

Schnelle, automatisierte Mikroplastik-Analytik mittels Laser Direct System für chemisches Imaging

Charakterisierung und Quantifizierung von Mikroplastik in Wasserproben aus marinen Bereichen



Autoren

Lars Hildebrandt, Fadi El Gareb,
Tristan Zimmermann, Ole Klein,
Kay-Christian Emeis, Daniel
Pröfrock¹
Andreas Kerstan²

¹Institut für Küstenforschung,
Helmholtz-Zentrum Geesthacht,
Deutschland

²Agilent Technologies

Einführung

Laut Schätzungen haben sich 75 % der in den letzten 65 Jahren produzierten 8,3 Milliarden metrischen Tonnen Kunststoff in Abfall verwandelt (1). Bis zu 13 Millionen metrische Tonnen dieses Abfalls landen jedes Jahr im Meer (2); neuen Schätzungen zufolge schwimmen 5,25 Billionen Kunststoffpartikel in den Ozeanen der Welt (3).

Wissenschaftler haben eine alarmierende ubiquitäre Verteilung und Persistenz der Kunststoffpartikel in aquatischen Ökosystemen festgestellt (4). Laut Modellvorhersagen sind 14 % der Kunststoffabfälle in der Oberflächenschicht von Ozeanen als so genanntes Mikroplastik einzustufen (oft definiert als Kunststoffpartikel mit einer Größe zwischen 1 µm und 5 mm) (5). Diese unverdaulichen und möglicherweise schädlichen Partikel sind durch UV- oder mechanische Einwirkung oder durch biologischen Abbau aus größeren Abfallteilen entstanden (6). Zur Bestätigung der Schätzwerte und zur Einhaltung von neuen gesetzlichen Maßnahmen (z. B. California Senate Bill 1422) und Richtlinien (Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie 2008/56/EG) besteht Bedarf nach genauen, zeitsparenden und robusten analytischen Arbeitsabläufen und Techniken.

Dabei eignen sich Techniken, die die Bestimmung von Größe, Form und Polymertyp von Mikroplastikpartikeln und eine schnelle Quantifizierung jedes Typs erlauben. Zum jetzigen Zeitpunkt stützen sich viele Studien wegen mangelnder Harmonisierung und fehlenden Standardverfahrensanweisungen (SOP) gezwungenerweise entweder auf die visuelle Identifizierung oder auf manuelle Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) bzw. Raman-Analyse der vermuteten Partikel. Diese Techniken sind äußerst zeitaufwändig und unter Umständen anfällig für anwenderbedingte systematische Fehler. In dieser Studie stellen wir einen innovativen Arbeitsablauf zur Analyse von Mikroplastik auf Grundlage von Laser Direct Infrared Imaging vor.

Experimentelles

Da es für die Vorbereitung und Analyse von Mikroplastikproben keine Standardverfahrensanweisungen gibt, sind viele Methoden entwickelt worden, die für Kontaminationen anfällig oder nicht zeiteffizient sind, bzw. die nur die Bearbeitung von kleinen, nicht repräsentativen Wasservolumen ermöglichen (7). Im Rahmen dieser Studie wurden Verfahren für alle Phasen der analytischen Kette entwickelt und angewendet. Dazu gehörten die Probennahme, der Aufschluss der Probenmatrix und die mikrospektroskopische Analyse mit LDIR. Es wurden umfangreiche Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminationen und zur Kontrolle von Sedimenten ergriffen. Prozedurale Blindproben wurden verwendet, um die verbleibende Kontamination zu quantifizieren. Alle Laborarbeiten im Labor und im Forschungsschiff erfolgten an Reinraumwerkbänken (Laminar Flow-Werkbänke). Die Effizienz der Luftfiltration der Reinraumwerkbänke lag bei 99,995 % für Schwebstoffe über 0,1 μm (gemäß DIN EN 1822-1). Darüber hinaus wurden in allen Laboren DustBox Luftreiniger¹ eingesetzt, um die Luft zu filtern.

Probenerfassung

Die Proben wurden während der Fahrt 270 (2019) des Forschungsschiffs Sonne von Hongkong nach Port Louis im Indischen Ozean genommen (Abbildung 1). Die Proben wurden aus einem großen Gebiet des Ozeans entnommen, von einer Region westlich der indonesischen Insel Sumatra bis zu einer Region östlich von Madagaskar.



Abbildung 1: Orte der Probennahmen entlang eines Transsektivs im Indischen Ozean.

Zur Probennahme diente ein Geesthacht Inert Microplastic Fractionator (GIMPF) (siehe Abbildung 2), mit dem große Volumen von Schwebstoffen (suspended particulate matter, SPM, $10 \mu\text{m} \leq d_{\text{SPM}}$) aus dem Meerwasser gefiltert wurden. Der zweikanalige GIMPF ermöglicht die Online-Fraktionierung der SPM (durch Edelstahl-Kartuschenfilter mit zwei unterschiedlichen Meshgrößen) in die Größenklassen $> 300 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m} \leq d \leq 300 \mu\text{m}$. Das Durchflusssystem wurde mit Meerwasser aus dem Moonpool des Schiffs bei 6 m unter dem Meeresspiegel gespeist. Das gesamte Probennahmesystem wurde aus Edelstahlkomponenten (AISI-316L) konstruiert und auf einer Aluminiumplatte montiert. Alle Dichtungen waren mit PFA ummantelt, um das Kontaminationsrisiko durch das Probennahmesystem auf ein Minimum zu begrenzen. An jeder Probennahmestelle wurde das System über einen 2- μm -Filter an der Rückseite des GIMPF rückgespült. Die gesamte Probennahmemenge betrug bis zu 61 m³ Wasser. Die Proben wurden mittels Vakuum aus den Kartuschenfiltern auf PTFE- und PC-Membranen (Porengröße 5 μm) filtriert und in braunen Glasflaschen aufbewahrt.



