

„Kleine Dinger“ heißgemacht

Effiziente Mikroplastik-Analytik mit „Mülheim Water Award“ ausgezeichnet

Die Vermüllung der Weltmeere und Binnengewässer wird uns noch lange Zeit beschäftigen. Ein Problem stellen vor allem winzige Kunststoffrückstände dar. Die Belastung der Gewässer mit Mikroplastik in den Griff zu kriegen, verlangt nach effizienten Lösungen. Wichtig ist zu erfahren, woher das Mikroplastik stammt und auf welchen Wegen es in die Gewässer eingetragen wird. Dazu braucht es Analyseverfahren und -methoden, die eine Untersuchung großer Probenzahlen in kurzer Zeit mit hinreichender analytischer Tiefe erlauben. Als vielversprechend erweist sich die GC/MS-gekoppelte automatisierte Thermogravimetrische Analyse. GERSTEL Aktuell sprach mit Dr. Ulrike Braun von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) über das mit dem „Mülheim Water Award 2018“ ausgezeichnete Analyseverfahren.



Foto: Guido Deufhing

Für das Poster „Wasseranalytik oberhalb des Siedepunktes“ wurde Daniel Dittmann aus dem Team von Dr. Braun als Erstautor mit dem MWAS 2018-Poster-Award (3. Preis) ausgezeichnet. Herzlichen Glückwunsch.

GERSTEL Aktuell: Aus 28 internationalen Bewerbern hat die aus unabhängigen Experten zusammengesetzte Jury zwei Bewerber mit dem „Mülheim Water Award 2018“ ausgezeichnet. Sie und Ihr Team von der BAM gehören zu den glücklichen Gewinnern. Waren Sie überrascht?

Dr. Ulrike Braun: Es war ein zweistufiges Auswahlverfahren. Nachdem wir die erste Stufe erfolgreich erklommen hatten, wuchs die Chance natürlich, den Preis zu bekommen. Aber, um Ihre Frage zu beantworten, ja, wir waren schon ein wenig überrascht, aber vor allem haben wir uns gefreut. Ich freue mich ganz besonders, dass damit auch die Arbeit meiner Mitarbeiter gewürdigt wird: Das sind mein ehemaliger Mitarbeiter Dr. Erik Dümichen, er hatte das Verfahren entwickelt, sowie Paul Eisentraut, der mittlerweile Hunderte Messungen gemacht hat, Dr. Korinna Altmann, die immer den Überblick über alle Messungen behält, und Caroline Goedecke, unsere ständige Qualitätskontrolle!

GERSTEL Aktuell: Die Auszeichnung haben Sie erhalten für ein Verfahren zur Bestimmung von Mikroplastikpartikeln in der Umwelt. Das Thema „Mikroplastik“ ist bereits seit einigen Jahren medial sehr präsent. Den-

ken Sie, dieser Sachverhalt hat die Jury beeinflusst?

Dr. Ulrike Braun: Jede akademische Arbeit lebt von der öffentlichen Wahrnehmung, zumindest in der anwendungsbezogenen Forschung. Grundsätzlich ist unser Umgang mit Kunststoffen denkwürdig und speziell Mikroplastik im Wasser ist aufgrund seiner Tragweite besonders relevant. [Siehe dazu GERSTEL Aktuell 50 (2015) 6-12, www.gerstel.de/pdf/S00135-850-01_GERSTEL_Aktuell_50_de.pdf]

GERSTEL Aktuell: Welche Rolle spielt die Analytik in Bezug auf Mikroplastik?

Dr. Ulrike Braun: Wir brauchen ein Analyseverfahren, mit dem sich die Belastung der verschiedenen Ökosysteme mit Mikroplastik effizient bestimmen und überwachen lässt. Erst wenn wir sehr genau und zuverlässig wissen, woher, wie und auf welchen Wegen Mikroplastik in die Umwelt eingetragen wird, können wir langfristig geeignete Maßnahmen ergreifen und erfolgreich gestalten.

GERSTEL Aktuell: Die Jury des „Mülheim Water Award“ bringt mit der Entscheidung, Sie und Ihr Team auszuzeichnen, die Überzeugung zum Ausdruck, dass die von Ihnen entwickelte GC/MS-gekoppelte automatisierte Thermogravimetrische Analyse (TGA) wegweisend sein könnte. Würden Sie uns bitte das Verfahren in wenigen Worten beschreiben?

