



## TED-GC/MS: Schnelle Bestimmung von Mikroplastik-Massegehalten in verschiedenen Proben

Korinna Altmann<sup>1</sup> ([korinna.altmann@bam.de](mailto:korinna.altmann@bam.de)), Dominik Herper<sup>2</sup> ([dominik.herper@gkd.de](mailto:dominik.herper@gkd.de)), Markus Knefel<sup>2</sup> ([markus.knefel@gkd.de](mailto:markus.knefel@gkd.de)), Marius Bednarz<sup>3</sup> ([Marius.Bednarz@uba.de](mailto:Marius.Bednarz@uba.de)), Claus-Gerhard Bannick<sup>3</sup> ([claus-gerhard.bannick@uba.de](mailto:claus-gerhard.bannick@uba.de)), Ulrike Braun<sup>1</sup> ([ulrike.braun@bam.de](mailto:ulrike.braun@bam.de))

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Deutschland

<sup>2</sup> GKD - Gebr. Kufferath AG, Metallweberstrasse 46, 52353 Düren, Deutschland

<sup>3</sup> Umweltbundesamt, Corrensplatz 1, 14195 Berlin, Deutschland

### Abstract

Zur Ermittlung von Mikroplastik-Gehalten in verschiedenen Umweltmatrices ist ein schnelles Detektionsverfahren für die Routineanalytik notwendig. Ein solches Verfahren wird hier in Form der ThermoExtraktion/Desorption-GasChromatographie/MassenSpektroskopie (TED-GC/MS) vorgestellt. Neben grundlegenden verfahrensspezifischen Erläuterungen zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastik werden auch exemplarische Beispiele aus unterschiedlichen Umweltkompartimenten und Produkten dargestellt. Neu vorgestellt wird ein neues Verfahren zur Analytik von Flaschenwasser. Dazu wurde ein Messfiltertiegel entwickelt, der besonders für Proben mit geringen Gehalten an abfiltrierbaren Stoffen geeignet ist.

### 1. Einleitung

Mikroplastik (MP) Partikel sind Kunststoffpartikel, bzw. Partikel hauptsächlich basierend auf synthetischen Polymeren in der Größe von 1 bis 1.000 µm. Sie stammen zum größten Anteil aus fragmentierten Kunststoffprodukten, welche in der Umwelt durch chemische und physikalische Degradation oder durch mechanischen Verschleiß entstehen. MP wird inzwischen in fast allen Umweltkompartimenten beobachtet, das heißt, in sowohl marinen und als auch limnischen Gewässern, in Böden und subhydrischen Sedimenten, aber auch in der Luft, Biota, Lebensmitteln und Wasser in Kunststoffflaschen. Bislang werden mögliche Wirkungen, die von diesen Partikeln ausgehen, kontrovers diskutiert. Aus Gründen der Vorsorge sollten weitere Einträge in die Umwelt auf ein nur noch geringfügiges Maß reduziert werden. Unklar sind trotz einer Vielzahl von Forschungsprojekten auch immer noch die Haupteintragsquellen, der Transport der Partikel zwischen den Umweltmedien und der Verbleib der Partikel. Weitergehende Kenntnisse sind deshalb dringend notwendig, um effiziente und nachhaltige Vermeidungsstrategien abzuleiten und umzusetzen.

Bislang gibt es zahlreiche Studien, die aus Ergebnissen von wenigen, häufig nicht repräsentativen Stichproben die identifizierte Anzahl an MP Partikel auf die weltweite Dimension extrapolieren. Solche Extrapolationen sind aber aufgrund der wenigen real verfügbaren Daten nicht sehr valide und können nur unzureichend Auskunft über die tatsächliche Menge an MP in der Umwelt geben. Viele der heutzutage für die MP Analytik

angewandten Verfahren sind sehr zeitintensiv und benötigen zudem eine aufwendige Probenvorbereitung.

Daher haben wir uns in den letzten Jahren das Ziel gesetzt, eine schnelle Screening-Methode zu entwickeln, die in der Lage ist, MP Partikel medienübergreifend in Umweltproben zuverlässig zu identifizieren und Massengehalte über alle Größenfraktionen von 1 bis 1000 µm nachweisen zu können. Diese Methode heißt ThermoExtraktion/Desorption-Gas-Chromatographie/MassenSpektroskopie (TED-GC/MS) [1,2].

