0	0
Polyamid (PA)	58	31	15	9	1	2	0	0	0	0
Polystyrol (PS)	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Polytetrafluorethylen (PTFE)	6	3	1	1	0	1	0	0	0	0
Polymerfaser gefärbt	4	2	0	1	1	0	0	0	0	0
Siliziumdioxid (Quarz)	1496	912	303	178	57	38	5	1	2	0
Albit (Feldspat)	58	35	12	6	4	0	0	1	0	0
Calciumcarbonat (Calcit)	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Amphibole (Silikat)	3	1	2	0	0	0	0	0	0	0
Titandioxid (Anatas)	23	17	4	1	0	1	0	0	0	0
Titandioxid (Rutil)	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Cellulose	281	90	54	62	26	42	2	4	1	0
Stärke	7	5	1	1	0	0	0	0	0	0
Kohlenstoff	319	204	59	34	9	8	3	2	0	0
Unbekannt / Fluoreszenz	1877	975	386	279	85	102	26	17	6	1
All	6530	3009	1392	1140	433	422	79	43	11	1

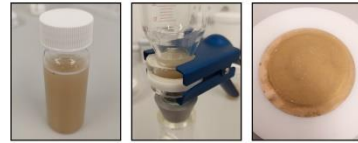
Seitenverhältnis (Feret Min / Feret Max)					
Material	Partikelzahl	0 bis 0,25	0,25 bis 0,5	0,5 to 0,75	0,75 to 1
Polyethylenterephthalat (PET)	2379	31	385	1019	941
Polyethylen (PE)	7	0	3	3	1
Polypropylen (PP)	4	0	3	1	0
Polycarbonat (PC)	4	1	2	1	0
Polyamid (PA)	58	4	29	20	5
Polystyrol (PS)	1	0	1	0	0
Polytetrafluorethylen (PTFE)	6	0	0	3	3
Polymerfaser gefärbt	4	3	1	0	0
Siliziumdioxid (Quarz)	1496	11	133	609	740
Albit (Feldspat)	58	2	11	22	23
Calciumcarbonat (Calcit)	2	1	0	1	0
Amphibole (Silikat)	3	0	1	0	2
Titandioxid (Anatas)	23	2	10	6	5
Titandioxid (Rutil)	1	0	0	1	0
Cellulose	281	110	115	38	18
Stärke	7	1	1	5	0
Kohlenstoff	319	38	122	102	57
Unbekannt / Fluoreszenz	1877	331	699	515	331
All	6530	535	1516	2346	2126



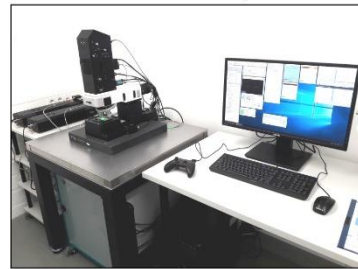


Workflow Raman-Analyse Mikroplastik

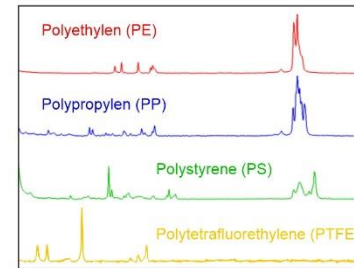
Probenvorbereitung



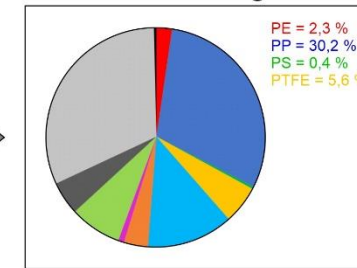
Raman-Mikroskop



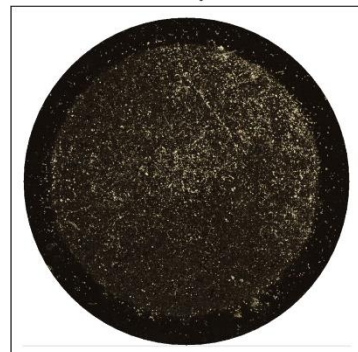
Materialidentifikation



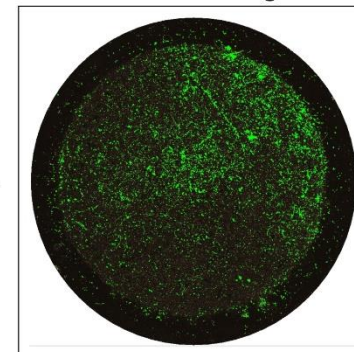
Materialverteilung



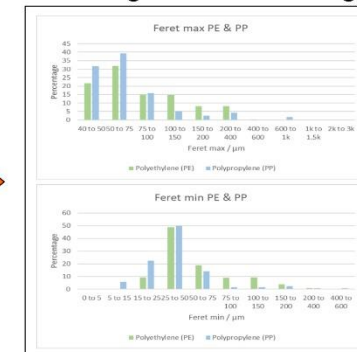
Lichtmikroskopie



Partikelmaskierung



Partikelgrößenverteilung



- **Raman-analytischer Workflow zur Charakterisierung von Mikroplastik in Böden konnte erfolgreich etabliert werden**
- **Etwa 70 % der untersuchten Partikel liefern Raman-Spektren**
- **Partikelzahl für Raman auf ca. 6.000 Partikel limitiert**
- **Methode zur Quantifizierung von Mikroplastik in Böden wurde etabliert**
- **Kein Zusammenhang der Polymerkonzentration und der Bewirtschaftungsform erkennbar (TED-GC-MS)**



forschen.
vernetzen.
anwenden.

FiSCHER
Raman Spectroscopic Services



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit

Mike Wenzel, Björn Fischer

IUTA – Institut für Energie und Umwelttechnik e.V.

Fischer GmbH - Raman Spectroscopic Services



	µg PE / g Boden	µg PLA/PBAT / g Soil
Fläche mit biologisch abbaubarer Folie_A	< LOQ	< LOQ
Fläche mit biologisch abbaubarer Folie_A2	4,4	0,3
Fläche mit biologisch abbaubarer Folie_B	5,2	0,5
Fläche ohne Folie_A	0,8	< LOQ
Fläche ohne Folie_A2	1,4	0,3
Fläche ohne Folie_B	n.n	0,5
Fläche mit Folie (PE) / Erdbeeren_A	n.n	< LOQ
Fläche mit Folie (PE) / Erdbeeren_B	0,5	2,2
Fläche in der Nähe einer Autobahnraststätte_A	n.n	< LOQ
Fläche mit Folie (PE)/ Spargel_A	n.n	< LOQ
Fläche mit Folie (PE) / Spargel_B	0,8	0,4
Referenzboden A01	8,2	0,4

A = Probenahme März 2021, B = Probenahme Juni 2021, A2 = Probe versendet im Plastikbeutel