

# Polyme(e)re auf dem Prüfstand

Um eine Vorstellung von Art und Ausmaß der Belastung der Umwelt mit Plastikmüll zu bekommen, soll die Wissenschaft bei der Bestandsaufnahme helfen und Fakten schaffen. Die Pyrolyse-GC/MS könnte bei der Charakterisierung bedenklichen Mikroplastiks überaus hilfreich sein.

*Von Guido Deußing*

**W**ährend des International Coastal Cleanup 2013 trugen 648.015 Freiwillige entlang einer Strecke von 20.783 Kilometern Meeresküste mehr als 5.500 t Müll zusammen. Die Top Ten der meistgefundenen Abfälle: Zigarettenkippen (913 t), Bonbonpapiere (794 t), Plastikflaschen (426 t), Plastikdeckel (385 t), Plastiktrinkhalme (252 t), supermarktübliche Plastiktüten (200 t), Glasflaschen (179 t), andere Plastikbeutel und -säcke (176 t), Papiertüten (167 t) und Getränkedosen (154 t). Die ermittelten Werte lassen zwar keine objektiven Rückschlüsse zu, wie viel Müll Jahr für Jahr ins Meer gelangt. Allerdings lassen sie Schlimmes erahnen, geht man von der sprichwörtlichen Spitze des Eisberges aus. Gesichert hingegen die These: Plastikrückstände zählen zu den Hauptumweltbelastungen [1].

Dieser Ansicht sind nicht allein Umweltverbände. Auch die Kunststoffindustrie sieht Handlungsbedarf und ebenso die Politik. National und international wird auf unterschiedlichen Ebenen mobilgemacht, angefangen bei der Forderung nach einem verantwortlichen und nachhaltigen Umgang mit polymeren Rohstoffen und Produkten bis hin zur Entwicklung wirksamer Entsorgungs- und Wiederverwertungskonzepte. Maßnahmen und Projekte wurden ins Leben gerufen, mit denen man dem Problem einer Vermüllung der Weltmeere zu Leibe rückt [2-6]; mittlerweile richtet sich der Fokus auch auf Binnengewässer wie Flüsse und Seen, die ebenfalls massiv betroffen zu sein scheinen [7-10].

Offenkundig ist, will man langfristig erfolgreich sein bei der Umsetzung des Vorhabens: Die Umwelt vor einer zunehmenden Abfallbelastung zu bewahren, braucht es tragfähige Strategien, die sich auf verlässliche Zahlen und solide Daten stützen. Bislang weiß man einfach noch zu wenig über Transportwege, Veränderungsprozesse, Auswirkungen und Verbleib von Kunststoffrückständen in der Umwelt. Diese Lücke zu schließen, ist die Wissenschaft im Begriff. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf Mikroplastik gerichtet [7-9, 11-14].

## Das Problem mit den kleinsten Teilen

Polymere sind robuste Gebilde, die zwar Angriffsfläche bieten für energiereiches Sonnenlicht sowie chemische und mechanische Einflüsse, sich jedoch, abhängig von ihrer chemischen Struktur, mit wenigen Ausnahmen nie in Gänze auflösen und vollends von der Bildfläche verschwinden. Allerdings ist man neuerdings auf Bakterien gestoßen, die im Wasser schwimmendes Plastik besiedeln und mutmaßlich zu dessen Abbau beitragen [6]. Irgendwann jedenfalls zerbröselt ein Kunststoff in immer kleinere, feinere Partikel, in sogenanntes Mikroplastik, das dann sein Unwesen treibt.

Mikroplastikpartikel werden aufgrund ihrer geringen Größe von nur wenigen Mikrometern bis Millimetern und ihrer oftmals unregelmäßigen Form und Farbe von im Wasser lebenden Organismen und Seevögeln mit Nahrung verwechselt und gefressen. Im Verdauungstrakt toter Seevögel wird häufig eine mehr oder weniger große

Anzahl von Kunststofffragmenten gefunden. Ob Mikroplastik den Tod der Tiere verursacht hat, darüber lässt sich spekulieren. Allerdings liegt die Vermutung nahe, dass Tiere, die vermehrt Plastikmüll fressen, an Unterernährung leiden; Wissenschaftler sagen voraus, dass sich im Jahr 2050 in rund 80 Prozent aller Seevögel Plastikrückstände nachweisen lassen werden [15]. Darüber hinaus können Mikroplastikpartikel gesundheitsschädliche Additive enthalten sowie Pestizide, Schwermetalle oder andere Toxine aus der Umwelt anreichern. Mikroplastik kann damit auch für uns Menschen, die wir am Ende der Nahrungskette stehen, gefährlich werden.

