

Mischung von getrennt mit drei Farbstoffen (oben) eingefärbtem Mikroplastik, sichtbar gemacht unter dem Fluoreszenzmikroskop. Bilder: Gerhardt, GNF

## Mikroplastik

# Auf der Suche nach der unsichtbaren Gefahr

Analytische Methoden helfen, kleinste Kunststoffteilchen in der Umwelt zu finden, damit diese sich nicht weiter verteilen. Wie Berliner Forscher Mikroplastik aufspüren und analysieren.

In den 1950er Jahren wurden weltweit 1,5 Millionen Tonnen Plastik pro Jahr produziert – heute sind es fast 400 Millionen Tonnen.<sup>1)</sup> Aus einem Großteil davon entstehen Einweggüter. Allerdings sind Kunststoffe in der Regel weitaus haltbarer, als für die Nutzungsdauer der Produkte erforderlich ist. Das führt zu Entsorgungsproblemen. Ein geringfügiger Teil

von neun Prozent wird recycelt, der Rest endet entweder auf Mülldeponien oder in der Umwelt und zerfällt in mikroskopisch kleine Teilchen, das Mikroplastik (Abbildung oben). Millionen von Mikroplastikpartikeln verteilen sich in Wasser, Boden und Luft, mit steigender Tendenz.<sup>2)</sup>

Um Studien zur Bewertung der Auswirkungen von Mikroplastik auf unser Ökosystem zu vergleichen, bedarf es standardisierter und schneller analytischer Methoden. Bisher erhobene Daten sind durch den Einsatz sehr unterschiedlicher Verfahren schwer vergleichbar und oftmals wenig aussagekräftig. Hierbei ist die Aufbereitung der Umweltproben entscheidend.

### Probleme der bisherigen Mikroplastikanalytik

Biogene (organische Polymere) und mineralische (anorganische Sedimente) Bestandteile der Probe erschweren es, Mikroplastik zu identifizieren und zu quantifizieren. Ein weiteres Problem ist die Besiedlung der Plastikoberflächen mit Mikroorganismen wie Bakterien, Algen, Pilzen und Protozoen. Mit der Zeit entstehen stabile Biofilme – bis zur vollständigen Umhüllung des Mikroplastikpartikels. Spektroskopische Verfahren erkennen solche umhüllten Partikel nicht als Mikroplastik.

Es müssen Methoden entwickelt werden, um entweder das Mikroplastik von der umgebenden orga-



Tobias Gerhardt arbeitet als Chemiker bei der gemeinnützigen Gesellschaft zur Förderung der naturwissenschaftlich-technischen Forschung in Berlin-Adlershof (GNF), Mitglied der Zuse-Gemeinschaft. Die Arbeitsgruppe Tensid- und Grenzflächenchemie besteht aus Tobias Gerhardt, Beate Günther und Marc Bayer. [t.gerhardt@gnf-berlin.de](mailto:t.gerhardt@gnf-berlin.de)



Eine Mikroemulsion (Mitte) eignet sich, um Mikroplastik zu markieren; zum Vergleich: links ein Tensidsystem, rechts eine makroskopische Emulsion.

Bild: Gerhardt, GNF

nischen und anorganischen Matrix abzutrennen oder die Mikroplastikpartikel in der Matrix besser auffindbar zu machen.

Bei Proben mit hohem mineralischem Anteil eignet sich die Dichteseperation als ein schonendes Trennverfahren. Die unterschiedlichen Arten organisches Material – darunter abgestorbene Pflanzenteile, Krebstiere und Insekten – lassen sich damit nicht abtrennen.

Hier sind Cocktails aus Enzymen und Chemikalien erforderlich, die in mehreren Schritten über mehrere Tage angewandt werden. Aufgrund der hohen mechanischen und chemischen Stabilität dieser strukturbildenden Biopolymere sind Enzym-Einwirkzeiten von mehreren Tagen üblich. Durch die Kaskadierung dieser zeitintensiven Behandlungen kann die Vorbereitung einer einzelnen Probe bis zu einem Monat dauern. Werden die einzelnen Techniken entsprechend der Erfordernisse der Probe kombiniert, ist es möglich, Mikroplastik unter hohem Zeitaufwand nahezu ohne Verunreinigungen aus der Probe zu isolieren.

