

# Development of new spectroscopic and multivariate chemometric methods for the characterization of microplastics in the marine environment

Gerrit Renner

## Zusammenfassung

Mikroplastik ist ubiquitär vorhanden und gewinnt weltweit immer mehr an Aufmerksamkeit bei Forschergruppen, in den Medien und der Politik. In vielen Fällen wurde über die Befunde von Mikroplastik in verschiedenen Umweltkompartimenten berichtet und das Risikopotenzial diskutiert. Allerdings fehlen bisher allgemein anerkannte Standardisierungen, angefangen mit einer klaren Definition von Mikroplastik bis hin zu geeigneten Analysemethoden für dessen Nachweis und Charakterisierung. Aus diesem Grund sind die Ziele dieser Arbeit, die bisherige Literatur aufzuarbeiten, um den Status quo der Analytik von Mikroplastik zu ermitteln und neue geeignete analytische und chemometrische Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung von Mikroplastik zu entwickeln. Basierend auf vielen überprüften Studien wurde die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) als die am häufigsten verwendete Methode zur Identifizierung von Mikroplastik bestätigt. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass die Dokumentation der eigentlichen Identifizierung von Mikroplastik meist unterrepräsentiert war, was auf ein mangelndes Bewusstsein für diesen wichtigen Aspekt hindeutete. Daher wurde ein Leitfaden entwickelt, der sich mit der Datenauswertung für spektroskopische Daten von Mikroplastik befasst. Darüber hinaus wurde eine detaillierte Beschreibung der Prinzipien der Infrarotspektroskopie unter besonderer Berücksichtigung der Analyse von Mikroplastik entwickelt. Im Kern konzentrierte sich diese Arbeit auf ein neues chemometrisches Konzept mit dem Namen  $\mu$ IDENT, welches zur Identifizierung von Mikroplastik mittels FTIR-Spektroskopie dient. Der entwickelte Algorithmus extrahiert alle Schwingungsbanden eines Spektrums automatisch mit einem sehr robusten und schnellen Verfahren der mehrfachen nicht-linearen Regression. In einem zweiten Schritt werden diese Daten in ein Banden–Intensitäts–Verhältnis–Muster umgewandelt. Dieses ist sehr robust und charakteristisch für jedes Polymer und bildet die Grundlage für einen Datenbankabgleich zur Identifizierung von Mikroplastik. Darüber hinaus wurde ein schnelles und intelligentes Verfahren für die chemische Bildgebung mit  $\mu$ FTIR ( $\mu$ MAP) entwickelt, das das Problem löst, dass solche Messungen normalerweise sehr zeitaufwendig sind. Das  $\mu$ FTIR tastet dafür einen definierten Bereich schrittweise ab und stoppt nur dann für eine Infrarotmessung, wenn sich Mikroplastik im aktuellen Bildausschnitt befindet. Dadurch wird die Anzahl  $N$  an Messungen signifikant reduziert, was bis zu 92% der Gesamtmesszeit einspart. Zum Abschluss der Methodenentwicklung wird ein innovatives Konzept zur Trennung von Mikroplastik aus Sedimentproben für analytische Zwecke vorgestellt ( $\mu$ SEP). Dabei haftet Mikroplastik an feinen Luftblasen und wird so auf einen Filter transportiert und abgeschieden, während Matrixkomponenten im geschlossenen Kreislauf verbleiben. Im Gegensatz zu anderen Trennkonzepthen benötigt der vorgestellte Prototyp nur Wasser und Luft, was die Kosten und das Verlustrisiko von Mikroplastik durch aggressive Chemikalien senkt. Zu alle Methodenentwicklungen gab es in ähnlicher Weise von anderen Forschungsgruppen ebenfalls Beiträge. In dieser Arbeit wurde jedoch besonders auf sehr praxisnahe, automatisierbare und robuste Konzepte abgezielt. Im Vordergrund stand immer die Anwendung der entwickelten Methoden, was beispielsweise durch die Veröffentlichung aller Quellcodes unterstrichen wurde. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bereitgestellten Werkzeuge die aktuelle Analytik von Mikroplastik verbessern und eine wichtige Rolle bei zukünftigen Herausforderungen in diesem Bereich spielen können.