### 2. ThermoDesorption/Extraktion-GasChromatographie/ Massenspektrometrie

#### 2.1 Methodik

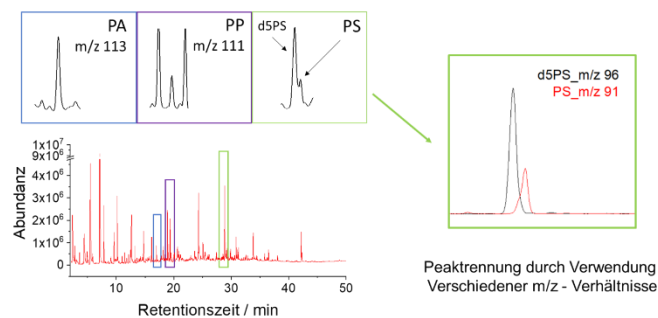
Die TED-GC/MS ist eine Kopplung zwischen einer Thermo-gravimetrischen Analyse und einem GC/MS-System. Dabei wird die Probe, bestehend aus Umweltmatrix und MP Partikeln, unter einer inerten N<sub>2</sub>-Atmosphäre von 25 auf 600 °C erhitzt. Die entstehenden Zersetzungsgase werden über einen Adsorber (Sorbstar aus Polydimethylsiloxan) geleitet und ein repräsentativer Anteil draus sorbiert. Der beladene Adsorber wird voll automatisch in die Thermoextraktionseinheit eines GC/MS Systems überführt, wo die am Sorbstar sorbierten Zersetzungsprodukte thermisch desorbiert, mit Hilfe eines Kaltaufgabesystems bei -100 °C kryo-fokussiert und anschließend mit der GC Säule getrennt und massenspektroskopisch detektiert werden. Typische Probeneinwaagen liegen bei 10 - 50 mg. Je nach Matrix können aber auch mehr als 100 mg eingewogen werden. Die Messzeit für den Routinebetrieb einer Probe liegt bei 2 h 30 min.

#### 2.2. Identifizierung

Die Identifizierung der MP Partikel erfolgt über den Nachweis spezifischer Zersetzungsprodukte der polymeren Partikel. Die aufgenommenen Chromatogramme werden im Routinebetrieb zunächst systematisch nach diesen polymerspezifischen Zersetzungsprodukten, auch Polymermarker genannt, gescreent. Dabei wird der Fokus auf die in der Industrie mengenmäßig am häufigsten genutzten Polymere gelegt: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid (PA), Acrylate und Styrol Butadien-Kautschuk (SBR), ein Bestandteil von Reifenmaterialien. In Abbildung 1 ist ein Chromatogramm als Messergebnis der TED-GC/MS gezeigt. Bei verschiedenen Retentionszeiten sind verschiedene Polymermarker sichtbar, hier für PA, PP und PS. Da Umwelt-

proben sehr unspezifische Zusammensetzungen besitzen, sind ihre jeweiligen TIC Chromatogramme (total ion content) sehr komplex und es kommt häufig zu Überlagerungen von Peaks. Daher werden bei der Auswertung verschiedene Massenspuren des betrachteten Polymermarkers ausgewertet. Nur wenn mindestens drei charakteristische Massenspuren des gefundenen Polymermarkers nachgewiesen werden, gilt das Polymer als in der Probe enthalten. Die spezifischen Marker für die verschiedenen Polymere und ihre Nachweisgrenzen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Zur Qualitätskontrolle der Messung wird jeder Probe ein interner Standard als relative Bezugsgröße zugegeben, welcher hier ein Polystyrol 5-fach deuteriert am Benzolring (d5PS) ist. Vorteilhaft ist, dass PS sich gut in Toluol lösen lässt und somit geringe Mengen gut zudosiert werden können. Das spezifische Zersetzungsprodukt dieses zugesetzten Standards hat ein m/z Verhältnis von 96, was sich gut von dem spezifischen Zersetzungsprodukt von PS mit m/z von 91 unterscheiden lässt.



**Abb.1:** Exemplarisches Chromatogramm der TED-GC/MS Messung mit verschiedenen Polymermarkern (links) und Polystyrol-Peak mit verschiedenen m/z – Verhältnissen (rechts)

**Tabelle 1:** Spezifische Polymermarker und ihre Nachweisgrenzen

Polymer	Polymermarker	Massenspuren m/z	LOD / µg
Polyethylen	1,14-Pentadecadien	55 oder 81	2,2
Polypropylen	2,4,6,8-Tetramethylundec-10-en	111	0,14
Polystyrol	2,4-Diphenyl-1-buten	91 oder 208	0,08
Polyethylen-terephthalat	Ethylbenzoat	150	0,24
Styrol-Butadien-Kautschuk	Cyclohexenylbenzen	104	0,06
Polyamid 6	Caprolactam	113	0,24
Acrylate	Methylmethacrylat	69	0,12

### 2.3. Quantifizierung

Das Ziel der TED-GC/MS Messungen ist es, Massengehalte der Polymere in einer Probe zu ermitteln. Dafür werden die jeweiligen Peakflächen der identifizierten Polymermarker inte-

griert und können über verschiedene Kalibrierungsverfahren einen Massengehalt zugeordnet werden.