Abbildung 2: Vorder- und Rückseite des Geesthacht Inert Microplastic Fractionator (GIMPF).

Probenvorbereitung und Methodenvvalidierung

Vor der Verwendung wurden alle Glasteile dreimal mit milliQ-Wasser und vorgefiltertem Ethanol (30 %) gespült. Um störende natürliche organische und anorganische Matrixbestandteile zu entfernen, wurde die Fraktion $10 \mu\text{m} \leq d \leq 300 \mu\text{m}$ einem enzymatischen und oxidativen Aufschlussprotokoll unterzogen. Kurz gesagt wurden die Proben dazu mit Proteinase K, mit H₂O₂ in Gegenwart des Katalysators Fe²⁺ und mit Chitinase (Abbildung 3) behandelt und anschließend mithilfe von ZnCl₂-Lösung ($\rho = 1,7 \text{ g ml}^{-1}$) einer Dichtentrennung unterworfen.

¹www.dustbox.de

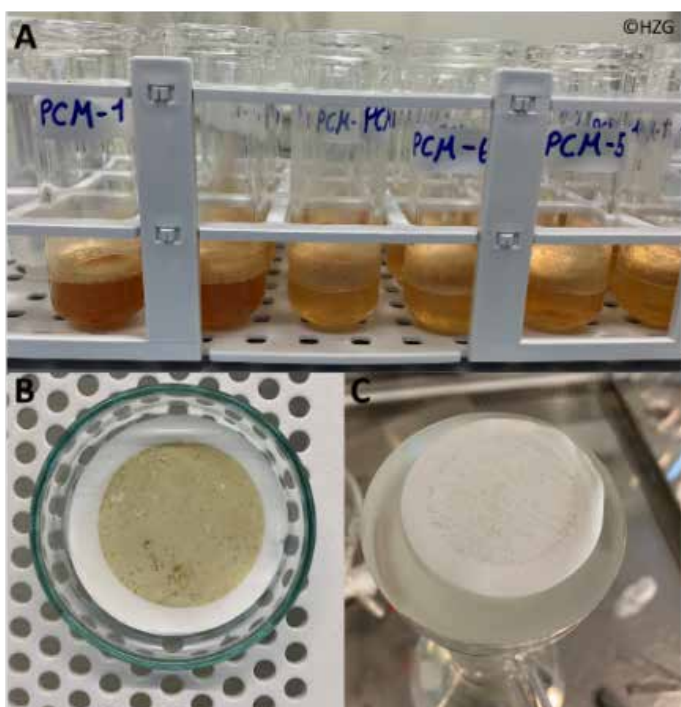


Abbildung 3: Enzymatischer und oxidativer Aufschluss. **A:** Katalytische Zersetzung des verbleibenden H_2O_2 durch Fe^{2+} . **B:** Probe vor dem Matrixaufschluss (auf einer PTFE-Membran). **C:** Probe nach dem Matrixaufschluss.

Geräte

Zur Identifizierung und Quantifizierung des Mikroplastiks in den Proben diente ein Agilent 8700 LDIR-System für chemisches Imaging. LDIR steht für Laser Direct Infrared Imaging und bezieht sich auf die Arbeitsweise des Geräts. Die Lichtquelle ist ein Quantenkaskadenlaser (QKL). Ein QKL ist ein Halbleiter-Laser, bei dem Elektronen durch eine Reihe von Quantentöpfen quantenmechanisch tunneln und der Energieunterschied als Licht abgegeben wird, wobei ein Wellenzahlbereich (λ^{-1} , in diesem Fall 1800 cm^{-1} bis 975 cm^{-1}) schnell durchlaufen werden kann. Durch die Kombination eines Einzelpunkt-Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektors (MCT) (thermoelektrische Kühlung) mit einer Schnellscan-Optik ergeben sich zwei nützliche Aktionsmodi. Im ersten Modus wählt das LDIR-System eine einzelne Wellenlänge und scannt durch das Objektiv, das sich gleichzeitig mit sehr hoher Geschwindigkeit über die Probe bewegt. Im zweiten Modus wird das Objektiv an einem Punkt geparkt, während der QKL einen Scan durch den Wellenzahlbereich durchführt und in unter einer Sekunde das gesamte Spektrum aufnimmt.

