

Tierwelt leidet an Plastikabfällen

FTIR-Analyse von Polymeren in Mägen von Eissturmvögeln

Dr. J. A. van Franeker, Albert van Oyen, Marion Egelkraut-Holtus

Im Herbst 2014 fand auf der niederländischen Insel Texel der „Fulmar Litter Monitoring“-Workshop statt, veranstaltet vom IMARES Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies. Der Fokus dieses Workshops liegt auf der Analyse von Mägen toter Eissturmvögel (*Fulmarus glacialis*), die an den Küsten der Nordsee gefunden werden.



Im Rahmen des Workshops lernen die Teilnehmer unter der Anleitung von Dr. Jan. A. van Franeker (Bild 1), die Vögel von außen und innen zu begutachten, um zur Kategorisierung der Tiere deren Alter, Geschlecht und andere wichtige Hinweise aufzunehmen. Nach der Außenbesichtigung wird der Vogel innen untersucht. Für die hier gezeigte Applikation ist der Mageninhalt des Vogels von Interesse. Der Magen eines Eissturmvogels erstreckt sich nahezu über den ganzen Körper, da er ganze Fische zu verdauen hat.

Dieser Magen ist in zwei Mägen unterteilt: Proventriculus und Gizzard. Es findet im großen Proventriculus die Vorverdauung statt und harte Teile werden im Gizzard gemahlen und zur Nahrung gewandelt (Bild 2).

Die Nordseeländer haben die Bedrohung durch Kunststoffe lange erkannt, und ihr Ziel



Bild 1: Dr. J. A. van Franeker im Workshop (2014) beim Sezieren eines Jungvogels, dessen Mageninhalt Bild 2 zeigt.

ist es, deren Konzentration im Meer so weit zu reduzieren, dass die meisten Eissturmvögel weniger als 0,1 g Plastik im Magen haben (bzw. höchstens 10 % der Vögel mehr als 0,1 g). Diese Werte werden in den fünf Regionen der Anrainerküsten der Nordsee statistisch nicht erreicht (Bild 4, Seite 20).

Zwar ernähren sich Eissturmvögel von allem was schwimmt, wie Fische und Tintenfische, jedoch nehmen die Vögel auch Kunststoffabfall auf. Sie verwechseln ihn mit Nahrung, er ist Beiwerk beim Fischen, oder ist eventuell auch im Fisch angereichert. Der Eissturmvogel fischt an der Seewasserfläche bis maximal 2 m Tauchtiefe, wo sich hauptsächlich leichte Polymere wie Polyethylene und Polypropylene finden. Der Abfall ist in seiner Erscheinung sehr vielfältig,

so dass eine optische Kategorisierung eingeführt wurde, zum Beispiel: industriell, angewendet/gebraucht, kein Plastik und Verschmutzung. Die präzise Statistik für die Eissturmvögel in den Niederlanden von 2009 bis 2013 lautet:

227 Eissturmvögel wurden untersucht, 94 % hatten Plastik in ihren Mägen. Der Mittelwert von Material pro Magen waren 28 Partikel mit einem Gesamtgewicht von ca. 0,3 g. Der kritische EcoQO-Wert von 0,1 g an Plastik wurde von 52 % der Vögel überschritten [1].

Oberflächlich gesehen, mag das wenig erscheinen – bezogen auf das Körpergewicht eines Eissturmvogels entsprechen 0,3 g Plastik guten 20 g Plastik im Körper eines 70 kg schweren Menschen, also einem Fünftel einer Tafel Schokolade (vergleiche Bild 5).



Bild 2: Mageninhalt eines Eissturmvogels: viele Polymerpartikel in unterschiedlichsten Größen und Erscheinungsformen. Diese Untersuchung wird von Dr. van Franeker seit Jahren durchgeführt und statistisch erfasst.

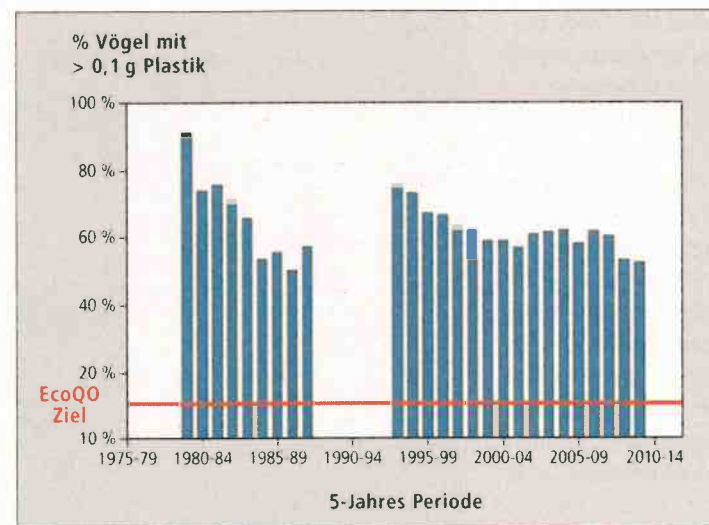


Bild 3: Trend-Analyse (fünf Jahre zusammengefasst) für das Auftreten von Plastik in den Mägen von Eissturmvögeln in den Niederlanden. Der Trend zeigt ein leichtes Abfallen über die Jahre, ist jedoch noch immer deutlich von den gesteckten Zielen (EcoQO target) entfernt. So sollten weniger als 10 % der Vögel den Grenzwert von 0,1 g Plastik im Magen überschreiten.