Für die Kalibrierung stehen verschiedenen Verfahren der Chromatographie zur Verfügung. Beim Standardadditionsverfahren wird der Probe in einer zweiten Messung eine definierte Menge an Polymer zugesetzt und aus der Signaldifferenz beider Messungen der Polymergehalt bestimmt. Bei der externen Kalibrierung wird eine repräsentative MP freie Matrix mit verschiedenen MP Gehalten ausgestattet und diese Kalibrierungsreihe zur Bestimmung des Polymergehaltes in der vorliegenden Probe genutzt. Letztlich kann durch die Verwendung von Responsefaktoren, das heißt, die Messung einer definierten Menge des reinen Polymers der Massengehalt in der Probe bestimmt werden.

Tabelle 2 präsentiert einen Vergleich aller drei genannten Methoden am Beispiel des PE und PS Signals einer exemplarischen Umweltprobe.

**Tabelle 2:** Vergleich bestimmter Massengehalte von Standardaddition, externer Kalibrierung und Ein-Punkt-Kalibrierung am Beispiel einer Klärwerksprobe

Polymer-sorte	Standard-addition	Externe Kalibrierung	Response-faktoren
	Massengehalt in µg/mg	Massengehalt in µg/mg	Massengehalt in µg/mg
PE	3,11	2,40	3,32
PS	1,36	0,50	0,14

Sowohl bei der Standardaddition als auch bei der externen Kalibrierung wird der Matrixeffekt der Probe berücksichtigt, was zu genaueren Ergebnissen führt. Allerdings sind beide Verfahren zeitaufwendig, da bei der Standardaddition jede einzelne Probe mehrfach gemessen wird und bei der externen Kalibrierung eine systematische Kalibrierungsreihe an einer angepassten Matrix vorliegen muss. Die Kalibrierung mittels Responsefaktoren berücksichtigt zwar nicht den Matrixeffekt, benötigt jedoch nur ein Minimum an Messungen. In Tabelle 2 wird gezeigt, dass die Verwendung von Responsefaktoren für PE zu einer leichten Überschätzung der Gehalte führt, bei PS gibt es einen Unterbefund. Insgesamt stellt die Quantifizierung der MP Gehalte durch Anwendung der Responsefaktoren jedoch einen guten Kompromiss zwischen Ergebnis und Anzahl der Messungen dar.

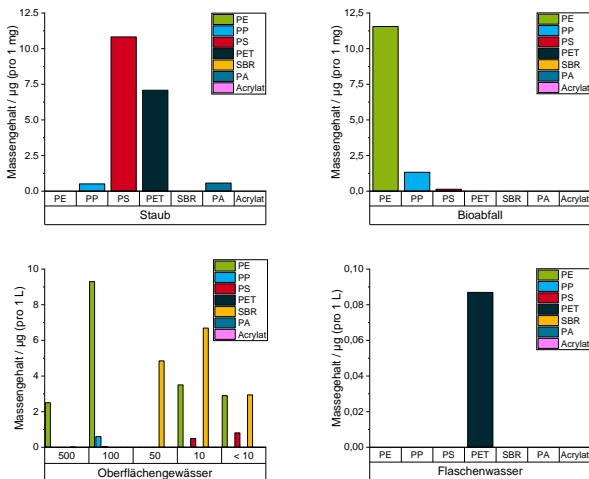
### 3. Messung von Umweltproben

Mit der TED-GC/MS können verschiedene Proben ohne zusätzliche Aufbereitung gemessen werden. Abbildung 2 zeigt Beispiele von exemplarischen Einzelproben, die aus dem Oberflächenwasser mittels fraktionierter Filtration [3], Fertigungskomposten [2] und Hausstaub durch direkte Einwaagen der Umweltproben gewonnen wurden. Zusätzlich ist das Ergebnis der Analyse eines Trinkwassers, abgefüllt in PET Flaschen, mittels eines neuen Filterverfahrenes dargestellt.

