



Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie

Masterarbeit



Methodenentwicklung zur
Charakterisierung von Mikro- und
Nanoplastikpartikeln in Babyflaschen

Katharina Anna Eva Heider, BSc

Mai 2022



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 06.06.2022

Unterschrift Verfasser/in
Katharina Heider
Matrikelnummer: 01435221

DANKSAGUNG

In erster Linie möchte ich meinen Eltern danken, die dieses Studium an der Montanuniversität Leoben und somit auch diese Arbeit durch ihre großzügige finanzielle Unterstützung überhaupt möglich gemacht haben. Aber nicht nur für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bedanken, auch dafür, dass sie in all den Jahren immer für mich da waren und an mich geglaubt haben, besonders dann, wenn ich es selbst nicht getan habe. In diesem Sinne gebührt auch meinem Freund ein großes Dankeschön, der fast mein ganzes Studium an meiner Seite stand und immer ein offenes Ohr für all meine Sorgen und Ängste hatte.

Mein größter Dank in Bezug auf diese Arbeit geht an meinen Betreuer Univ. Prof. Thomas Meisel. Durch seinen Tatendrang und seine Ambitionen in der Forschung von Mikroplastik fußzufassen und diese immer weiter zu intensivieren, hat es mir überhaupt ermöglicht diese Arbeit zu verfassen. Ich habe in diesem Jahr unendlich viel gelernt, auch aufgrund der Tatsache, dass mir der Freiraum gegeben wurde eigene Entscheidungen zu treffen und ich die Möglichkeit hatte sehr selbständig zu arbeiten.

Zudem gebührt auch der Firma „Brave Analytics“ großer Dank, für die erfolgreiche Zusammenarbeit und vor allem Mag. Doris Auer, die mit mir geschlagene zwei Wochen in einem fensterlosen Raum verbracht hat, um die Nanoplastik Messungen durchzuführen.

Dr. Robert Franz und Dipl.-Ing. Georg Gruber vom Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme danke ich dafür, dass sie meine Filter immer zeitgerecht und mit konstanter Qualität beschichtet haben. Ich weiß die Filter waren nicht immer das leichteste Beschichtungsmedium. Dr. Christina Kainz ebenfalls vom Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme und Univ. Prof. Gerd Rantitsch vom Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre möchte ich dafür danken, dass sie sich immer die Zeit genommen haben, um mit mir die vielen Raman Messungen durchzuführen. Walter Rath vom Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe möchte ich für seine Hilfe bei der Elektronenmikroskopie danken. Dem Institut für Physik möchte ich dafür danken, dass sie mir so großzügig ihr Lichtmikroskop für ca. zwei Wochen überlassen haben.

Ich möchte allen meinen Freunden danken, sowohl hier an der Montanuniversität als auch in Salzburg, die mich immer wieder daran erinnern und mir zeigen, dass das Leben mehr als nur Universität und Wissenschaft ist.

Kurzfassung

Methodenentwicklung zur Charakterisierung von Mikro- und Nanoplastikpartikeln in Babyflaschen

Babyflaschen aus Polypropylen setzen bei deren Nutzung nachweislich Mikroplastik frei, welches das Potential hat gesundheitliche Probleme zu verursachen. Nach aktuellem Wissensstand sind Nanoplastikpartikel womöglich als noch gefährlicher für unsere Umwelt und die menschliche Gesundheit einzuschätzen. Die Charakterisierung von Partikeln im Submikrometerbereich ist jedoch bereits für anorganische Partikel eine Herausforderung. Im Fall von Nanoplastikpartikeln ergeben sich zusätzliche Herausforderungen, die den Einsatz herkömmlicher Charakterisierungstechniken praktisch unmöglich machen. In Zusammenarbeit mit dem Start-up-Unternehmen „Brave Analytics“ wurden mithilfe des opto-fluidischen Kraftinduktionsverfahrens Nanoplastikpartikel analysiert, die bei der Verwendung von Babyflaschen entstehen. Zusätzlich wird der Einfluss von Hitze und allgemeiner Handhabung der Flasche auf die Menge der freigesetzten Partikel qualitativ beschrieben. Für die Analyse von Mikroplastik in Babyflaschen konnte auf bereits etablierte Charakterisierungsmethoden wie Raman-Spektroskopie zurückgegriffen werden. Babyflaschen aus Polypropylen wurden mit 95 °C heißem hochreinem Wasser sterilisiert und anschließend erneut mit 70 °C heißem hochreinem Wasser befüllt und geschüttelt. Nachfolgend wurde der Inhalt der Babyflaschen abfiltriert. Die beladenen Filter wurden daraufhin mittels Lichtmikroskopie und Raman-Spektroskopie untersucht. Es konnte eine durchschnittliche Partikelkonzentration von $3,2 \cdot 10^7$ Partikeln pro Liter, in den Babyflaschen bestimmt werden. Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigten zudem in welchem Maße sich die Oberfläche der Babyflaschen Innenseite über die Nutzungsdauer der Flaschen verändert. Nach der Sterilisation der Flaschen konnten Schuppen auf der Oberfläche gefunden werden, die jedoch mit jedem weiteren Gebrauch der Babyflaschen immer kleiner und weniger wurden. Es kann angenommen werden, dass durch die Sterilisation die Flaschen thermisch so stark beansprucht werden, dass die innere Oberfläche beschädigt wird und Plastikpartikel in die Nahrung gelangen können. Durch diese Untersuchungen können Empfehlungen zur Handhabung der Babyflaschen erarbeitet werden, um die Freisetzung von Mikro- und Nanoplastikpartikeln zu reduzieren.