Wozu die FTIR-Messtechnik?

Mit dieser Messtechnik der Infrarotspektroskopie lassen sich alle Arten von Stoffen und deren Erscheinungsformen zerstörungsfrei messen, also auch Plastik aus den Eissturmvogelmägen. Rüstet man das FTIR-Gerät (IRAffinity-1S) mit einer Einfach-Reflexions-ATR-Einheit (Quest™) aus, kann man die Proben direkt messen. Die Probenvorbereitung besteht in einem Abtrocknen der Proben mit Papier nach kurzer Reinigung mit Wasser. Unter dieser Voraussetzung erwartet man ein sauberes Polymer.

Unter der Verwendung einer ATR-Einheit versteht man eine Oberflächenmessung, die in diesem Fall mit ca. 2 µm in die Oberfläche hinein durchgeführt wird. Die Probe wird hierzu auf ein Messfenster aus Diamant gelegt und mit einem Stempel an dieses Fenster angedrückt. Die gemessenen Infrarotspektren helfen bei der Identifizierung der Polymere – und dies innerhalb von Sekunden! Die Messdauer und Analyse beträgt eine Minute. FTIR-ATR ist deshalb eine geeignete Methode, um größere Probenmengen (zum Beispiel auch für Monitoring-Zwecke) zu messen.

Messergebnisse

Ein großes Problem bei der Analyse von natürlichen Feldproben ist die falsche Analyse. Das ist an einem dünnen Stück Folie erklärt: Das erhaltene Spektrum des Folienstücks wird mit Hilfe einer reinen Polymerbibliothek weiter analysiert. Das Ergebnis der Suche ordnet das Material dem Polyamid (Nylon) zu. Der rein optische Vergleich der Spektrenstruktur wie auch das Suchergebnis in der Bibliothek mit einem Treffer bei 700 (gute Übereinstimmung über 900) zeigen deutlich, dass keine gute Übereinstimmung erzielt wurde.

Erweitert man eine Bibliothek um das Know-how um diese Fremdprobe herum, so wird die Trefferquote besser und verlässlicher. Für eine bessere

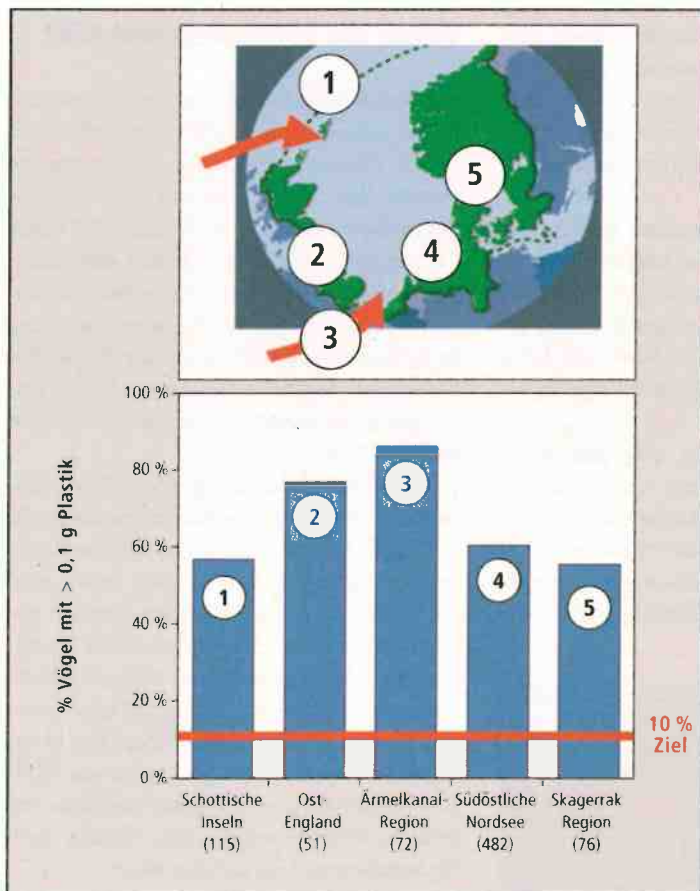


Bild 4: Dargestellt ist die regionale Statistik der Anrainerstaaten der Nordsee für das Auftreten von Plastik in den Mägen von Eissturmvögeln in der Nordsee, wobei zum Vergleich in dem Balkendiagramm das 10 % Ziel des EcoQO eingetragen ist.