Im Rahmen der Mikroplastik-Analyse wurden beide Modi eingesetzt. Der Probenbereich wurde zunächst mit dem Scanmodus untersucht, d. h. es wurde ein schneller Scan bei einer einzelnen Wellenlänge durchgeführt. Das sich ergebende IR-Bild diente zur Lokalisierung von Partikeln in der Probe und zur Beschreibung der Partikelgröße und -gestalt. Nach der Lokalisierung bewegte sich das LDIR-System automatisch zu jedem Partikel im Bild und nahm ein Gesamtspektrum

im abgedeckten Wellenzahlbereich auf. Nach der Aufnahme wurde das Spektrum jedes Partikels sofort und in Echtzeit mit einer Mikroplastik-Spektrenbibliothek verglichen. Die beste Übereinstimmung des gemessenen Spektrums mit der Spektrenbibliothek wurde ermittelt und für jeden Partikel berichtet. Die Spektrenbibliothek stammte von gut etablierten Quellen und die darin enthaltene Auswahl an Spektren war für die Mikroplastik-Analyse in Meerwasserproben relevant.

Das Gerät nutzte eine Kamera mit großem Sichtfeld für die Ansicht der Gesamtprobe und ein Objektiv in Mikroskopqualität für die Erfassung von stark vergrößerten Details je nach Bedarf. Die vollständig automatisierte Analyse von 800 Partikeln und der Vergleich der erzeugten Spektren mit der Datenbank dauerte ungefähr eine Stunde.

Probenanalyse

Aufgereinigte Proben ($< 300\text{ }\mu\text{m}$) wurden in Ethanol (50 %) suspendiert und auf Objektträgern für Infrarotreflexion ($7,5 \times 2,5\text{ cm}$; MirriR, Kevley Technologies) aufgetragen. Die Glasobjektträger wurden in Transflexion mit automatisiertem LDIR (QKL) Imaging (8700 LDIR, Agilent Technologies) analysiert. Für alle Analysen wurde das automatisierte Partikelanalyseprotokoll der Agilent Clarity Software (Version 1.1.2), die das LDIR-System steuert, verwendet. Die Empfindlichkeit wurde auf maximal eingestellt und die spektrale Auflösung auf 8 cm^{-1} . Es wurden Partikel im Bereich $20\text{ }\mu\text{m}$ bis $5000\text{ }\mu\text{m}$ analysiert, im automatisierten Modus ist jedoch eine Ausweitung des Analysenbereichs bis auf $10\text{ }\mu\text{m}$ möglich.

Während des automatisierten Arbeitsablaufs der Agilent Clarity Software wird ein IR-Spektrum von jedem Partikel aufgenommen. Der Vergleich dieses Spektrums mit der Spektrenbibliothek (> 420 Referenzspektren) und die Datenverarbeitung erfolgten in Echtzeit. Die Statistiken und die Schwellenwerte für eine positive Zuordnung wurden an die Analyse angepasst. Nach Durchführung des automatisierten Arbeitsablaufs wurden die Ergebnisse manuell im Transflexionsmodus und teilweise mit der μ -ATR-Funktion des LDIR-Systems geprüft.

Mögliche Mikroplastikpartikel und Fasern mit $d > 300\text{ }\mu\text{m}$ wurden mit ATR-FTIR-Spektroskopie (Diamant- oder Germaniumkristall) und auch mit dem LDIR-System im Transflexionsmodus und seinem μ -ATR-Modul untersucht. Die ATR-FTIR-Spektren wurden mit der siMPle Datenbank (<https://simple-plastics.eu>) verglichen. Die Fraktion $> 300\text{ }\mu\text{m}$ soll im Rahmen dieser Application Note jedoch nicht weiter diskutiert werden.

Methodenvalidierung

Bisher sind noch keine zertifizierten Mikroplastik-Referenzmaterialien im Handel erhältlich. Daher wurde die Validierung mithilfe unserer internen Referenzmaterialien (PE-, PET-, PP- und PVDC-Partikel [$20 - 500\text{ }\mu\text{m}$]) durchgeführt (7). Über 95 % der Partikel konnten mit dem oben beschriebenen Arbeitsablauf korrekt identifiziert werden. Es wurde auch ein für die Probenmatrix passendes zertifiziertes Referenzmaterial (Plankton, BCR-414, JRC) analysiert (Abbildung 4). Beide Analysen dienten zur Erweiterung der Spektrenbibliothek des LDIR 8700 mit IR-Spektren von natürlichen und zugesetzten anthropogenen Partikeln.

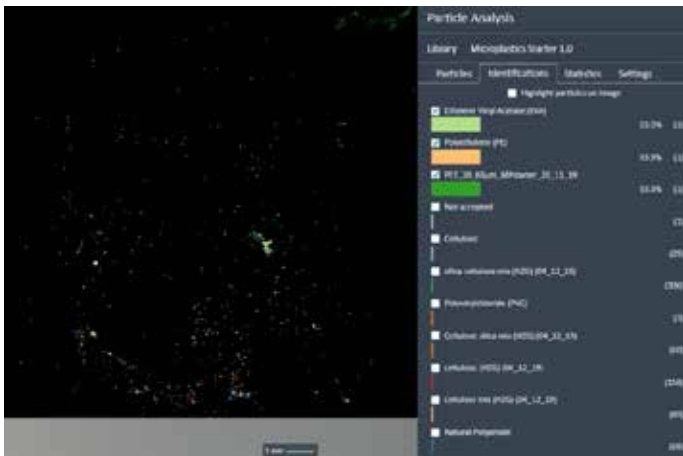


Abbildung 4: IR-Falschfarbenbilder und Polymertyp-Statistik des zertifizierten Plankton-Referenzmaterials (BCR-414) aus dem automatisierten LDIR-Arbeitsablaufs zur Analyse.