Abstract

Method development for the characterisation of micro- and nanoplastic particles occurring in infant feeding bottles

Polypropylene based infant feeding bottles (baby bottles) are known to release microplastics which have the potential to cause health related issues. To the best of our knowledge, nanoplastic particles are thought to be even more hazardous for both our environment and the human health. Characterising particles on the sub-micrometre scale is challenging already for inorganic particles. In the case of nanoplastic particles additional challenges arise, making the use of conventional characterisation techniques virtually impossible. In cooperation with the start-up company "Brave Analytics", opto-fluidic force induction characterisation was used to analyse nanoplastic particles generated during the use of baby bottles. Additionally, the influence of heat and general handling of the bottle on the amount of released particles is qualitatively described. For analysing microplastic particles we could draw on more established characterisation methods, like Raman spectroscopy. Baby bottles made from polypropylene were sterilised using 95 °C hot ultrapure water, subsequently filled with 70 °C hot ultrapure water and shaken. Afterwards the contents of the baby bottles were filtered. The loaded filters were then analysed using light microscopy and Raman spectroscopy. An average microplastic particle concentration of $3.2 \cdot 10^7$ particles per litre per baby bottle was determined. Electron microscopy images show alterations to the inner surface of the infant feeding bottle over the time of use. After sterilising the bottle, scales were found on the inner surface. These scales decreased in both size and number over the time of use. One can assume, that the thermal stress on the bottle during the sterilisation step is strong enough to damage the surface and particles make their way into the infant formula. Based on these findings, recommendations on the handling of baby bottles are developed to reduce the release of micro- and nanoplastic particles.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	3
2 GRUNDLAGEN	5
2.1 Entstehung und Vorkommen von Mikro- und Nanoplastik	5
2.2 Gefahren von Mikro- und Nanoplastik.....	8
2.3 Mikro- und Nanoplastik Charakterisierung	9
3 EXPERIMENTELLES	12
3.1 Charakterisierung von Nanoplastikpartikel.....	12
3.1.1 Messprinzip.....	13
3.1.2 Probenvorbereitung	15
3.2 Charakterisierung von Mikroplastikpartikel	21
3.2.1 Filterauswahl.....	22
3.2.2 Probenvorbereitung	28
3.3 Oberflächenanalyse von PP-Babyflaschen.....	32
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	33
4.1 Ergebnisse Nanoplastik Charakterisierung.....	33
4.1.1 Ergebnisse Testreihe I	33
4.1.2 Ergebnisse Testreihe II	35
4.1.3 Partikelgrößenverteilung	37
4.2 Ergebnisse Mikroplastik Charakterisierung.....	39
4.2.1 Ergebnisse Testreihe III	39
4.2.2 Ergebnisse Testreihe IV.....	43
4.3 Ergebnisse Oberflächenanalyse	45
4.4 Vergleich der Ergebnisse	47
5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	52
6 VERZEICHNISSE	55
6.1 Literaturverzeichnis.....	55
6.2 Abkürzungsverzeichnis	60
6.3 Tabellen.....	61
6.4 Abbildungen	62
ANHANG.....	I

1 Einleitung und Zielsetzung

Mit dem Begriff Mikroplastik können heutzutage die meisten von uns etwas anfangen. Als 2004 kleine Plastikpartikel in den Gewässern und an den Küsten Großbritanniens gefunden wurden, wurden diese zum ersten Mal als Mikroplastik bezeichnet (Thompson et al. 2004). Seitdem wurde die Forschung zu diesem Thema intensiviert. Mittlerweile hat sich auch der Begriff Nanoplastik etabliert, womit noch kleinere Partikel unter anderem, wie der Name schon sagt, im Nanometerbereich gemeint sind. Aktuell finden wir Mikroplastik fast überall in unsere Umwelt. Egal ob in unseren Ozeanen, Seen und Flüssen, im Boden oder in der Luft, (Du und Wang 2021) selbst in der Antarktis wurde bereits Mikroplastik gefunden (Bergmann et al. 2019). Zudem nehmen wir Mikroplastik mit unserer Nahrung auf. Mikroplastik konnte in Leitungswasser (Mintenig et al. 2019), in Mineralwasserflaschen (Oßmann et al. 2018) und auch in Salz, Bier (Kosuth et al. 2018) und Honig (Mühlschlegel et al. 2017) nachgewiesen werden. Aber auch indirekt über die Nahrungskette nehmen wir Mikroplastik in unseren Körper auf, zum Beispiel durch das Essen von Meerestieren. Kurz gesagt Mikroplastik ist aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken und hat sich in jedes erdenklich Umweltkompartiment dieser Welt verteilt.

Die genauen Auswirkungen, die Mikroplastik auf unsere Umwelt und unsere Gesundheit hat, sind noch nicht vollständig erforscht, jedoch geben einige Studien dazu Anlass zur Sorge (Sá et al. 2018).