## Internationale Bemühungen um mehr Aufklärung

Gemäß der Marine Strategy Framework Directive (MSFD) [16] der Europäischen Kommission, die auf einen effektiven Schutz des Meeresraumes fokussiert, sind Art und Zusammensetzung von Mikroteilchen, insbesondere von Mikroplastik, in der marinen Umwelt zu charakterisieren. Eben dies haben sich Wissenschaftler der Universitäten Osnabrück und Darmstadt auf die Fahne geschrieben: Im Rahmen ihrer Studien [12, 13] untersuchten Professor Elke Fries und Kollegen marine Mikroplastikpartikel, die sie nach allen Regeln der Laborkunst aus Sandproben, genommen auf der ostfriesischen Insel Norderney, extrahierten.

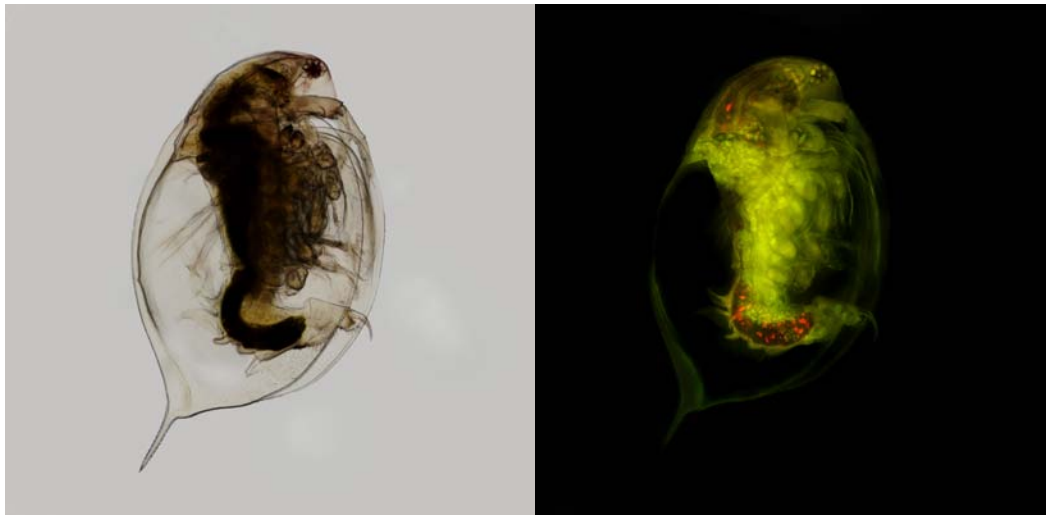
Zur Bestimmung der Art des aus Sedimenten extrahierten Mikroplastiks und der darin enthaltenen organischen Additive setzen sie – nach eigenen Angaben als erste Wissenschaftler überhaupt für diese Art der Proben – erfolgreich die Pyrolyse mit anschließender Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) ein [12-14]. Bislang nutzte man vor allem spektroskopische Verfahren zur Aufklärung von Struktur und Zusammensetzung sowie zur Identifizierung von Kunststoffen, schreiben Fries *et al.* Für die Bestimmung organischer Additive in Kunststoffmatrices bediene man sich häufig der superkritischen Flüssigextraktion oder der Soxhlet-Extraktion beziehungsweise thermoanalytischer Techniken für Polymere, die sich nur begrenzt oder schlecht lösen, extrahieren oder hydrolysieren lassen. Laut Fries *et al.* erweist sich die Pyrolyse-GC als sinnvolle Ergänzung des analytischen Kanons zur Untersuchung von Mikroplastik.



Plastikmüll, der in Oberflächengewässern treibt, wird von Tieren mit Nahrung verwechselt oder mit dieser aufgenommen. Im Jahr 2050, mutmaßen Wissenschaftler, werden sich in nahezu allen Seevögeln Plastikrückstände nachweisen lassen.

© istock / Micha Klootwijk

Die Gegenüberstellung von Durchlicht- und Fluoreszenzbild bringt die Wahrheit ans Licht: Die Rotfärbung im letztgenannten Motiv (r.) weist auf das Vorhandensein von Mikroplastik im Verdauungstrakt des Tieres hin.