Ergebnisse und Diskussion

Die Mikroplastik-Konzentrationen ($> 20 \mu\text{m}$) der Probennahmestellen 1 bis 7 lagen zwischen 10 und 226 Partikel/Fasern m^{-3} (Tabelle 1). In den 7 Proben wurden 30 471 natürliche und 635 synthetische Partikel sowie 14 unterschiedliche Polymer-Cluster festgestellt. Die häufigsten Cluster waren Acrylate/Polyurethane/Lack (39,2 %), PET (26,0 %), PE-Cl (7,1 %), PVC (6,0 %), PE (5,2 %), PP (5,2 %) und Gummi (4,3 %). 94,9 % der Mikroplastikpartikel/-fasern hatten einen Durchmesser $< 100 \mu\text{m}$ (Abbildung 5).

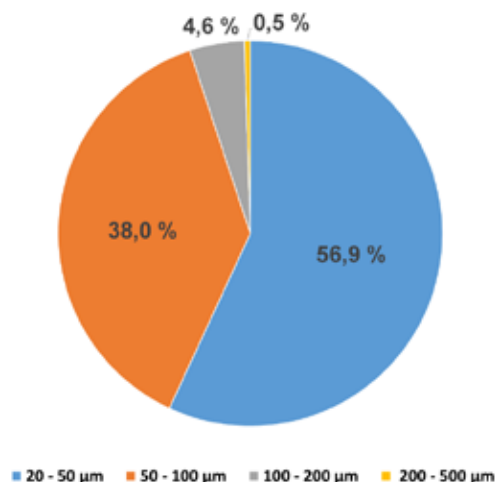


Abbildung 5: Größenklassen der identifizierten Mikroplastikpartikel/-fasern in Prozent.

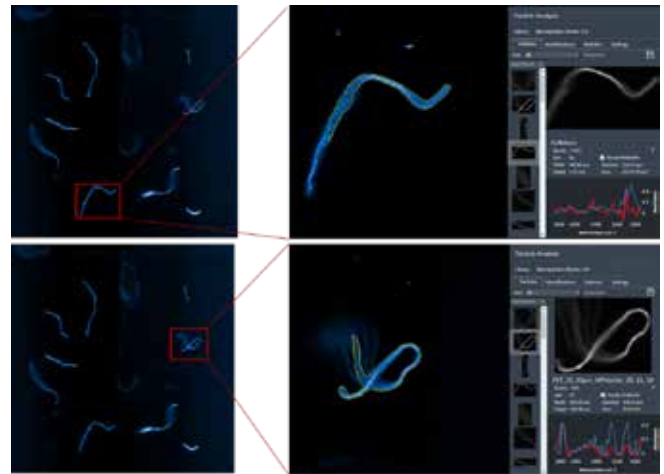


Abbildung 6: Diese Fasern (> 300 µm) wurden als Cellulose (oberes Bild; enthalten Indigoblau-Farbstoff, bestätigt durch Ramananalyse), PET (unteres Bild) und PP (nicht gezeigt) identifiziert. Die Untersuchung dieser Fasern ergab zu 100 % übereinstimmende Ergebnisse von ATR-FTIR-Spektroskopie und LDIR Imaging.

Auch nach der fast vollständigen Matrixentfernung hatten 97,4 % der identifizierten Partikel einen natürlichen Ursprung (IR-Spektren von Cellulose, Silikate, Kohle, Chitin und natürlichen Polyamiden), und nur 2,6 % wurden synthetischen Polymertypen zugeordnet (Abbildung 7). Domogalla-Urbansky *et al.* (2018) haben Verhältnisse von Mikroplastikpartikeln zu natürlichen Partikeln von 1:100 bis 1:1000 beschrieben (ebenfalls nach Probenvorbereitung) (8).

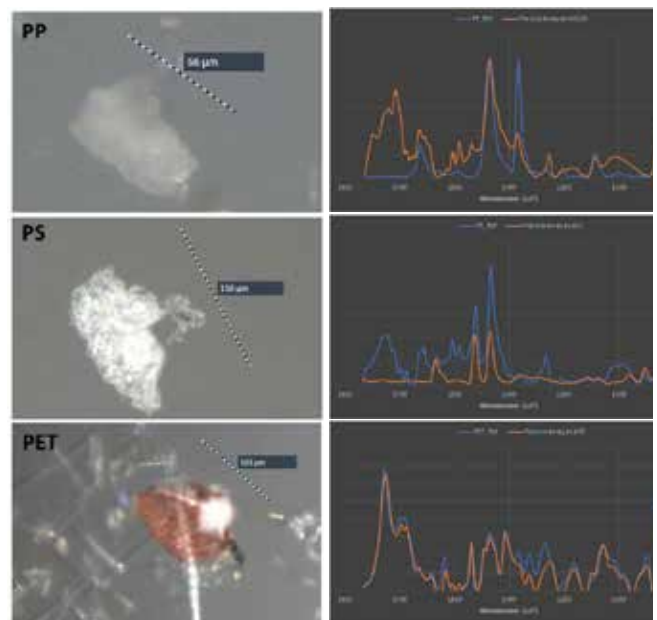


Abbildung 7: Verschiedene in Wasserproben aus dem Indischen Ozean nachgewiesene Mikroplastiktypen ($< 300 \mu\text{m}$). Die Spektren von Polypropylen (oben) und Polystyrol (Mitte) wurden manuell aufgenommen, während das Spektrum von Polyethylenterephthalat (unten) aus der automatisierten Analyse stammt.