Auch die Montanuniversität Leoben hat beschlossen sich dem Thema Mikroplastik anzunehmen und die Forschung in diesem Bereich weiter voranzutreiben. Um in einem neuen Forschungsgebiet Fuß zu fassen, müssen zuerst jedoch Kompetenzen aufgebaut und Methoden entwickelt werden. Mit dieser Arbeit sollen erste Erfahrungen in diesem neuen Forschungsgebiet gesammelt und neue wie auch bereits etablierte Methoden zum Nachweis von Mikro- als auch Nanoplastik getestet und bewertet werden. Generell wird es immer schwieriger Partikel nachzuweisen je kleiner diese werden. Vor allem für Nanoplastik kann ein solcher Nachweis mit vielen Methoden nicht mehr erbracht werden, da viele Analyse- und Charakterisierungsmethoden solch kleine Partikel nicht mehr erfassen können. Im Hinblick einer Methodenentwicklung für die Analyse und Charakterisierung von Mikro- und Nanoplastik wurde entschieden im ersten Schritt Partikel in möglichst einfachen Matrices nachzuweisen. Komplizierte Verfahren zur Probenaufbereitung erschweren einen solchen Prozess der Methodenentwicklung nur unnötig.

Eine Studie des Trinity College in Dublin aus dem Jahre 2020 hat großes Aufsehen erregt, nachdem festgestellt wurde, dass sich eine erhebliche Menge an Mikroplastikpartikel von Babyflaschen während deren Nutzung ablöst und in die Nahrung gelangt (Li et al. 2020). Diese Studie wurde zum Anlass genommen die Mikroplastikentwicklung in Babyflaschen aus Kunststoff weiter zu untersuchen. Zusätzlich soll auch die Freisetzung von Nanoplastik untersucht und quantifiziert werden. Aufgrund der geringen Größe, stehen vor allem Nanoplastikpartikel im Verdacht einen nicht zu unterschätzenden negativen Einfluss auf die Gesundheit von lebenden Organismen zu haben (Mattsson et al. 2017). Dafür sollen Babyflaschen aus Kunststoff wie in der Arbeit von Li et al. (2020) mit hochreinem Wasser

geschüttelt und dieses Wasser anschließend auf Mikro- und Nanoplastikpartikel untersucht werden. Das hochreine Wasser stellt eine sehr einfache Matrix da, sodass die Probe nicht weiter aufbereitet werden muss.

Nanoplastikpartikel sollen zusammen mit dem Start-up-Unternehmen „Brave Analytics“ mit dem von ihnen neu entwickelten opto-fluidische Kraftinduktionsverfahren nachgewiesen werden. Mit Hilfe dieses neuen Verfahrens soll es möglich sein Nanopartikel in Flüssigkeiten zu charakterisieren. Die Proben aus den Babyflaschen sind dafür optimal geeignet, da angenommen werden kann, dass die Nanoplastikpartikel bereits in hochreinem Wasser dispergiert sind. Zudem sollen Mikroplastikpartikel mit Hilfe von bereits etablierten Filtrationsversuchen und anschließender Untersuchung mittels Lichtmikroskopie bzw. Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die erhaltenen Ergebnisse beider Methoden sollen anschließend miteinander verglichen und auf ihre Tauglichkeit bezüglich Mikro- und Nanoplastikcharakterisierung bewertet werden.

2 Grundlagen

Der Begriff Mikroplastik wurde zum ersten Mal vor ca. 20 Jahren von Thompson et al. (2004) verwendet nachdem mikroskopisch kleine Plastikpartikel in marinen Sedimenten, die in europäischen Gewässern sowie an den Küsten Großbritanniens gesammelt wurden nachgewiesen werden konnten. Generell bezeichnet man als Mikroplastik jegliche Art kleiner Kunststoffpartikel in einer Größenordnung von einigen Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern. Diese kleinen Plastikpartikel können aus den verschiedensten Arten von Kunststoffen bestehen und dabei jegliche Farbe und Form annehmen (Thompson 2015). Eine einheitliche Definition für Mikroplastik existiert jedoch nicht. Im Allgemeinen werden alle Plastikpartikel, welche kleiner als 5 mm sind als Mikroplastik bezeichnet (Thompson 2015; Koelmans et al. 2015; Du und Wang 2021; Wagner et al. 2014). Allerdings findet man auch weitere Unterteilungen von Mikroplastik in Großes-Mikroplastik (1 – 5 mm) und Kleines-Mikroplastik (< 1 mm) (Du und Wang 2021). Zudem ist auch die untere Größengrenze nicht klar definiert. Durch die intensive Forschung im Bereich Mikroplastik wurden immer kleinere Plastikpartikel entdeckt und es etablierte sich zusätzlich der Begriff Nanoplastik, wobei als Nanoplastik Plastikpartikel bezeichnet werden, die sich im Nanometer-Bereich befinden (Koelmans et al. 2015). Generell existiert jedoch wie beim Mikroplastik keine einheitliche Größendefinition. In der wissenschaftlichen Community herrscht diesbezüglich Uneinigkeit. Je nach Publikation werden sowohl Plastikpartikel, die kleiner als 1 μm sind als Nanoplastik bezeichnet, als auch Plastikpartikel in der Größenordnung von 1 bis 100 nm, basierend auf der vorherrschenden Definition von Nanopartikeln im Allgemeinen (Kumar et al. 2021). In dieser Arbeit werden alle Plastikpartikel, die kleiner als 0,5 μm sind als Nanoplastik bezeichnet. Diese Bestimmung ist aufgrund einer fehlenden allgemeinen Definition zulässig.