Analytik werden hier viele zusätzliche Fakten benötigt, zum Beispiel: was frisst der Vogel, welche Konsistenz hat die Magenflüssigkeit, und so weiter.

Um das Spektrum, welches Bild 7 zeigt, besser einsortieren zu können, werden noch zwei andere Referenzspektren (Bild 8) benötigt:

1. Fischhaut und 2. Fett des Magens. Kombiniert man hier das Fett des Eissturmvogels mit dem Spektrum von Fischhaut, so erhält man das Spektrum in Bild 7.

Das zweite Beispiel zeigt ein Fragment mit der Beschreibung „weiß mit rauher Oberfläche.“ Jetzt führt die Bibliothekssuche zu einem korrekten Ergebnis. Polypropylen ist ein Teil des Spektrums. Dazu kommen noch Proteine und kleine Anteile an Fett. Alle drei machen das Spektrum aus. Das Polymer wird mit einer Treffergenauigkeit von 930 von maximal 1000 gefunden.

Diskussion der Messergebnisse

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie lassen sich die Stoffe untersuchen, die sich im Eis-



Bild 6: Dünner Kunststofffilm, der mit der Quest Diamant-Einfach-Reflexionseinheit im FTIR-Spektrometer gemessen wurde.

sturmvogelmagen angereichert haben. Durch die eingesetzte Oberflächenanalyse lassen sich die Materialien in einer Schichtdicke von 2 µm bestimmen. Je nach Werdegang des Partikels weist dieser eine gewisse Rauigkeit auf, in die sich Verdauungsflüssigkeiten festsetzen können.

Aufgrund der fetten Nahrung wird in vielen der Proben Fett gefunden, das sich in den Poren der Oberflächen festsetzt. Würde man diese Proben mit Fettentferner waschen, könnte das Infrarotspektrum der gesäuberten Oberfläche wiederum zu einer höheren Trefferquote führen. Mit diesem Wissen lässt sich ein schnelles Screening der Partikel an ungereinigten Oberflächen durchführen.

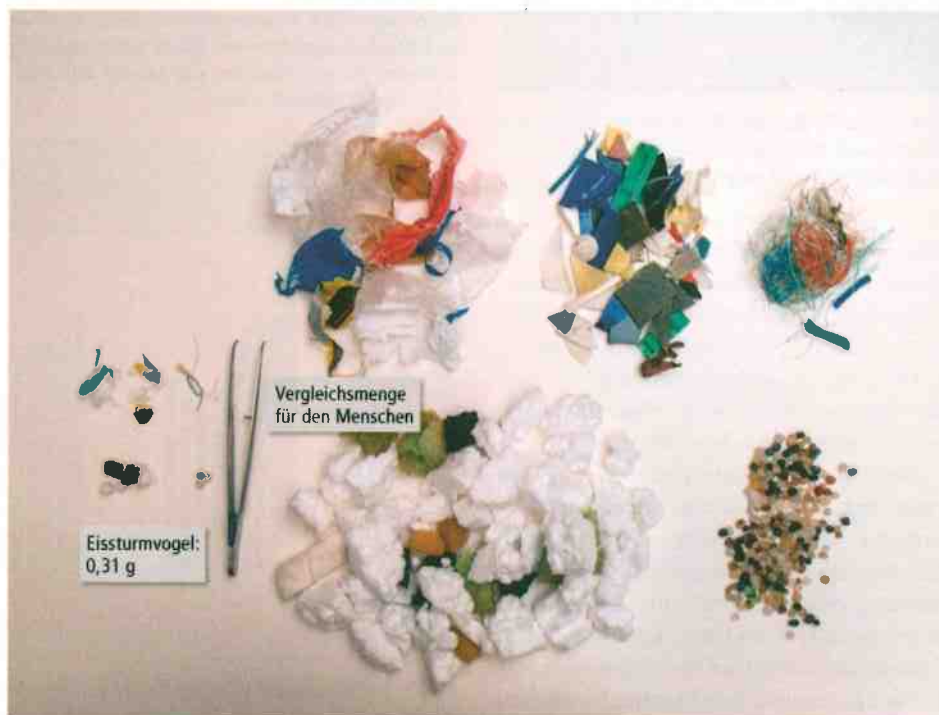


Bild 5: Vergleich der Kunststoffmenge in einem Vogelmagen (links, Nordsee, Mittelwert) mit dem hochgerechneten Volumen entsprechend der Größe eines Menschen. Für einen 70 kg schweren Menschen sind es über 20 g.

