



UMWELTANALYTIK

## MIKROPLASTIK ZU WASSER, ZU LANDE UND IN DER LUFT

Umweltbelastendes Mikroplastik wird in nicht unerheblichem Ausmaß durch den Abrieb von Autoreifen verursacht. Allerdings erweist es sich als schwierig, den Eintrag von Reifenabrieb analytisch zu erfassen. Nun erlaubt eine neue Analysenmethode die simultane Bestimmung und Identifizierung sowohl thermoplastischer als auch elastomerer Mikroplastikpartikel.

**W**enn über die Belastung der Umwelt mit Mikroplastik gesprochen wird, richtet sich der Fokus meist auf thermoplastische Kunststoffe. In der Tat finden sich unter den polymeren Fundstücken insbesondere in aquatischen Ökosystemen vor allem Partikel aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polystyrol (PS), die mengenmäßig am meisten produzierten Kunststoffe weltweit. In jüngerer Vergangenheit, und zwar vor allem im Zuge der Diskussion über die Feinstaubbelastung der Luft, sind auch Elastomere, umgangssprachlich als Gummi bezeichnet, als Mikroplastikquelle vom Radar der öffentlichen Aufmerksamkeit erfasst worden. Mit Fug und Recht, wie Dr. Ulrike Braun von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) sowie Kolleginnen und Kollegen von den technischen Universitäten in Berlin und Chemnitz meinen, denn bei schätzungsweise 60 Prozent der in die Umwelt eingetragenen polymeren Mikroplastikpartikeln handelt es sich um Gummirückstände, und die lassen sich in erster Linie dem Abrieb von Autoreifen zuschreiben.

Laut Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) sind in den 112.000 Tonnen Gesamtreifenabrieb in Deutschland (Stand 2010) 43.000 Tonnen Gummi- bzw. Polymeranteile [1] enthalten. Hierbei handelt es sich, bei genauer Betrachtung, um einen Schätzwert aus Verschleißdaten; bislang mangelt es an geeigneten und schnellen Methoden und Techniken, mit denen es gelingt, sichere und umfangreiche Angaben

über die Art und Weise des Gummieintrags in die Umwelt zu machen. Im Zuge einer institutsübergreifenden Zusammenarbeit haben Dr. Brauns Teamkollegen Paul Eisentraut und Dr. Erik Dümichen eine Analysenmethode entwickelt, mit der es nach Aussage der Wissenschaftler erstmals möglich sei, elastomere Reifenpartikel in Umweltproben zu identifizieren, und zwar zeitgleich mit der Bestimmung thermoplastischer Mikroplastikpartikel [2].

### Grenzen spektroskopischer Methoden

Die Bestimmung von Mikroplastik erfolgt weitverbreitet vor allem mittels Raman- oder Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR). Diese spektroskopischen Methoden nutzen ein stoffspezifisches Streuungs- (Raman) beziehungsweise Absorptionsmuster (IR) von eingestrahlttem Laser- respektive Infrarotlicht, um Auskunft über die Art des Kunststoffpartikels zu erhalten. (Mit Ortsauflösung kombiniert, können die mikroskopischen Verfahren gleichzeitig auch Informationen über Form, Anzahl und Größenverteilung der Partikel liefern.)

„Spektroskopische Verfahren bieten eine große Fülle an Informationen über eine Materialprobe, sind aber meist sehr arbeits- und zeitintensiv insbesondere in puncto Probenvorbereitung, womit in der Regel ein hoher Probendurchsatz ausgeschlossen ist“, sagt Dr. Ulrike Braun. Der Zeitaufwand, den die Ana-

Text: Guido Deuling; Abbildung: istock / Dmytro Varavin (S. 10)

lyse einer Probe erfordere, konstatiert die Wissenschaftlerin, stelle einen Nachteil spektroskopischer Methoden dar. Zudem sei es schwierig, Massengehalte zu ermitteln, wie sie von Regulierungsbehörden gewünscht oder gefordert werden. Hinsichtlich der Bestimmung von Reifenabrieb ergeben sich weitere Herausforderungen, die mit den im Elastomer enthaltenen Füllstoffen, namentlich vor allem Ruß, zusammenhängen und die sich mittels FTIR oder Raman-Spektroskopie nicht lösen lassen.