Wie bereits erwähnt können Mikro- und Nanoplastikpartikel aus den verschiedensten Arten von Kunststoffen bestehen wobei in der Natur meist Mikro- und Nanoplastikpartikel aus Polypropylen (PP), Low-Density Polyethylen (LDPE), High-Density Polyethylen (HDPE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polystyrol (PS) zu finden sind, da diese Kunststoffe weltweit am meisten produziert und am häufigsten verwendet werden (Kumar et al. 2021; PlasticsEurope 2020). Auch wenn diese Kunststoffe weit verbreitet sind, existieren auch andere wie zum Beispiel Polyurethan (PUR), Polyamid (PA), Polycarbonat (PC) und noch viele weitere. Zudem werden Kunststoffen oft sogenannte Additive zugegeben. Additive sind Zusatzstoffe, die dem Kunststoff bestimmte Eigenschaften verleihen, bzw. gezielt Eigenschaften verbessern. Solche Additive können Weichmacher, Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Farbmittel oder Füllstoffe sein (Rochmann et al. 2019). Diese große Anzahl an Variationsmöglichkeiten macht es oft schwierig die chemische Zusammensetzung eines Mikro- oder Nanoplastikpartikels zu bestimmen.

2.1 Entstehung und Vorkommen von Mikro- und Nanoplastik

Mikroplastik wird auf Basis seiner Entstehung in die zwei Gruppen primäres Mikroplastik und sekundäres Mikroplastik eingeteilt. Allerdings fehlt auch für diese beiden Begriffe eine klare

Definition. Oft gibt es Unklarheiten in welche Gruppe Mikroplastik einer gewissen Herkunft eingeordnet werden soll. (Hartmann et al. 2019)

Als primäres Mikroplastik werden im Allgemeinen all jene Plastikpartikel bezeichnet, die bereits mit einem Durchmesser kleiner als 5 mm produziert werden. Dazu zählt vor allem Kunststoffgranulat, das hauptsächlich als Rohstoff für die Herstellung diverser Kunststoffprodukte verwendet wird, sowie sogenannte Mikroperlen oder Mikrokügelchen, die Kosmetika und Körperpflegeprodukten wie Duschgels, Gesichtspeelings und Zahnpasten als Peelingmittel zugesetzt werden. Auch Medikamenten können solche Mikroperlen enthalten, um das Schlucken zu erleichtern. Mikroskopisch kleine Plastikpartikel werden zudem auch in Bohrlösungen zur Förderung von Öl und Gas eingesetzt und sind Bestandteil von Industrieschleifmitteln zur Entfernung von Rost und Farbe (Rochmann et al. 2019; Sharma und Chatterjee 2017). Die Freisetzung solcher primären Mikroplastikpartikel in die Umwelt wird meist bewusst in Kauf genommen (wie z.B. bei Kosmetika) oder wird durch einen Unfall verursacht (wie z.B. bei einem Industrieunfall) (Bertling et al. 2018). Bertling et al. (2018) bezeichnet diese Art von Mikroplastik als primäres Mikroplastik Typ A. Demgegenüber steht primäres Mikroplastik Typ B, welches erst während der Nutzung entsteht. Beispiele für primäres Mikroplastik Typ B sind der Abrieb von Reifen, synthetische Fasern, die beim Waschen von synthetischer Kleidung freigesetzt werden, oder die Verwitterung von Farben. Aber auch der Abrieb von Sohlen, Kunststoffverpackungen, Fahrbahnmarkierungen und Polymeren im Asphalt sowie Verwehungen von Sport- und Spielplätzen als auch Baustellen gehören zu den größten Quellen für primäres Mikroplastik Typ B. Die Entstehung und Freisetzung von primärem Mikroplastik Typ B ist oft nur schwer bis gar nicht vermeidbar (Bertling et al. 2018). Auf Basis dieser Definition können auch die Mikro- und Nanoplastikpartikel, die bei der Nutzung und dem Gebrauch von Babyflaschen aus Kunststoff entstehen, als primäres Mikroplastik Typ B bezeichnet werden. Eine solche spezifische Unterteilung von primärem Mikroplastik in Typ A und Typ B wie bei Bertling et al. (2018), findet man in der Literatur jedoch eher selten. Mikroplastik das während der Nutzung entsteht wird aufgrund einer fehlenden klaren Definition entweder allgemein als primäres Mikroplastik bezeichnet (Boucher und Friot 2017) oder wird dem sekundären Mikroplastik zugeschrieben (Alimi et al. 2018).