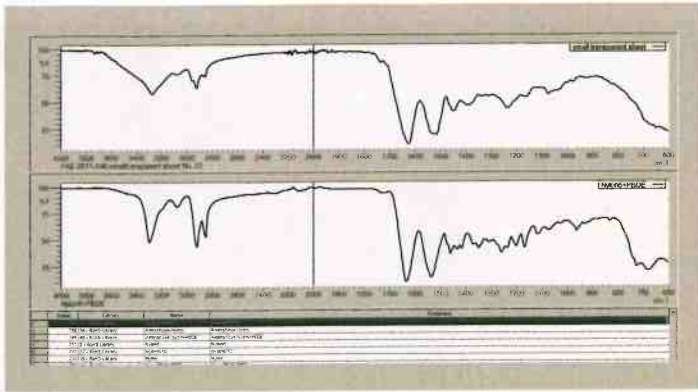


Bild 7: Analyse einer dünnen Folie mit Infrarotspektroskopie und die Identifizierung mit einer Bibliothek (Fehlergebnis). Nylon ist nicht das Material.

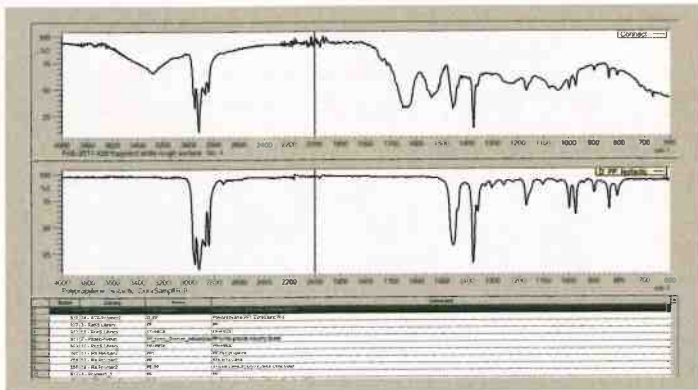


Bild 8: Bibliothekssuche eines Infrarotspektrums eines weißen Fragments mit rauer Oberfläche. Hier wird das Polymer Polypropylen korrekt identifiziert. Die zusätzlichen Banden sind Protein und Fett zuzuordnen.

Literatur

[1] Fulmar litter EcoQO monitoring in the Netherlands - Update 2012 and 2013, J.A. van Franeker, S. Kühn, E.L. Bravo Rebolledo, A. Meijboom, Report number C122/14, IMARES Wageningen URxc.

Dr. J. A. van Franeker, IMARES Wageningen UR
 Albert van Oyen, Carat GmbH
 Marion Egelkraut-Holtus, Shimadzu Europa GmbH
 E-Mail: info@shimadzu.eu

Passend dazu auf www.labo.de

Mikroplastik ist im wahrsten Sinne des Wortes in aller Munde. Abrasionspartikel in der Zahnpasta sind nur ein Beispiel für die unterschiedlichsten Anwendungen. Doch das Material steht seit einiger Zeit in der Kritik, da es sich in der Umwelt ansammelt und häufig Schadstoffe aufnimmt, die über Umwege auch in den menschlichen Körper gelangen können. Fraunhofer UMSICHT stellt mit einem innovativen Verfahren marktfähige Alternativen her und setzt dabei auf natürliche Materialien. Weiterlesen unter <http://bit.ly/1CInJIS>.



Regeneration von Mischbett-Harzen für Harz-Depot Partner



ACHEMA 2015
 Besuchen Sie uns auf der AICHEMA, Halle 4.2, Stand J1

Zuverlässiger Service in bewährter stakpure Qualität

- **ohne Grenzen** bundesweiter Lieferservice
- **einfach und bequem** die Anlieferung erfolgt mit Hebebühne
- **schnell und zuverlässig** wöchentlicher Lieferrhythmus
- **Qualitätssicherung** Chargenprüfzertifikate mit TOC-Überwachung
- **sortenreine Harze** sichern höchsten Qualitätsstandard

stakpure Rein- und Reinstwassersysteme

stakpure GmbH
 Auf dem Kesseling 11 · D-56414 Niederahr
 Telefon: 02602 10673-0 · Telefax: 02602 10673-200
 info@stakpure.de · www.stakpure.de

regenerierte, geprüfte Qualitäts-Harze.



X-TubeProzessor®

Macht die Laborarbeit bunter



Für die automatisierte Bearbeitung von Schraubdeckelgefäßen.

Wählen Sie aus den Möglichkeiten:

Öffnen - Befüllen - Etikettieren - Scannen - Verschließen



HTI bio-X GmbH
 Tel. +49 (0)8092/20 92-0
 info@hti-bio-x.com



www.hti-bio-x.com