Tabelle 1: Das gefilterte Volumen, die Probenahmeestelle und die Anzahl der festgestellten Mikroplastikpartikel an jeder Messstation. Die häufigsten Polymertypen sind auch jeweils aufgeführt.

Station	Probenvolumen [m ³]	Koordinaten	Anzahl der Partikel/Fasern	Anzahl der Mikroplastikpartikel/-fasern	Häufigster Mikroplastiktyp (Anz.)	Mikroplastik-Konzentration [MPs m ⁻³]
1	2,3	07° 17,86' S, 97° 45,85' E	3150	47	PET (20)	21
2	5,7	07° 33,607' S 95° 59,252' E	524	54	PET (32)	10
3	1,1	08° 08,165' S 92° 05,016' E	2112	67	PP (22)	62
4	1,3	08° 20,93' S 90° 38,76' E	16687	293	Acrylate/Polyurethane/Lack (116)	226
5	1,3	08° 55,25' S 86° 45,32' E	2938	109	PET (40)	86
6	1,4	09° 06,639' S 85° 27,92' E	5110	239	Acrylate/Polyurethane/Lack (69)	165
7	1,4	09° 32,11' S 82° 34,58' E	857	15	PS (5)	11

In anderen Studien konnte nur ein gewisser Prozentsatz der Probensuspension oder ein kleiner Bereich der gefilterten Probe analysiert werden (9, 10). In der vorliegenden Studie erlaubten das Aufschlussprotokoll und das LDIR Imaging eines großen Objektträgers jedoch die vollständige Analyse aller Proben. Dank der Messtechnik konnte die mit jeglichen Extrapolationen verbundene Unsicherheit gesenkt werden.

Eine spektroskopische Analyse der Partikel zusätzlich zur visuellen Identifizierung ist wichtig, da natürliche und farblose synthetische Partikel oft ähnlich aussehen (selbst Perlen) (siehe Abbildung 8).

In Abbildung 9 ist dargestellt, wie sich Mikroplastikpartikel an natürliche Partikel, z. B. Diatomeen, anlagern können. In diesem Fall wurde die μ -ATR-Funktion des LDIR verwendet, um den Polymertyp zu ermitteln (sehr gute Übereinstimmung mit Bibliotheksspektrum). Es war sogar möglich, den Kristall direkt auf den an die Diatomee angelagerten Partikel zu setzen, um das Ergebnis der automatisierten Analyse zu prüfen.

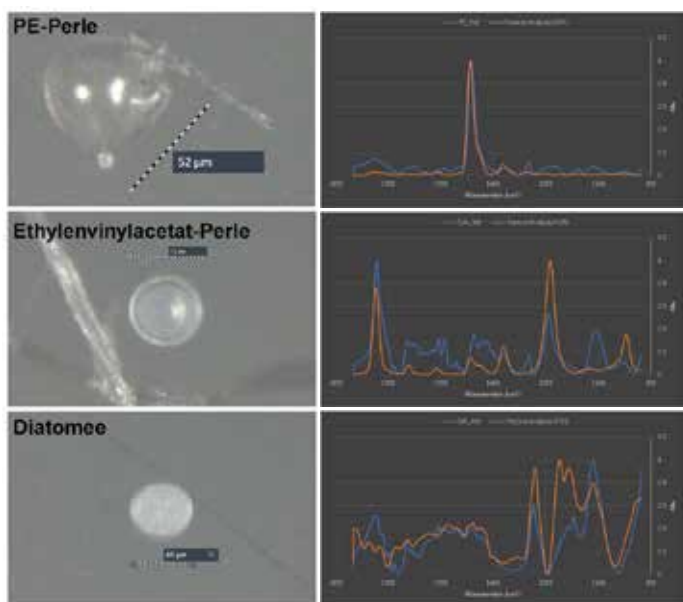


Abbildung 8: Bilder (links) und IR-Spektren (Vergleich zum am besten passenden Bibliotheksspektrum) von zwei Mikroplastikperlen (PE und Ethylvinylacetat). Im unteren Bild ist eine Diatomee abgebildet, die in den Proben von der LDIR-Analyse erkannt wurde.

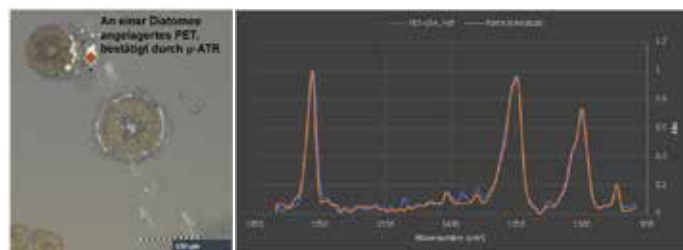


Abbildung 9: Bilder (links) und μ -ATR-IR-Spektrum (Vergleich zum am besten passenden Bibliotheksspektrum) eines an eine Diatomee angelagerten PET-Partikels (orangefarben gekennzeichnet).

Auf Grundlage des Längen-Breitenverhältnisses von 3 (11) wurden die meisten Mikroplastikteile als Fragmente und nicht als Mikrofasern identifiziert. Die Fasererkennung ist ziemlich anspruchsvoll, insbesondere im Rahmen von Einzelpunkt-Imaging-Methoden. Trotzdem können Fasern in Umweltproben vom LDIR Imaging leicht erkannt werden (siehe Abbildung 6).