Dr. Ulrike Braun: Die TGA ist ein gängiges Verfahren zur Bestimmung von Kunststoffen: Unter Einfluss hoher Temperaturen wird das zu untersuchende Material zersetzt. Die Zersetzungsprodukte lassen sich anschließend näher untersuchen und charakterisieren. Wir machen das mittels GC/MS; und anhand des resultierenden Signalbilds, sprich des Chromatogramms, sind wir in der Lage, Rückschlüsse auf das untersuchte Polymermaterial zu ziehen. Zu Anfang haben wir die Zersetzungsprodukte in einem Zwischenschritt vor der GC/MS-Analyse offline auf einem GERSTEL-Twister angereichert und dann manuell der Thermodesorptions-GC/MS-Analyse zugeführt. GERSTEL hat dann in unserem Auftrag ein Modul konstruiert und gebaut, mit dem es gelingt, die TGA unmittelbar mit der GC/MS-Analytik zu koppeln und vollständig zu automatisieren. Das war für uns ein wichtiger Schritt, um die Untersuchung einer großen Probenzahl möglich zu machen und eine maximale Produktivität zu erreichen, was für effiziente und aussagekräftige Aufklärungsarbeit sehr wichtig ist. Das

neue Verfahren nennen wir nun Thermoextraktion/desorption-Gaschromatographie-Massenspektroskopie, abgekürzt TED-GC-MS. [Siehe: GERSTEL Aktuell 51 (2016) 9-11, www.gerstel.de/de/GA51_Polymeranalytik.htm.]

GERSTEL Aktuell: Welche Polymere finden Sie bei der Analyse realer Proben am häufigsten?

Dr. Ulrike Braun: Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), das sind die Massenkunststoffe, die vorwiegend zur Herstellung von Verpackungen verarbeitet werden. Auch Polystyrol (PS) findet sich nicht selten.

GERSTEL Aktuell: Lassen sich die Hauptverursacher von Mikroplastik identifizieren?

Dr. Ulrike Braun: Nein, dazu haben wir bisher zu wenig valide Messungen und Erkenntnisse an realen Umweltproben. Aktuelle Schätzungen des UBAs gehen davon aus, dass die überwiegende Menge an Mikroplastik vor allem durch den unsachgemäßen Umgang mit Kunststoffen, insbesondere nach ihrem Gebrauch, entsteht. Die Menge an Mikropartikeln aus Reifenabrieb kann zwar über den Reifenkonsum abgeschätzt werden, bisher existieren dazu aber keine Messdaten, da diese Reifenabriebpartikel nur schwer analytisch zu erfassen sind. Erste Messungen mit der TED-GC/MS zeigen jedoch vielversprechende Daten.

GERSTEL Aktuell: Worin sehen Sie den Mehrwert der TED-GC/MS bei der Mikroplastikanalyse gegenüber den herkömmlicherweise in diesem Applikationsbereich sehr häufig angewandten spektroskopischen Verfahren?

Dr. Ulrike Braun: Das Maß der Geschwindigkeit, mit der ich eine Analyse durchführe, geht leider oft umgekehrt proportional zulasten deren analytischer Tiefe. Die Raman-Mikroskopie gibt dezidiert Auskunft über Form und Größe eines Partikels und auch darüber, ob dessen Oberfläche oxidiert ist. Mit der Mikroskopie kann man auch die Größe und Form der Partikel bestimmen. Das ist vorteilhaft, da keine Fluoreszenz wie bei der Raman-Spektroskopie die Messung stört. Spektroskopische Verfahren bieten eine große Fülle an Informationen pro Probe, sind aber meist sehr arbeits- und zeitintensiv insbesondere in puncto Probenvorbereitung; sie erlauben auch keinen hohen Probendurchsatz. Mit der automatisierten TED-GC/MS hingegen generieren wir sicher und effizient in kurzer Zeit ein hinreichendes Informationsspektrum, und zwar nicht nur in Bezug auf eine Probe, sondern eine große Anzahl von Proben.

GERSTEL Aktuell: Welche Art von Daten erhalten Sie mit der TED-GC/MS?