© Prof. Christian Laforsch, Universität Bayreuth

Die Pyrolyse-GC/MS kann sich immer dann als Instrument der Wahl erweisen, wenn man auf effiziente Weise strukturelle Informationen über Makromoleküle erhalten möchte, und zwar über Bestimmung der resultierenden thermischen Abbauprodukte beziehungsweise Pyrolysefragmente [17].

Bei der seriellen Pyrolyse-GC/MS werden zunächst die flüchtigen Verbindungen der Probe bei niedrigen Temperaturen thermisch extrahiert, anschließend wird dieselbe Probe durch Temperaturanstieg pyrolysiert, idealerweise ohne Umbau des Systems. Damit gelingt es, schreiben Fries *et al.*, organische Additive und Pyrolyseprodukte in zwei Analysenläufen aus einer einzigen Probe zu extrahieren, folglich in zwei GC/MS-Chromatogrammen Auskunft zu erhalten über die Materialstruktur, sprich die Kunststoffart, und die darin enthaltenen Additive.

## Blick auf die technischen und applikativen Details

Für ihre Analysenmethode verwendeten die Wissenschaftler einen GC 7890 (Agilent Technologies), ausgestattet mit einem KaltAufgabeSystem (GERSTEL-KAS) und einem ThermalDesorptionSystem (GERSTEL-

TDS), versehen mit einem Pyrolyse-Modul (GERSTEL-PM 1). Diese Gerätekombination eignet sich für die manuelle Vorgehensweise bei der Thermodesorption flüchtiger Verbindungen,

einschließlich der Pyrolyse ein und derselben Probe. Will man größere Probenzahlen umsetzen, ist die Automatisierung des Verfahrens sinnvoll und möglich unter Einsatz eines GERSTEL-MultiPurposeSamplers (MPS) in Verbindung mit der GERSTEL-ThermalDesorption-Unit (TDU) und dem GERSTEL-PYRO-Modul.

Fries *et al.* gingen wie folgt bei ihrer Bestimmung vor: Jeweils ein Mikroartikel wurde in ein Pyrolyseprobenröhrchen überführt und im TDS zunächst von 40 °C mit 10 °C/min auf 350 °C (10 min) aufgeheizt; hierbei traten die flüchtigen Verbindungen aus der Matrix. Die Cryofokussierung der Analyten erfolgte im KAS bei -50 °C; temperaturprogrammiert [-50 °C – 12 °C/min – 280 °C (3 min)] wurden sie dann auf die GC-Säule überführt. Bei der GC-Säule handelte es sich um eine 30 m HP-5MS mit 250 µm ID und einer Filmdicke von 0,25 µm. Der GC-Ofen wurde temperaturprogrammiert aufgeheizt [40 °C – 15 °C/min – 180 °C – 5 °C/min – 300 °C (12 min)]. Trägergas war Helium.

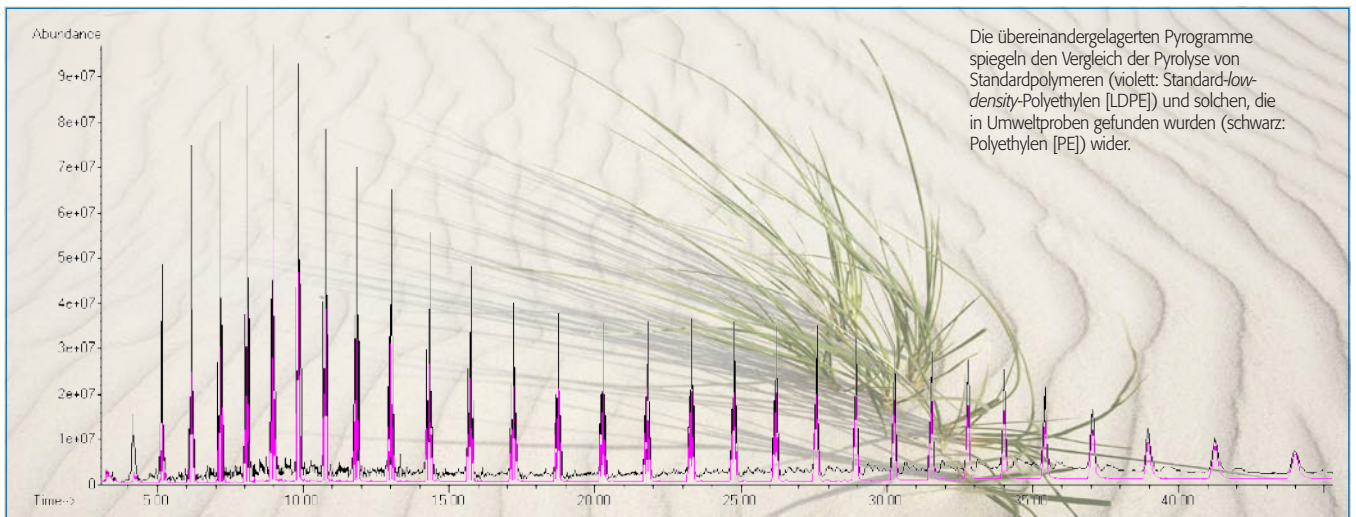
Nachdem das Chromatogramm der leicht- und schwerflüchtigen Verbindungen aufgezeichnet war, folgte die Pyrolyse ein und derselben Probe. Vorbereitend wurde das TDS von 60 °C (1 min) mit 180 °C/min auf 350 °C aufgeheizt. Die Pyrolyse erfolgte schließlich im PM1-Modul bei 700 °C (1 min). Die resultierenden Fragmente wurden mit dem Trägergasstrom auf das mit flüssigem Stickstoff gekühlte KAS geleitet, cryofokussiert und auf den GC überführt. Die massenselektive Detektion erfolgte mit einem MS 5975C von Agilent Technologies: Zunächst wird das Chromatogramm der flüchtigen Verbindungen aufgezeichnet, im Anschluss das Pyrogramm der Pyrolyse-Produkte.