Sekundäres Mikroplastik entsteht, wenn größere Gegenstände aus Kunststoff (Makroplastik) aufgrund von Verwitterung und Fragmentierung in der Umwelt zu immer kleiner werdenden Plastikpartikel zerfallen (Bertling et al. 2018). Sobald Plastikgegenstände Wind und Wetter ausgesetzt sind, führen diverse chemische, biologische und thermische Abbauprozesse zu einem raschen Zerfall dieser Gegenstände (Sharma und Chatterjee 2017). Zudem wirken diverse Witterungsprozesse wie Wind oder ein starker Wellengang zusätzlich mechanisch auf Makroplastik ein und beschleunigen den Prozess der Fragmentierung zusätzlich. Der Ursprung von sekundärem Mikroplastik sind meist falsch entsorgte Kunststoffabfälle (wilde Mülldeponien, Littering) aber auch der unabsichtliche Verlust von zum Beispiel Fischernetzen (Boucher und Friot 2017; Bertling et al. 2018). Weltweit fielen seit den 1950er Jahren ca. 6000 Mio. t an Plastikmüll an und nur ca. 12 % davon wurden seither verbrannt. Der Rest, ca.

5300 Mio. t, wurden auf diversen Deponien an Land oder im Meer entsorgt (Geyer et al. 2017). Zudem steigt der Kunststoffverbrauch und somit auch die Produktion von Kunststoffen weltweit weiter stark an, was dazu führt, dass parallel dazu die Menge an primären und sekundärem Mikroplastik wächst und die Konzentration in der Umwelt zunimmt (Geyer et al. 2017; PlasticsEurope 2020; Bertling et al. 2018).

Generell kann davon ausgegangen werden, dass Mikroplastik in allen Umweltkompartimenten dieser Erde vorzufinden ist. Vor allem in den Ozeanen und Meeren ist Mikroplastik überall nachgewiesen, sowohl in der Tiefsee wie auch am Strand oder im arktischen Eis (Bergmann et al. 2019). Aber auch in Süßwässern wie Flüssen und Seen wurde Mikroplastik bereits gefunden. Flüsse, die als Eintragsquelle von Mikroplastik vom Land in die Weltmeere gelten, sind oft besonders stark belastet. Aufgrund von methodischen Schwierigkeiten bei der Probenaufbereitung ist noch eher wenig über Mikroplastikkonzentration in Böden bekannt. Man kann jedoch aus verschiedenen Gründen davon ausgehen, dass sich hier besonders viel Mikroplastik ansammeln. Zum Beispiel werden Mikroplastikpartikel, die ihren Ursprung im Abrieb von Reifen, Schuhen und Farbmarkierungen haben meist direkt in den Böden freigesetzt oder über das Regenwasser in diese gespült. Durch das Düngen von Feldern mittels Klärschlamm wird zusätzlich Mikroplastik eingetragen. Klärschlamm gilt als Senke für Mikroplastik, dass durch das Abwasser in die Kläranlage gelangt (Murphy et al. 2016). Aber nicht nur in der Umwelt ist Mikroplastik omnipräsent, sondern auch in unserer Nahrung. In diversen Nahrungsmitteln wie Miesmuscheln, Fisch, Salz, Honig und Bier sowie in Trinkwasser (Leitungswasser, Mineralwasserflaschen) wurde Mikroplastik bereits nachgewiesen (Mason et al. 2018; Mintenig et al. 2019; Kosuth et al. 2018; Mühlischlegel et al. 2017). Ob Mikroplastik bereits im Rohstoff vorhanden war oder ob es erst bei der Herstellung, dem Transport (z.B. Leitungswasser in Kunststoffrohren) oder durch die jeweilige Verpackung der Lebensmittel hinein gelangt ist kann im Nachhinein nicht mehr festgestellt werden. (Bertling et al. 2018)

Durch den Wasserkreislauf aber auch über die Luft kann Mikroplastik auf viele oft auch sehr komplexe Wege in alle Umweltkompartimente gelangen und sich weltweit immer weiterverbreiten. Aufgrund dieser breiten Verteilung und der Tatsache, dass Mikroplastik auch in Lebensmittel vorhanden ist, ist der Mensch dem Mikroplastik bereits über viele Wege ausgesetzt. (Bertling et al. 2018)

Im obigen Absatz wurde hauptsächlich über die Entstehung und das Vorkommen von Mikroplastik gesprochen. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch Nanoplastik über die bereits genannten Quellen freigesetzt wird oder durch den weiteren Zerfall von Mikroplastik entsteht und auch auf ähnlichen Wegen weltweit verteilt wird. Jedoch ist es nach heutigem Stand der Technik schwierig bis unmöglich solch kleine Plastikpartikel überhaupt in Umweltproben nachzuweisen, geschweige deren Herkunft anzugeben. (Koelmans et al. 2015)

2.2 Gefahren von Mikro- und Nanoplastik

Bei einer Debatte über die Gefahren von Mikroplastik auf den lebenden Organismus sind sich viele Forschende immer noch uneinig. Während einige von einer neutralen Wirkung auf den lebenden Organismus ausgehen, sind viele von einer negativen Wirkung auf den Organismus überzeugt. Die Literatur liefert Belege für beide Seiten dieser Argumentation. In einigen Studien konnte festgestellt werden, dass sich von einem lebenden Organismus aufgenommenes Mikroplastik, negativ auf das Überleben, die Fortpflanzung oder das Verhalten von diesem auswirkt. Wohingegen in anderen Studien kein biologischer Effekt auf den Organismus nachgewiesen werden konnte. Die Diskrepanz dieser Ergebnisse kann mit Sicherheit teilweise auf die hohe Diversität der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Mikroplastik zurückgeführt werden. Inwiefern Mikroplastik schädlich auf den lebenden Organismus wirkt, hängt wahrscheinlich vom Polymertyp selbst, aber auch von der Form und Größe der Partikel ab. Nicht zu vergessen sind die Vielzahl an Additiven und anderer chemischer Zusätze, die einen Einfluss auf die Wirkung von Mikroplastik im Organismus haben. Einige Polymere können basierend auf ihren chemischen Zusätzen cancerogen oder mutagen im Organismus wirken (Bsp. PVC), während andere sich weitgehend inert verhalten (Bsp. PE). (Rochmann et al. 2019)