**Intelligente Kombination**

Thermoanalytische Methoden wie die Pyrolyse mit anschließender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS) beziehungsweise die mit der GC/MS gekoppelte thermogravimetrische Analyse (TGA), stellen im Fall der Bestimmung von Mikroplastik in Umweltproben eine hochinteressante Alternative zu FTIR und Raman-Spektroskopie dar. Die thermogravimetrische Analyse ist in der Materialanalyse von Kunststoffen weitverbreitet. Sie kommt beispielsweise dann zum Einsatz, wenn das thermische Verhalten eines Werkstoffs bestimmt oder anhand des Zersetzungsverhaltens auf die Materialzusammensetzung geschlossen werden soll.

In der von der BAM entwickelten analytischen Methode nimmt die TGA eine zentrale Rolle ein. Die Wissenschaftler nutzen allerdings eine besondere Gerätekombination, die eine vollständig automatisierte GC/MS-Bestimmung der Zersetzungsprodukte einschließt. Bei der TGA wird die Probe, vereinfacht gesagt, auf einer hochempfindlichen Waage in kontrollierter Atmosphäre, etwa unter Inertgas, erhitzt. Der Verlust an Probenmasse infolge temperaturbedingter Zersetzung und des damit verbundenen Übergangs von Probensubstanz in die Gasphase wird gemessen und in einem Thermogramm als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Auf diese Weise lässt sich der Massenverlust über einen Temperaturbereich von zum Beispiel 100 bis 800 °C ermitteln. Jedoch erhält man keine Auskunft darüber, welche Verbindungen sich verflüchtigt haben und somit für den Massenverlust verantwortlich sind; ein Rückschluss auf die chemische Natur der Probe ist nicht möglich.

Um hierüber Kenntnis zu erlangen, kann die TGA an einen FTIR- oder MS-Detektor gekoppelt werden. Beide Methoden, also TGA-FTIR und TGA-MS, lassen Rückschlüsse auf die in die Gasphase übergegangenen Zersetzungsprodukte zu. Eben aus diesem Grund ist die TGA interessant für die Analyse von Mehrkomponentensystemen sowie die Darstellung von Zersetzungsprofilen. Allerdings stößt auch diese Technik irgendwann an ihre Gren-

zen: Die Kombination der TGA sowohl mit der FTIR als auch mit einem MS erweise sich immer dann als effektiv, wenn „die gasförmige Mischung nur Komponenten mit sehr spezifischen FTIR-Spektren oder MS-Fragmentierungsmustern enthält oder die einzelnen gasförmigen Zersetzungsprodukte voneinander getrennt detektiert werden können“, sagt Dr. Ulrike Braun. Bei den gasförmigen Zersetzungsprodukten von Polymeren habe man es jedoch mit hochkomplexen Kohlenwasserstoffmischungen zu tun und in der Folge auch mit überlagernden Spektren beziehungsweise Messsignalen. Sollen alle polymerbasierten Zersetzungsprodukte sicher und eindeutig identifiziert werden, ist das Gemisch der thermogravimetrisch erzeugten Zersetzungsprodukte vor der Detektion gaschromatographisch aufzutrennen.