Die Kontamination von Messungen durch Fasern aus der Luft ist ein wissenschaftlich allgemein anerkanntes Problem (12). Daher liegt der niedrigere Anteil der Mikrofasern im Vergleich zu anderen Studien unter Umständen an der konsequenten Verwendung von Reinraumwerkbänken.



Abbildung 10: Bild eines Aggregats von Cellulosefasern und natürlichen Partikeln, die mithilfe des LDIR aufgenommen wurden.

Zur Analyse von verhedderten Fasern (bezüglich der enthaltenen Polymere) und Partikelaggregaten (Abbildung 10), wurden manuelle Einzelpeak- (Abbildung 11) oder hyperspektrale Imaging-Funktionen des LDIR angewendet.

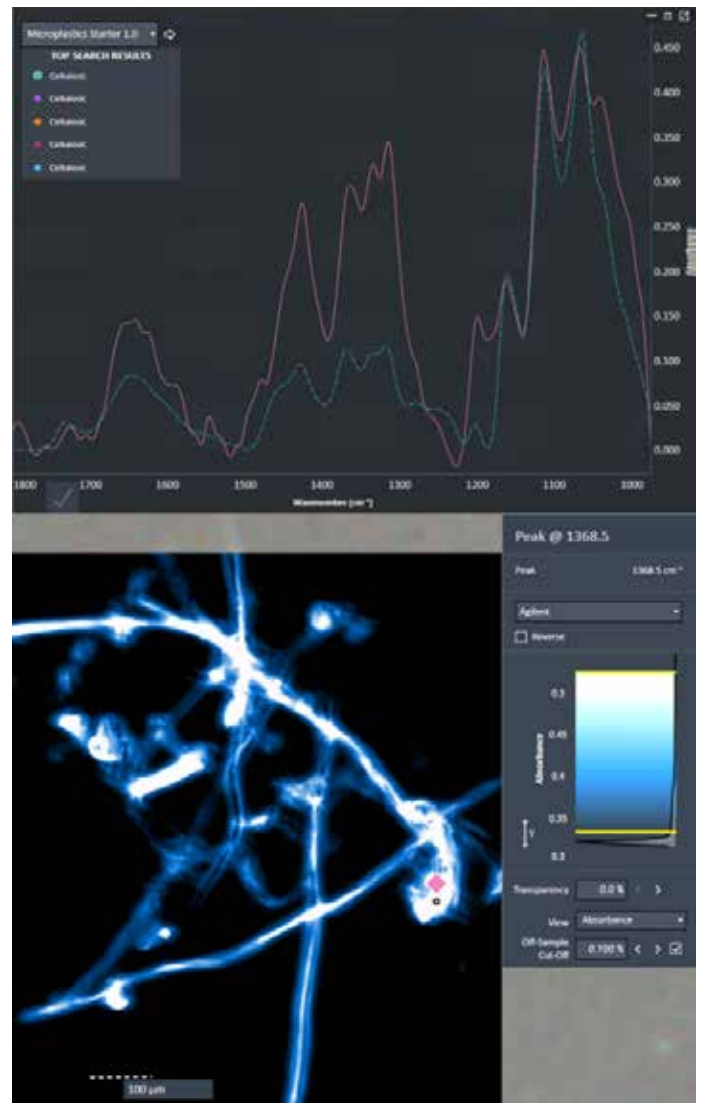


Abbildung 11: Das IR-Einzelpeak-Bild bei $\tilde{\nu} = 1368,5 \text{ cm}^{-1}$ (unten rechts) und das IR-Spektrum (oben) des Aggregats aus Cellulosefasern und natürlichen Partikeln aus Abbildung 10.

Die Multipeak-Analyse in Kombination mit μ -ATR erwies sich bei Partikeln mit biofilmbedeckten Bereichen als wertvoll. In Abbildung 12 ist beispielsweise ein großer Polyurethan (PU)-Partikel dargestellt. Es wurden Bereiche mit eindeutigen IR-Spektren von Cellulose und Spektren mit guter Übereinstimmung mit PU- und Acrylatspektren gemessen. Diese wurden durch manuelle Transflexions- und μ -ATR-Analyse bestätigt. Das LDIR Imaging liefert eine gute räumliche Trennung solcher unterschiedlichen Domänen in Umweltaggregaten, ist jedoch auch für Partikel aus Polymermischungen und Kompositen nützlich. Durch Multipeak-Analyse können die unterschiedlichen Komponenten solcher Mischungen in Umweltmikroplastik identifiziert werden.