### Fluoreszenzmarkierung

Farbstoffe machen es möglich, die komplexe und zeitintensive Probenaufbereitung und somit die

Analysezeiten massiv zu kürzen. Ein britisches Forscherteam entwickelte eine Methode zur oberflächlichen Einfärbung des Mikroplastiks mit Nilrot.<sup>3)</sup> Dieser Farbstoff fluoresziert intensiv. Durch seine schlechte Wasserlöslichkeit lagert sich Nilrot bevorzugt auf hydrophoben Materialoberflächen an. Hierzu gehören Kunststoffe, aber auch Zellmembranen und Fetteinlagerungen biogener Materialien. Diese müssen vorher durch eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid zerstört werden. Mineralische Bestandteile werden aufgrund ihrer hydrophilen Oberfläche nicht eingefärbt.

Hier setzt die Arbeit der gemeinnützigen Gesellschaft zur Förderung der naturwissenschaftlich-technischen Forschung (GNF) an. Die Entwicklungen der Gruppe „Tensid- und Grenzflächenchemie“ sollen dazu führen, die Mikroplastikteilchen in der Probe durch Fluoreszenz optisch von ihrer anorganischen und biologischen Umgebung zu trennen. Da dies über die Modifikation der Eigenschaften von Farbstoffen selbst nur schwer steuerbar ist, haben wir Methoden gesucht, die den Farbstoff stärker an das Plastik binden als an das biogene Material. Von uns entwickelte Mikroemulsionen liefern dafür jetzt erste Ergebnisse.

### Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind Emulsionen, deren disperse Phase so fein verteilt ist, dass sichtbares Licht an ihr nicht gestreut wird. Trotz ihres klaren Erscheinungsbilds handelt es sich um disperse Systeme, in denen eine unlösliche Flüssigkeit mit Tensiden in einer zweiten Phase (häufig Wasser) fein verteilt wird. Diese disperse Natur der Mikroemulsionen äußert sich durch eine je nach Zusammensetzung der Mikroemulsion unterschiedlich stark ausgeprägte Opaleszenz: eine bläuliche Färbung der Mikroemulsion senkrecht zu einfallendem Licht (Abbildung links).

Die Aufgabe des Tensids in einer Mikroemulsion ist es zunächst, Mizellen zu bilden. Im Unterschied zu einer einfachen Lösung des Tensids sind in diese Mizellen Moleküle der unlöslichen Phase eingebaut. Ist die Aufnahmefähigkeit der Mizellen erschöpft, bildet der Rest der unlöslichen Flüssigkeit eine eigene Phase, die Exzessphase.

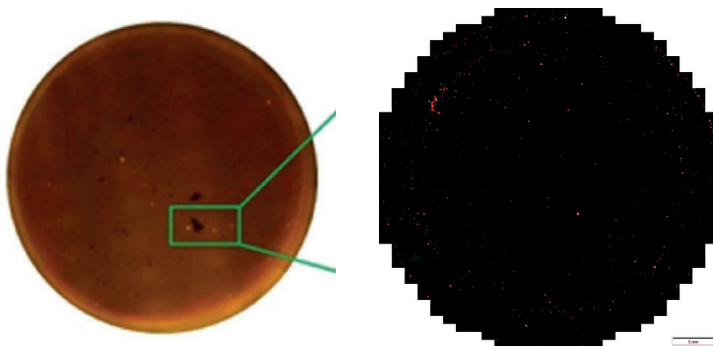
Mikroemulsionen sind stabil, und sie entstehen spontan. Die nanodisperse Struktur bildet sich durch Rühren der Mischung. Andere Emulsionen, deren viel größere Domänen häufig erst durch stärkeren Krafteintrag entstehen, sind dagegen temperatur- und stoßempfindlich. ▶

#### AUF EINEN BLICK

Bei Mikroplastik-Analysetechniken gibt es kaum systematische Methodenvergleiche.

Mikroplastikpartikel lassen sich durch Färben markieren und so unter dem Fluoreszenzmikroskop identifizieren.