Dr. Ulrike Braun: Ich erfahre innerhalb kürzester Zeit, um welchen Kunststoff es sich handelt. Da die Proben in der Regel zuvor fraktioniert filtriert wurden, erhalte ich auch die Information über Massengehalte einzelner Größenklassen. Und auch, ob deren Auftreten ein singuläres Ereignis beziehungsweise ein Ausreißer einer einzelnen Messung ist oder ein mengenmäßig relevantes Phänomen von wiederkehrender Natur. In der Gesamtbetrachtung macht es bei Mikroplastik einen gravierenden Unterschied, ob ich eine einzelne Stichprobe aus dem Klärwerk oder aus einem anderen System analysiere oder 20 und mehr Proben analysiere. Mit anderen Worten: Unsere TED-GC/MS ermöglicht eben die Analyse hoher Probenzahlen und erlaubt uns, ein Gesamtbild der Situation im Zeitverlauf zu erstellen, Ursachenforschung zu betreiben und konkrete, zielführende Handlungsschritte aus dem Mikroplastik-Eintrag abzuleiten.

Zur Person

Frau **Dr. Ulrike Braun** hat in Frankfurt am Main Chemie studiert und an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin promoviert. Sie beschäftigt sich seit nahezu 18 Jahren mit der thermischen Analyse von Polymeren. Schwerpunkt ihrer Forschung ist die Untersuchung von Degradationsmechanismen mittels Zersetzungsgasanalyse. Seit 2014 ist sie auf dem Gebiet „Mikroplastik“ aktiv.

GERSTEL Aktuell: Von welchen Handlungsschritten sprechen Sie?

Dr. Ulrike Braun: Als Materialwissenschaftlerin und Chemikerin nutze ich die analytischen Informationen, um Materialien, im vorliegenden Fall Kunststoffe, umweltverträglicher oder besser wiederverwertbar zu machen. Denn, wissen wir, wo sich die Hotspots der Einträge befinden, können wir Maßnahmen ergreifen, mit denen sich diese Einträge verhindern oder zumindest minimieren lassen. Die Zahlenwerte, die uns unsere Analytik liefert, helfen dabei, Zusammenhänge herzustellen und Antworten zu finden, zum Beispiel auf die Frage, warum sich auf der einen Flussseite mehr Mikroplastik befindet, ob das mit den hydrodynamischen Verhältnissen im Fluss zu tun hat oder ob es sich um Siedlungsmüll handelt, der hier verstärkt in die Umwelt eingetragen wird.

GERSTEL Aktuell: Derzeit beschäftigen Sie sich mit Ihrem BAM-Team intensiv mit Mikroplastik. Sehen Sie noch weitere Anwendungsfelder für die automatisierte TED-GC/MS Analyse?

Dr. Ulrike Braun: Seit rund 17 Jahren nutze ich die thermoanalytischen Verfahren in Verbindung mit der Zersetzungsgasanalyse, um Kunststoffe zu untersuchen. Ich habe mich zunächst mit Flammenschutzmitteln beschäftigt und da ist die TGA eine zentrale Methode. Für mich war wichtig zu erfahren, wie ein Brennstoff in einer Flamme generiert wird und was die Flammenschutzmechanismen sind. Thermoanalytische Verfahren in Verbindung mit der Zersetzungsgasanalyse werden nicht nur benutzt, um zu schauen, wie sich ein Material verhält, wenn es erhitzt wird, sondern auch dazu, den ursprünglichen Werkstoff zu charakterisieren. Man schaut sich das Ergebnis an und rechnet anhand der Zersetzungsprodukte zurück, was es zu Beginn mal war. Die automatisierte TED-GC/MS erweist sich in diesem Kontext als Fortschritt. Das Verfahren eignet sich hervorragend zur Charakterisierung von Kunststoffen. Es würde sich als wertvolles Instrument auch zur Analyse von Verbundmaterialien und natürlichen polymeren Werkstoffen erweisen. Mittlerweile versuchen wir, das Verfahren zur Charakterisierung von Aktivkohle der vierten Reinigungsstufe (von Kläranlagen, Anmerk. der Red.) einzusetzen. Die Ideen gehen uns nicht aus.

GERSTEL Aktuell: Vielen Dank für das Gespräch.

Das Interview führte Guido Deußing.

VORSCHAU

In unserer nächsten Ausgabe der GERSTEL Aktuell stellen wir Ihnen die Automatisierung der TED-GC/MS im Detail vor und berichten über die Hintergründe dieser Entwicklung.