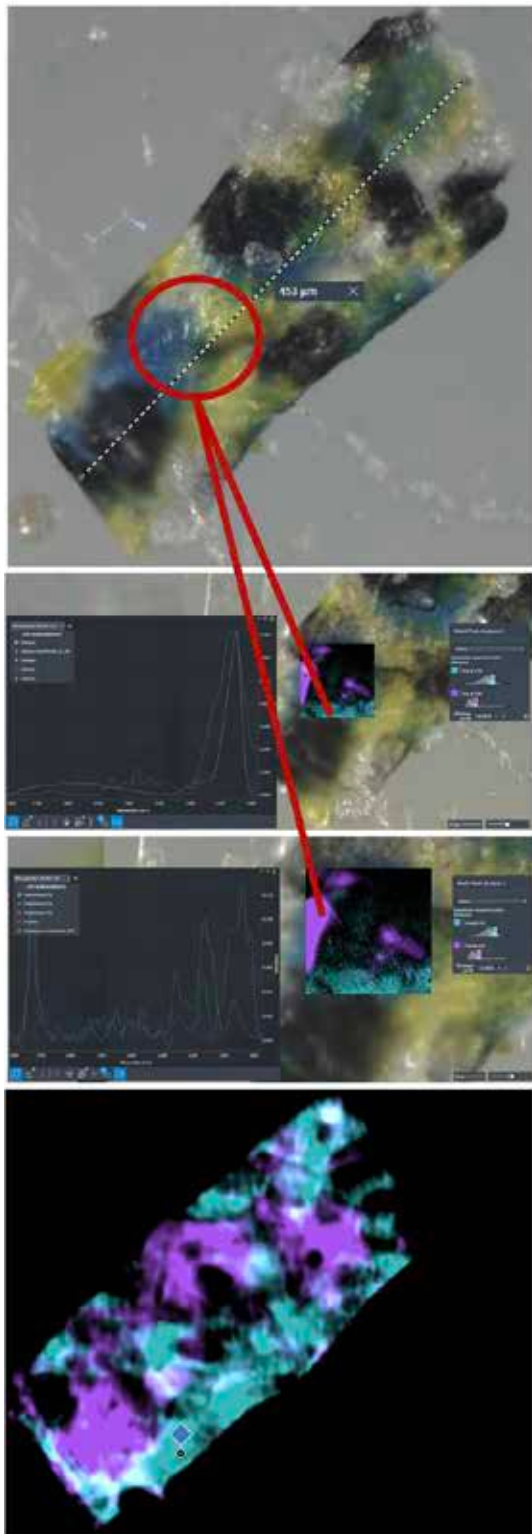


Abbildung 12: PU-Partikel, der vermutlich von Biofilm besiedelt ist (oben), analysiert durch Multipeak-Imaging (unten), mit starker Absorption bei $\tilde{\nu} = 1045 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (Mitte). Die violettfarbenen Bereiche besitzen eine gute Übereinstimmung mit Cellulose-Referenzspektren (2. Bild) und die türkisfarbenen Domänen entsprechen PU- und Acrylat-Spektren (3. Bild).

Vergleich mit anderen Mikroplastikstudien

Obwohl Vergleiche zwischen Studien durch die Verwendung von unterschiedlichen Methoden (Probennahme und Detektion) erschwert werden, liegen die hier berichteten Konzentrationen ($10\text{--}226 \text{ MPa m}^{-3}$) gut im Bereich anderer Studien auf Grundlage von FTIR- oder Raman-Mikrospektroskopie. Lorenz *et al.* (2019) fanden zwischen 0,1 und 245,4 Mikroplastikpartikel m^{-3} in Mantanz-Proben aus der südlichen Nordsee (Oberflächenwasser) (9). Enders *et al.* (2015) bestimmten zwischen 13 und 501 MPa m^{-3} in Proben, die mit einem Gerät zur fraktionierten Filtration im Atlantik (3 m unter der Wasseroberfläche) entnommen wurden (13). Modelle und Überwachungsdaten lassen darauf schließen, dass die Mikroplastik-Konzentration im Oberflächenwasser bis zu 30fach höher ist als in der Wassersäule (14–16). Daher ist es wahrscheinlich, dass der Probennahmebereich vergleichsweise stark mit Kunststoffpartikeln verunreinigt ist, da die Konzentrationen an der Oberfläche höher liegen.

Auch die im Rahmen dieser Studie bestimmten Polymertypen scheinen diese Hypothese zu stützen. Die zweithäufigsten (PET), dritthäufigsten (PE-Cl) und vierthäufigsten (PVC) Polymere in dieser Studie besitzen gewöhnlich eine höhere Dichte als Meerwasser (die am häufigsten festgestellte Polymerklasse, d. h. Acrylate/Polyurethane/Lack, besitzt eine breite Dichteverteilung). Es ist bemerkenswert, dass die Polymere niedriger Dichte PE und PP (50 % des hergestellten Volumens) bei den festgestellten Mikroplastikpartikeln jeweils nur einen Anteil von 5,2 % besitzen. Diese Polymere bleiben an der Oberfläche, bis biologische Fäulnisprozesse ein Absinken und den Transport zum Meeresboden bewirken. Diese Hypothese muss jedoch durch Probennahme in unterschiedlichen Tiefen (Tiefenprofil) im Rahmen zukünftiger Studien geprüft werden.

Schlussfolgerungen

LDIR Imaging wurde erfolgreich eingesetzt, um Mikroplastikpartikel und -fasern aus großvolumigen Meerwasserproben zu bestimmen und zu charakterisieren. Die Ergebnisse liefern einen Hinweis auf eine vergleichsweise hohe Mikroplastik-Kontamination.

Die Ergebnisse des automatisierten Arbeitsablaufs wurden visuell, durch mindestens 5 manuelle Transflexions-IR-Messungen und teilweise durch μ -ATR IR-Analyse gründlich geprüft. Bei der Fraktion $> 300 \text{ µm}$ wurde eine gute Übereinstimmung zwischen LDIR Imaging (mithilfe einer gut etablierten Mikroplastik-Spektrenbibliothek) und der herkömmlichen ATR-FTIR-Analyse festgestellt. Die Erweiterung der Datenbank in Form von typischen Matrixspektren half bei der Verbesserung der Genauigkeit des Arbeitsablaufs.