Mikroemulsionen als Transportmedium zur Mikroplastikpartikelfärbung sind selektiv und verbessern das Signal-Rausch-Verhältnis gegenüber bisherigen Methoden.



Links: Foto mit Nilrot gefärbten Mikroplastiks (helle Punkte) auf einem Filter;<sup>4)</sup> rechts: mit einer Mikroemulsion eingefärbtes Mikroplastik (rötliche Punkte, Fluoreszenzmikroskopaufnahme). Bilder: Lit.<sup>4)</sup>; Gerhardt, GNF

### Mikroemulsionen zum Markieren von Mikroplastik

Die Mizellen der Mikroemulsion lassen sich – wie in der Pharmaindustrie häufig – als Transportmittel für unlösliche Moleküle einsetzen. Wir verwenden Mikroemulsionen mit Fluoreszenzfarbstoffen, um Mikroplastik selektiv zu markieren.

Hierbei erreichen wir gegenüber der in der Literatur beschriebenen Methode zur Einfärbung mindestens eine genauso gute, meistens stärkere Färbung. Dazu muss die Mikroemulsion einen Tag ohne weitere Probenvorbereitung auf die Probe einwirken. Zudem bleibt wegen der hohen Selektivität der Mikroemulsion das Filterpapier, mit dem die Partikel aufgefangen werden, ungefärbt. Der größere Farbunterschied verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis (Abbildung oben).

Wir hoffen, so in weiteren Untersuchungen wesentlich kleinere, schwächer leuchtende Partikel zu finden als bisher. Neben der vereinfachten Probenvorbereitung und den kürzeren Analysezeiten erwarten wir einen weiteren Vorteil der Methode: Um die Kunststoffart zu klassifizieren, muss zusätzlich zur Fluoreszenzmikroskopie, mit der die markierten Mikroplastikpartikel gezählt und vermessen werden, entweder eine IR- oder Ramananalyse der leuchtenden Partikel erfolgen. Da nicht mehr alle Partikel, sondern nur noch die mit dem Farbstoff markierten Partikel vermessen werden müssen, lässt sich auch hier die Analysezeit reduzieren.

In der Ramananalytik ist jedoch Fluoreszenz ein häufig auftretendes Problem, da die intensive Fluoreszenzstrahlung die schwachen Ramansignale meist vollständig über-

lagert. Wir haben in Zusammenarbeit mit Projektpartnern Kombinationen aus Anregungslasern und Farbstoffen gefunden, die sich für die Ramanspektroskopie eignen.

### Schnelle Mikroplastikanalytik

Die GNF, Mitglied in der Zuse-Gemeinschaft, hat sich zum Ziel gesetzt, Lösungen gegen die Verbreitung von Mikroplastik in der Umwelt zu entwickeln. Dazu gehören analytische Methoden für eine kostengünstige Detektion der Mikroplastikpartikel. Denn nur eine bezahlbare Routineanalytik führt zu mehr Untersuchungen und Studien und damit zu Aufmerksamkeit in der Öffentlichkeit und der Politik. Nur so lassen sich Grenzwerte, Richtlinien und Maßnahmen im Umgang mit Mikroplastik gesetzlich verankern.

In Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth sind Versuche mit verschiedenen Analysetechniken in Arbeit, um Vergleichbarkeit mit anderen Methoden zu erreichen. <<

- 1) [de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/](https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/)
- 2) K. L. Law, Kara Lavende, R. C. Thompson, *Science* 2014, 345, 144
- 3) G. Erni-Cassola, M. I. Gibson, R. C. Thompson, J. A. Christie-Oleza, *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 13641
- 4) T. Maes, R. Jessop, N. Wellner, K. Haupt, A. G. Mayes, *Sci. Rep.* 2017, 7, 44501

Open Access  
für Autoren  
leicht gemacht

Berechtigte Autoren an deutschen Institutionen können Open Access ohne Autorenggebühr veröffentlichen



Ausführliche  
Informationen siehe:  
[bit.ly/DEALAuthor](https://bit.ly/DEALAuthor)

GDCh

Publizieren Sie in Ihren  
Fachzeitschriften  
der GDCh!