Mikroplastikpartikel müssen jedoch nicht immer selbst Auslöser für eine bestimmte Wirkung im lebenden Organismus sein. Partikel, welche eine große Oberfläche im Vergleich zum Volumen aufweisen, können gefährliche Stoffe (z.B. POPs (persistant organic polutants) oder Schwermetalle) leicht adsorbieren. Mit der Aufnahme solcher Mikroplastikpartikel gelangen diese schädlichen Stoffe in den lebenden Organismus. (Rochman 2015)

Die Aufnahme von Mikroplastik durch den Menschen, zeigt nicht nur die Tatsache, dass es in vielen Nahrungsmitteln zu finden ist, denn Mikroplastik konnte bereits im menschlichen Stuhl nachgewiesen werden. Schwabl et al. (2019) testeten den Stuhl mehrerer Testpersonen, wobei jede Probe positiv getestet wurde. Ein Medianwert von 20 Mikroplastikpartikel mit einer Größe zwischen 50 μm und 500 μm pro 10 g Probe konnte bestimmt werden. Am häufigsten wurden die Kunststoffe PP und PET gefunden. Der eventuelle Verbleib von Mikroplastik im Magen-Darm-Trakt des Menschen wurde jedoch nicht untersucht. (Schwabl et al. 2019)

Die Größe von Mikroplastik scheint einen wesentlichen Einfluss auf die Schädlichkeit für den lebenden Organismus zu haben. Vor allem Nanoplastik steht auf Grund der geringen Größe im Verdacht die Fähigkeit zu besitzen in die Zellstruktur von Organismen einzudringen. Größere Partikel können über den Magen-Darm-Trakt meist wieder ausgeschieden werden (Schwabl et al. 2019), während kleinere Partikel im speziellen Nanopartikel jedoch die Möglichkeit haben in das Gewebe einzudringen und sich über die Blutbahnen im Organismus zu verteilen. In der Studie von Mattsson et al. (2017) wurden Fische über die Nahrungskette Nanoplastik ausgesetzt. Algen und Zooplankton wurde zuvor mit PS Nanopartikeln angereichert und anschließend den Fischen verfüttert. Später konnten diese Nanopartikel im Gehirngewebe der Fische gefunden werden, was ein Hinweis darauf ist, dass Nanoplastik über die Blut-Hirn-Schranke hinweg transportiert werden kann. In der Kontrollgruppe konnten keine

Partikel nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte eine Verhaltensänderung festgestellt werden. Fische, die mit diesen Nanoplastik verseuchten Algen und Zooplankton gefüttert wurden, waren weniger aktiv als jene der Kontrollgruppe. (Mattsson et al. 2017)

Derzeit haben wir nur ein begrenztes Verständnis darüber, wie sich die Präsenz von Mikro- und Nanoplastik auf den lebenden Organismus auswirkt und ob beobachtete Effekte auf physikalische oder chemische Eigenschaften oder ein Zusammenspiel dieser zurückzuführen sind. (Rochmann et al. 2019)

2.3 Mikro- und Nanoplastik Charakterisierung

Für eine allumfassende Charakterisierung von Mikroplastik sollten die Farbe, die Form, die Partikelgröße und der Polymertyp eines Partikels bestimmt werden. Denn wie bereits erläutert kann angenommen werden, dass die morphologischen und chemischen Charakteristika von Mikroplastik in direktem Zusammenhang mit der Wirkung im lebenden Organismus stehen. Für eine solche allumfassende Charakterisierung von Mikroplastik ist es oft nicht genug nur eine Methode zu verwenden, deshalb müssen mehrere Methoden in Kombination eingesetzt werden. Die Methoden, die nun vorgestellt werden, haben sich bereits für die Charakterisierung von Mikroplastik etabliert, da sie in der Literatur sehr häufig für diese Zwecke eingesetzt werden. (Du und Wang 2021)

Größere Partikel mit einer Dimension von 2 bis 5 mm lassen sich mit dem bloßen Auge erkennen und können deshalb visuell ausgezählt werden. Die Methode der visuellen Identifikation und Charakterisierung ist sehr einfach und billig und kann auch von Laien durchgeführt werden. Jedoch sind die Ergebnisse hochgradig ungenau, da sich vollständig auf die subjektive Wahrnehmung des Menschen verlassen wird. Große, farbenfrohe Partikel können noch gut erkannt werden, bei kleineren Partikeln ist die Wahrscheinlichkeit jedoch sehr hoch, dass sie übersehen werden, besonders in Proben, die stark mit organischen und anorganischen Materialien kontaminiert sind. (Du und Wang 2021)