## Wertvolle Informationen auf effiziente Weise erhalten

Mithilfe bestehender Massenspektren-Datenbanken sowie des Vergleichs von Retentionszeiten und Massenspektren untersuchter Standards gelang es Fries *et al.*, in dem auf Norderney gefundenen Mikroplastik verschiedene Plastikadditive zu identifizieren. Namentlich handelt es sich dabei u. a. um Weichmacher (Phthalate; DEHP, DBP, DEP, DIBP und DMP), Antioxidantien wie

Für die manuelle serielle Pyrolyse-GC/MS einer kleinen Anzahl von Proben eignet sich das TDS, das sich mit einem speziellen Modul (PM 1) für die Thermodesorption und Pyrolyse ein und derselben Probe in einem Prozessschritt erweitern lässt. Zwecks Bestimmung einer größeren Probenzahl lässt sich die serielle Pyrolyse-GC/MS unter Einsatz der ThermalDesorptionUnit (TDU) und des MultiPurposeSampler (MPS) komfortabel automatisieren. Das abgebildete Gerät bietet diese Möglichkeit.





© istock / anschwilj; Fries et al.

2,4-Di-*tert*-butylphenol sowie aromatische Verbindungen wie Benzaldehyd, das als Duftstoff unter anderem Kosmetika, aber auch Polymeren zugesetzt wird. Die Kunststoffart der unbekanntenen Mikroplastikpartikel bestimmten die Wissenschaftler durch Vergleich der erhaltenen Pyrogramme mit jenen, die im Zuge der Pyrolyse von Standardpolymeren ermittelt wurden. Sie identifizierten Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyamid (PA) sowie chloriertes und chlorsulfoniertes PE.

Über ihre Methode zum Nachweis organischer Plastikadditive in marinen Plastikpartikeln sowie über die Identifizierung der zugrunde liegenden Polymerart urteilen Fries *et al.* wie folgt: Im Vergleich mit traditionellen Lösemittelextraktionen bietet die serielle Pyrolyse-GC/MS die Möglichkeit, Polymerart und enthaltene organische Additive in einem einzigen Prozessschritt zu analysieren, ohne den Einsatz von Lösemitteln und ohne Hintergrundkontamination. Man erhält aus ein und derselben Probe in nur einem Prozessschritt zunächst das Chromatogramm der flüchtigen Verbindungen und schließlich ein interferenzfreies Pyrogramm der Pyrolysefragmente, weil eventuell störende Verbindungen bereits durch den vorangegangenen Schritt der Thermodesorption entfernt worden sind.