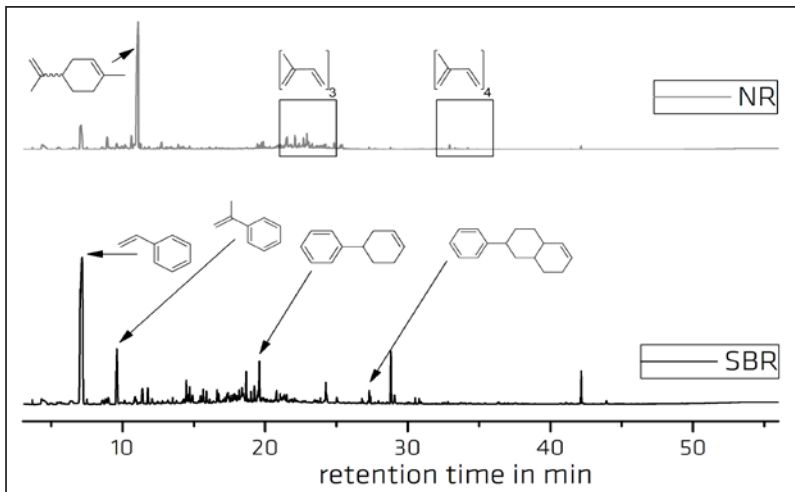
**Vollautomatisiert zum Analyseziel**

Will man bei der Polymerbestimmung effizient zur Tat schreiten und eine hinreichend aussagekräftige große Probenanzahl abarbeiten, ist eine Automatisierung vonnöten. Dieses Ziel wurde in Zusammenarbeit mit den Experten von GERSTEL erreicht.

Das von Braun et al. verwendete vollautomatisierte TED-GC/MS-Analysensystem (TED steht für „Thermische Extraktion/Desorption“) setzt sich zusammen aus einer TGA 2 (Mettler Toledo) sowie einem GC 7890 und einem MSD 5977B (beide Agilent Technologies). Die Brücke zwischen der TGA und dem GC/MS-System schlägt ein GERSTEL-MultiPurposeSampler (MPS) einschließlich der Softwaresteuerung (GERSTEL-MAESTRO).

Um den Analysenverlauf einfacher zu gestalten und einen hohen Probendurchsatz zu gewährleisten, haben die Entwickler von GERSTEL die TGA mit

Von der BAM für die analytische Bestimmung thermoplastischer und elastomerer Mikroplastikpartikel verwendetes TED-GC/MS-System. (Foto: BAM)



Chromatogramm der Analyse von Elastomeren bestehend aus reinem Naturkautschuk (NR) und einem synthetischen Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). (Abbildung: BAM)

einer Vorrichtung zur Einführung eines Adsorptionsröhrchens für die Thermodesorption ausgestattet. Der MPS bestückt die Vorrichtung an der TGA mit dem Sorbensröhrchen, und zwar zeitgesteuert nach Abgreifen eines Startsignals der TGA. Die in der TGA erzeugten Ausgasungs- und Zersetzungsprodukte werden auf das Sorbens (verwendet wird ein PDMS-Material) gespült und der MPS überführt das nun beladene Röhrchen zur Thermodesorption (GERSTEL-ThermalDesorptionUnit, TDU).

Die dort wieder freigesetzten Analyten werden im KaltAufgabeSystem (GERSTEL-KAS) des GC fokussiert und temperaturprogrammiert auf die GC-Säule überführt. Die Auswertung der erhaltenen MSD-Signale erfolgt abschließend mithilfe eigener oder kommerziell erhältlicher Datenbanken. Zu den

Proben wird ein interner Standard (deuteriertes Polystyrol) gegeben; die Gehaltsbestimmung erfolgt über die Anwendung geeigneter Quantifizierungsverfahren (Kalibrierkurven, Standardaddition).

## Elastomere auf dem Prüfstand

Schon frühzeitig hatten Braun et al. mit dem TED-GC/MS-System neben Mikroplastik auch Reifenabrieb untersucht und

vielversprechende Resultate erzielt, die den Anfang zu einer 2018 im Fachjournal *Environmental Science & Technology Letters* [2] veröffentlichten Studie darstellten. Zunächst analysierten die Wissenschaftler reine Elastomermaterialien, um potenzielle Markerverbindungen für den Reifenabrieb zu identifizieren. Anschließend wurden Proben neuer Autoreifen und von Reifenrecyclat untersucht, sowohl Pkw- als auch

Lkw-Reifen, weil Pkw-Reifen überwiegend aus synthetischem Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) hergestellt werden, Lkw-Reifen hingegen überwiegend aus Naturkautschuk (NR). Schließlich wurden Umweltproben vermessen, die unterschiedlichen Quellen entstammten, etwa Straßenabläufen, Flusswasser, Sedimenten, Boden, Fischen und Pflanzen.