Eine wesentlich genauere optische Charakterisierung kann mit einem Lichtmikroskop erzielt werden. Je nach Vergrößerung ist es möglich auch sehr kleine Partikel zu erkennen, zudem kann die Oberflächenstruktur und die Größe einzelner Partikel bestimmt werden. Basierend auf diesen Informationen über Struktur und Morphologie können Mikroplastikpartikel teilweise sogar von organischen oder anorganischen Partikeln unterschieden und somit eindeutig als Mikroplastik identifiziert werden. Die Identifikation mittels Lichtmikroskopie ist einfach und schnell, weist aber auch eine hohe Fehlidentifikation auf, da sie wiederum auf der subjektiven Wahrnehmung des Menschen basiert. Eine weitere optische Methode zur Charakterisierung von Mikroplastik ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Mittels REM können noch höher aufgelöste und klarere Bilder aufgenommen werden, wodurch Mikroplastikpartikel auf Basis ihrer Oberflächenstruktur noch besser erkannt werden können. Zusätzlich kann mit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) die elementare Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden. Dadurch können Plastikpartikel mit einem hohen Kohlenstoffgehalt von anorganischen Partikeln leichter unterscheiden werden. REM und EDX zusammen liefern

Informationen sowohl über die Morphologie von Partikeln als auch über deren chemische Identität. Es ist jedoch nicht zu leugnen, dass eine Untersuchung mittels REM und EDX sehr zeitaufwändig und zudem sehr kostenintensiv ist. Demnach wird diese Methode nur empfohlen, um einzelne spezifische Kunststoffpartikel zu analysieren. (Du und Wang 2021)

Spektroskopische Methoden zur Mikroplastik-Charakterisierung heben den Vorteil, dass sie Informationen zur chemischen Identität eines Partikels liefern können und dabei weitgehend zerstörungsfrei sind. Dadurch kann die Probe einer weiteren zusätzlichen z. B. optischen Methode zur Charakterisierung unterzogen werden. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) ist eine der am häufigsten verwendeten spektroskopischen Methoden. Die einzigartigen FT-IR-Spektren der unterschiedlichen Kunststoffe machen es möglich, den Polymertyp einzelner Plastikpartikel zu bestimmen und diese von organischen und anorganischen Partikeln zu unterscheiden. Standardisierte Bibliotheken mit diversen Polymerspektren erleichtern die Identifikation einzelner Polymere. Schwierigkeiten bei der Identifizierung mittels FT-IR treten jedoch dann auf, wenn die Mikroplastikpartikel kleiner als 20 µm sind oder die Probe kontaminiert ist. Eine ordentliche Charakterisierung wird dadurch schwierig. Möchte man die gesamte Probe mit Hilfe von FT-IR untersuchen, ist dies zudem ein sehr zeitaufwendiges Unterfangen. Die FT-IR-Analyse muss dahingehend weiterentwickelt werden, dass auch kleinere Partikel in komplexeren Matrices identifiziert werden können. (Du und Wang 2021)

Neben FT-IR wird auch Raman-Spektroskopie zur Analyse von Mikroplastik verwendet. Bei der Raman-Spektroskopie wird das zu untersuchende Objekt mit monochromatischem Licht bestrahlt. Aufgrund der unterschiedlichen Molekülstrukturen wird das Licht mit unterschiedlichen Frequenzen zurückgestreut, was dazu führt, dass jedes Material sein einzigartiges Spektrum aufweist. Mit Hilfe dieser Spektren können Mikroplastikpartikel eindeutig identifiziert und deren chemische Zusammensetzung angegeben werden. Der Vorteil der Raman-Spektroskopie besteht darin, dass Partikel mit einer Größe von bis zu 1 µm analysiert werden können. Gleichzeitig besteht jedoch die Gefahr, dass kleinere Partikel bei einer zu hohen Laserleistung weggebrannt werden. In diesem Fall ist die Methode nicht mehr zerstörungsfrei. Gekoppelt mit einem hochauflösenden Mikroskop kann mit der Raman-Spektroskopie zusätzlich die Größe von Mikroplastikpartikeln bestimmt werden. (Du und Wang 2021)

Um Mikroplastik optisch als auch spektrometrisch charakterisieren zu können, muss dieses geeignet vorliegen. Umweltproben enthalten neben dem Mikroplastik meist eine Menge an organischen und anorganischen Feststoffen, die vor der Analyse entfernt werden müssen. Dieser Schritt der Probenaufbereitung ist oft sehr aufwendig und kompliziert (Stock et al. 2019). Ziel ist es, eine möglichst reine Suspension herzustellen, in der sich im besten Fall nur noch Mikroplastikpartikel befinden. Anschließend wird diese Suspension über einen geeigneten Filter mittels Vakuumfiltration abfiltriert. Der beladene Filter kann nun mittels der beschriebenen Methoden untersucht werden, und abgefilterte Partikel können charakterisiert werden. Die Filteroberfläche spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Mikroplastik-Charakterisierung. Vor allem bei den spektrometrischen Analysemethoden kann es zu

Interferenzen zwischen der Filteroberfläche und den zu analysierenden Partikeln kommen (Oßmann et al. 2017). Eine ausführliche Diskussion über diverse Filtermaterialien ist im Kapitel 3.2.1 3.2.1 Filterauswahl zu finden.