Alle Proben wurden nach den am häufigsten eingesetzten Polymeren gescreent (Tabelle 1) und mittels Responsefaktoren quantifiziert. Ein Polymeranteil von 19 µg/mg findet sich im Hausstaub und von 13 µg/mg im Fertigkompost, wobei in beiden Proben unterschiedliche Polymere gefunden wurden. Während im Hausstaub fasertypische Polymere dominieren (PET, PA, PP), ist im Fertigkompost hauptsächlich PE und PP zu identifizieren, typische Polymere in den Werkstoffen von Leichtverpackungen.



**Abb. 3:** Foto der Messfiltertiegel für die TED-GC/MS (Foto@GKD)



**Abb. 2:** Exemplarische Beispiele von MP Massengehalten in Hausstaub und Fertigkompost (µg/mg), sowie für Oberflächengewässer und ein Flaschenwasser (µg/L). Die Zahlenangaben unter den Wertebalken der Oberflächengewässeranalyse geben die jeweilige Partikelfraktion [µm] an.

Für die Proben des Oberflächengewässers wurden 1- 2 m<sup>3</sup> Wasser fraktioniert filtriert. Nur so kann bei dem bestehenden abfiltrierbaren Feststoffgehalt eine Filtration ohne Ausbildung eines Filterkuchens gewährleistet werden. Es wurden überwiegend PE und SBR sowie geringe Mengen an PP und PS gefunden. Auffällig ist, dass SBR, als Reifenkomponente, nur in den Fraktionen < 100 µm zu identifizieren ist. Insgesamt wurden in der Probe des Oberflächengewässers ca. 20 µg/L Polymer bestimmt.

Herausfordernd waren bisher Proben, bei denen die MP Gehalte sehr gering sind, z.B. in Flaschen- oder Leitungswasser. Daher wurde für die TED-GC/MS im Rahmen des Projektes RUSEKU ein spezieller Minifiltertiegel entwickelt. Dieser Messfiltertiegel ist in Abbildung 3 dargestellt. Er enthält ein Filtergewebe mit einer Porengröße von 5 µm. Über diese Tiegel kann direkt das Flaschen- oder Leitungswasser mit einer labortypischen Vakuumfiltrationsapparatur gefiltert und der Tiegel anschließend direkt - nach Trocknung in der TED-GC/MS - analysiert werden. Diese Filtration ist nicht nur verlustfrei, sondern auch sehr kontaminationsarm. Mit dem Filtrieren von weniger als 10 L Flaschenwasser über die Messtiegel kann eine Messung mittels TED-GC/MS durchgeführt werden. Ein Gehalt von 0,087 µg/L PET wurde bestimmt.

## Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurde die TED-GC/MS als analytisches Verfahren für die Bestimmung von MP Massengehalten in Umweltproben präsentiert. Dabei werden polymerspezifische Zersetzungsprodukte als Hauptbestandteil der MP Partikel für die Identifizierung nachgewiesen und der MP Gehalt mittels verschiedener Kalibrierungsmethoden quantifiziert.

Die TED-GC/MS kann für Proben aller Kompartimente aber auch für Proben von Produkten, wie z. B. Kompost, angewendet werden. Durch die Neuentwicklung eines Messfiltertiegels können auch Messungen an flüssigen Proben mit sehr geringen Partikelgehalten, wie z. B. Flaschenwasser, beprobt werden.

Die TED-GC/MS ist somit ein schnelles und medienübergreifendes Analysenverfahren für die Bestimmung von Mikroplastik.

## Referenzen

- Dümichen E., (2019), Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products, *J. Chrom. A.*, 1592, 133-142
- Eisentraut P., Dümichen E., Ruhl A. S., Jekel M., Albrecht M., Gehde M., Braun U., (2018), Two birds with one stone - fast and simultaneous analysis of microplastics: Microplastic derived from thermoplastics and tire wear, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 5, 608-613
- Bannick C.G., Szewzyk R., Ricking M., Schniegler S., Obermaier N., Barthel A.K., Altmann K., Eisentraut P., Braun U., (2019), Development and testing of a fractionated filtration for sampling of microplastics in water, *Water Research*, 149, 650-658
- BMBF Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“ <https://bmbf-plastik.de/de/publikation/diskussionspapier-mikroplastik-analytik> 14.05.2020

## Korrespondenzadresse

Dr. Korinna Altmann  
 Unter den Eichen 87  
 12205 Berlin  
 Tel: 030 8104 4305  
 E-Mail: [korinna.altmann@bam.de](mailto:korinna.altmann@bam.de)