## Erste Erkenntnisgewinne über Reifenabrieb

Auf der Suche nach potenziellen Markern für Reifenabrieb identifizierten Eisentraut und Dümichen im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes „Mikroplastik im Wasserkreislauf“ (MiWa) mit der TED-GC/MS folgende Substanzen, die durch die Zersetzung von Elastomeren und elastomerem Reifenmaterial entstanden sind: Styrol, Methylstyrol, Cyclopentylbenzol, Cyclopentenylbenzol, Cyclohexenylbenzol, Phenyl-[4.4.0]bicyclodecen, Vinylcyclohexen, Butadien-Trimere und Homologe, Dipenten, Isopren-Trimere und -Tetramere.

Bei der Analyse reiner Reifenproben wurden weitere Verbindungen identifiziert, etwa Vulkanisationsmittel auf Basis von Benzothiazolen und deren Zersetzungsprodukte sowie Antioxidationsmittel auf Aminbasis, die sich allerdings aufgrund einer in der Literatur beschriebenen hohen Auswaschbarkeit als Marker wenig eigneten, berichtet Dr. Braun. Eindeutig zuordnen ließen sich spezifische Zersetzungsproduktmarker des Styrol-Butadien-Kautschuks (SBR), häufiger Bestandteil in Pkw-Reifen sowie von Naturkautschuk (NR), dem Hauptbestandteil von Lkw-Reifen, was bislang nur schwer möglich war. Es wurden auch noch andere Substanzen gefunden, allerdings seien diese unspezifisch und als Marker untauglich, schreiben die Wissenschaftler. Schwierigkeiten habe die Bestimmung von Naturkautschuk (NR) in Umweltproben bereitet, insofern pflanzliches Material enthalten war, das durch eventuell enthaltene Terpene ebenfalls Quelle für NR-Marker (Oligomere des Isoprens) sein kann.

Dennoch sei man in der Lage, basierend auf den Bestimmungen der SBR- und NR-Marker, auf den Reifenabrieb hochzurechnen. Obgleich ihre Studie einige Schwachstellen offenbart habe, welche die Aufklärung erschwerten, etwa unterschiedliche Fahrzeug- und Reifentypen, Alterungsstufen, Elastomergehalte und Additivzusammensetzungen, sei es ihnen gelungen, schreiben Braun et al., mittels der TED-GC/MS-Messung erstmals sowohl Mikroplastik aus Thermoplasten als auch den Abrieb von Reifen in realen Umweltproben zu bestimmen. Damit sei ein Weg beschritten, auf dem sich der Eintrag von Reifenabrieb in die Umwelt analytisch erfassen lasse.

## REFERENZEN

- [1] Birgit Kocher, Susanne Brose, Johannes Feix, Claudia Görg, Angela Peters und Klaus Schenker, Stoffeinträge in den Straßenseitenraum – Reifenabrieb, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Reihe V: Verkehrstechnik (188), ISBN 97-3-86509-976-1, <http://bit.ly/2wvNMT7>
- [2] Paul Eisentraut, Erik Dümichen, Aki Sebastian Ruhl, Martin Jekel, Mirko Albrecht, Michael Gehde und Ulrike Braun, Two Birds with One Stone – Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microplastics Derived from Thermoplastics and Tire Wear, *Environmental Science & Technology Letters* 5 (2018) 608-613, DOI:10.1021/acs.estlett.8b00446; <http://bit.ly/2Tt6rgP>