## Ein Wort zum Schluss

Die serielle Pyrolyse-GC/MS besitzt den Grad an Sensitivität, Weichmacher, Antioxidantien und Aromastoffe in Mikroplastikpartikeln mit einer Masse unter 350 µg zu bestimmen. Hiermit lässt sich ein mögliches chemisches, toxisches oder endokrin-disruptives Risiko, das von einigen Plastikadditiven ausgeht, untersuchen und nachweisen. Die serielle Pyrolyse-GC/MS könnte, sind Fries *et al.* überzeugt, bei Einführung der Marine Strategy Framework Directive (MSFD) dazu eingesetzt werden, die chemische Zusammensetzung von Mikroplastikpartikeln zu untersuchen. Als anorganische Plastikadditive bestimmten die Wissenschaftler, dies nur der Vollständigkeit halber, Titanoxid, Barium-, Schwefel- und Zinkverbindungen [12].

## Quellen

- [1] [www.oceanconservancy.org/our-work/marine-debris/fcc-data-2014.pdf](http://www.oceanconservancy.org/our-work/marine-debris/fcc-data-2014.pdf) (Seite 16, 14.11.2015)
- [2] Marine litter solutions ([www.marinelittersolutions.com](http://www.marinelittersolutions.com), 14.11.2015)
- [3] Marine Debris Solutions ([www.marinedebrisolutions.com](http://www.marinedebrisolutions.com), 14.11.2015)
- [4] Fishing for litter ([www.nabu.de/themen/meere/plastik/fishing-forlitter](http://www.nabu.de/themen/meere/plastik/fishing-forlitter), 14.11.2015)
- [5] The Ocean Cleanup ([www.theoceancleanup.com](http://www.theoceancleanup.com), 14.11.2015)
- [6] E. R. Zettler, T. J. Mincer, L. Amaral-Zettler, Life in the „Plastisphere“: Microbial Communities on Plastic Marine Debris, *Environmental Science Technology* 47 (2013) 7137-7146
- [7] H. K. Imhof, N. P. Ileva, J. Schmid, R. Niessner, C. Laforsch, Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles, *Current Biology* 23 (2013) 867-868
- [8] Plastikmüll in bayerischen Flüssen und Seen? Pressemitteilung der Universität Bayreuth (<https://www.uni-bayreuth.de/de/universitaet/presse/pressemitteilungen/2014/058-Mikroplastik-Forschungsprojekt/index.html>, 14.11.2015)
- [9] Mikroplastik in süddeutschen Flüssen und Seen. Pressemitteilung der Universität Bayreuth ([www.uni-bayreuth.de/presse/Aktuelle-Infos/2014/164-Mikroplastik.pdf](http://www.uni-bayreuth.de/presse/Aktuelle-Infos/2014/164-Mikroplastik.pdf), 14.11.2015)
- [10] M. Wagner, C. Scherer, D. Alvarez-Muñoz, N. Brennholt, X. Bourrain, S. Buchinger, E. Fries, C. Grosbois, J. Klasmeyer, T. Marti, S. Rodriguez-Mozaz, R. Urbatzka, A. D. Vethaak, M. Winther-Nielsen, G. Reifferscheid, Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe* 26 (2014) 12
- [11] A. Lechner, H. Keckeis, F. Lumesberger-Loisl, B. Zens, R. Krusch, M. Glas, M. Tritthart, E. Schludermann, The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river, *Environmental Pollution* 188 (2014) 177-181
- [12] E. Fries et al., Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy, *Environmental Science: Processes Impacts* 15 (2013) 1949-1956
- [13] J. Willmeyer, Analysis of marine plastic debris using thermodesorptionpyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (TD-Pyr-GC/MS), Bachelor-Arbeit, Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, September 2012
- [14] J. Henning Dekiff, Occurrence and spatial distribution of microplastics and organic additives in sediments from the Island Norderney, Master-Arbeit, Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, November 2012
- [15] Die Zeit ([www.zeit.de/wissen/umwelt/2015-09/seevoegel-plastikmuell-meeresverschmutzung](http://www.zeit.de/wissen/umwelt/2015-09/seevoegel-plastikmuell-meeresverschmutzung), 14.11.2015)
- [16] Marine Strategy Framework Directive ([http://ec.europa.eu/environment/marine/eu-coast-and-marine-policy/marine-strategy-framework-directive/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/marine/eu-coast-and-marine-policy/marine-strategy-framework-directive/index_en.htm), 14.11.2015)
- [17] E. Kleine-Benne, B. Rose, Versatile automated pyrolysis GC combining a filament type pyrolyzer with a thermal desorption unit, GERSTEL Application Note 11/2011 ([www.gerstel.de/pdf/p-gc-an-2011-04.pdf](http://www.gerstel.de/pdf/p-gc-an-2011-04.pdf), 14.11.2015)