Wegen der großen Zeiteinsparung und des hohen Automatisierungsgrads verspricht diese Technik, zur mikrospektroskopischen Methode der Wahl zu werden, d. h. im Rahmen von Mikroplastik-Studien im Großmaßstab bzw. bei der Überwachung, die eine schnelle Bereitstellung der Daten erfordert.

Literatur

1. Geyer, R., J.R. Jambeck, and K.L. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Science Advances, **2017**, 3(7): p. e1700782.
2. Jambeck, J.R., R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, and K.L. Law, *Plastic waste inputs from land into the ocean*. Science, **2015**, 347(6223): p. 768.
3. Eriksen, M., L. Lebreton, H. Carson, M. Thiel, C. Moore, J. Borerro, F. Galgani, P. Ryan, and J. Reisser, *Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea*. PLoS ONE, **2014**, 9.
4. Ivleva, N.P., A.C. Wiesheu, and R. Niessner, *Microplastic in Aquatic Ecosystems*. Angewandte Chemie International Edition, **2017**, 56(7): p. 1720-1739.
5. Koelmans, A., M. Kooi, K. Law, and E. Seville, *All is not lost: Deriving a top-down mass budget of plastic at sea*. Environmental Research Letters, **2017**, 12.
6. Song, Y.K., S.H. Hong, M. Jang, G.M. Han, S.W. Jung, and W.J. Shim, *Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type*. Environmental Science & Technology, **2017**, 51(8): p. 4368-4376.
7. Hildebrandt, L., N. Voigt, T. Zimmermann, A. Reese, and D. Proefrock, *Evaluation of continuous flow centrifugation as an alternative technique to sample microplastic from water bodies*. Marine Environmental Research, **2019**, 151: p. 104768.
8. Domogalla-Urbansky, J., P.M. Anger, H. Ferling, F. Rager, A.C. Wiesheu, R. Niessner, N.P. Ivleva, and J. Schwaiger, *Raman microspectroscopic identification of microplastic particles in freshwater bivalves (Unio pictorum) exposed to sewage treatment plant effluents under different exposure scenarios*. Environ Sci Pollut Res Int, **2019**, 26(2): p. 2007-2012.
9. Lorenz, C., L. Roscher, M.S. Meyer, L. Hildebrandt, J. Prume, M.G.J. Löder, S. Primpke, and G. Gerdt, *Spatial distribution of microplastics in sediments and surface waters of the southern North Sea*. Environmental Pollution, **2019**, 252: p. 1719-1729.
10. Domogalla-Urbansky, J., P.M. Anger, H. Ferling, F. Rager, A.C. Wiesheu, R. Niessner, N.P. Ivleva, and J. Schwaiger, *Raman microspectroscopic identification of microplastic particles in freshwater bivalves (Unio pictorum) exposed to sewage treatment plant effluents under different exposure scenarios*. Environmental Science and Pollution Research, **2019**, 26(2): p. 2007-2012.
11. Cole, M., *A novel method for preparing microplastic fibers*. Scientific Reports, **2016**, 6(1): p. 34519.
12. Prata, J.C., J.L. Castro, J.P. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, and M. Cerqueira, *The importance of contamination control in airborne fibers and microplastic sampling: Experiences from indoor and outdoor air sampling in Aveiro, Portugal*. Marine Pollution Bulletin, **2020**, 159: p. 111522.
13. Enders, K., R. Lenz, C.A. Stedmon, and T.G. Nielsen, *Abundance, size and polymer composition of marine microplastics $\geq 10\mu\text{m}$ in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution*. Marine Pollution Bulletin, **2015**, 100(1): p. 70-81.
14. Kooi, M., J. Reisser, B. Slat, F.F. Ferrari, M.S. Schmid, S. Cunsolo, R. Brambini, K. Noble, L.-A. Sirks, T.E.W. Linders, R.I. Schoeneich-Argent, and A.A. Koelmans, *The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean*. Scientific Reports, **2016**, 6(1): p. 33882.
15. Brunner, K., T. Kukulka, G. Proskurowski, and K.L. Law, *Passive buoyant tracers in the ocean surface boundary layer: 2. Observations and simulations of microplastic marine debris*. Journal of Geophysical Research: Oceans, **2015**, 120(11): p. 7559-7573.
16. Lenaker, P.L., A.K. Baldwin, S.R. Corsi, S.A. Mason, P.C. Reneau, and J.W. Scott, *Vertical Distribution of Microplastics in the Water Column and Surficial Sediment from the Milwaukee River Basin to Lake Michigan*. Environmental Science & Technology, **2019**, 53(21): p. 12227-12237.

Weitere Informationen

Diese Application Note beschreibt einen Teil laufender Arbeiten zur Methodenentwicklung und mit einem großen Datensatz. Es ist geplant, diese Arbeiten in einer wissenschaftlichen Zeitschrift mit Peer-Review zu veröffentlichen.

www.agilent.com/chem

DE.6083912037

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2020
Gedruckt in den USA, 12. Oktober 2020
5994-2421DEE