Neben den optischen und spektroskopischen Ansätzen zur Mikroplastikanalyse kann auch die thermische Analyse ein geeignetes Werkzeug dafür sein. Die Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektroskopie (Pyro-GC/MS) ist die gebräuchlichste Methode zur thermischen Analyse von Polymeren. Bei der Pyro-GC/MS werden Polymere unter inerten Bedingungen pyrolysiert. Diese pyrolysierten Produkte werden anschließend chromatographisch getrennt und mittels Massenspektrometrie analysiert. Die erhaltenen Pyrogramme können mit Referenzpyrogrammen bekannter Polymere verglichen werden. Mit Hilfe von Pyro-GC/MS werden Informationen über die chemische Zusammensetzung einer größeren Mikroplastik Probe als auch einzelner Partikel erhalten. Die Methode ist jedoch nicht zerstörungsfrei, weshalb keine Angaben zu Form, Größe und Anzahl von Mikroplastikpartikeln gemacht werden können. (Du und Wang 2021)

Für die Charakterisierung von Mikroplastik aus PP-Babyflaschen wurde hauptsächlich ein optischer Analyseansatz gewählt, da angenommen wurde, dass sich in den Proben überwiegend PP-Mikroplastikpartikel aus den Babyflaschen befinden. Eine ausschließliche Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie wäre viel zu zeitaufwendig und teuer gewesen. Nur einige wenige Partikel wurden mittels Raman-Spektroskopie untersucht, um die Annahme grundsätzlich zu bestätigen. Optisch wurden die Mikroplastikpartikel mit einem Lichtmikroskop untersucht. Grundsätzlich wäre auch REM und EDX eine Option gewesen, aus Kostengründen aber auch aus Gründen der Verfügbarkeit, war das Lichtmikroskop schlussendlich die passendere Wahl mit dem besten Kosten-Nutzen Verhältnis.

Die Charakterisierung von Nanoplastik stellt eine große Herausforderung dar. Grundsätzlich ist es mit keiner der oben vorgestellten Methoden möglich Nanoplastikpartikel zu Charakterisieren. Mittels Pyro-GC/MS werden Nanopartikel zwar erfasst, jedoch kann im Nachhinein aufgrund der Zerstörung nicht mehr festgestellt werden, ob es sich wirklich um welche gehandelt hat. Das Problem bei der Charakterisierung von Nanoplastik ist, dass es aufgrund der geringen Größe fast unmöglich wird die chemische Identität des Partikels zu bestimmen. Um Nanoplastik überhaupt nachzuweisen, muss auf Methoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln im Allgemeinen zurückgegriffen werden. Allerdings erhält man mit diesen Methoden oft nur Informationen über die Form, Größe und Konzentration der Partikel. Das opto-fluidische Kraftinduktionsverfahren der Firma „Brave Analytics“ ist eine solche Methode zur Charakterisierung von Nanopartikeln. Es können keine Aussagen über die chemische Identität der einzelnen Partikel gemacht werden, jedoch kann die Konzentration der Partikel in einer Probe sowie deren Größe bestimmt werden (Simic et al.).

3 Experimentelles

Um die Entwicklung sowie die freigesetzte Menge an Mikro- bzw. Nanoplastikpartikel während des Gebrauchs von PP-Babyflaschen zu bestimmen, wurden vier verschiedene Testreihen durchgeführt. In Testreihe I und Testreihe II wurde versucht die Menge an freigesetztem Nanoplastik zu bestimmen, während in Testreihe III und Testreihe IV die freigesetzte Menge an Mikroplastik untersucht wurde. Zudem stellte sich die Frage inwiefern und auf welche Weise sich die innere Oberfläche der Flaschen über die Zeit der Nutzung ändert und ob auf Basis der Oberfläche Rückschlüsse auf die Konzentration der Mikro- und Nanoplastikpartikel in den Flaschen gezogen werden können. Dazu wurde die innere Oberfläche verschiedener Babyflaschen zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Experiments untersucht.

3.1 Charakterisierung von Nanoplastikpartikel

Die Analyse von Nanoplastik in Babyflaschen wurde in Zusammenarbeit mit der Firma „Brave Analytics“ durchgeführt. Alle Messungen und Vorbereitungen wurden im Laserlabor (E/04/10) am Institut für Biophysik an der Medizinischen Universität Graz im Zeitraum vom 06.09.2021 bis einschließlich dem 16.09.2021 durchgeführt.

Die Nanoplastikentwicklung in Babyflaschen wurde in zwei Testreihen gemessen. Insgesamt wurden neun Babyflaschen der Marke „Philips Avent“ aus PP und drei Babyflaschen der Marke „Baby Nova“ aus Glas einer Analyse unterzogen. Genauere Angaben zu den einzelnen Babyflaschen können aus Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Bezeichnung und Spezifikation der Babyflaschen für die Nanoplastikanalyse

Flasche/Bezeichnung	Marke	Material	Chargennummer	Fabrikationsdatum
Testreihe I - Test 1				
K_1.1	Philips Avent	Polypropylen	1301807	17.11.2020
K_1.2	Philips Avent	Polypropylen	1301807	17.11.2020
K_1.3	Philips Avent	Polypropylen	1301807	17.11.2020
Testreihe II				
K_2.1	Philips Avent	Polypropylen	1301807	17.11.2020
K_2.2	Philips Avent	Polypropylen	1301807	17.11.2020
K_2.3	Philips Avent	Polypropylen	1301807	17.11.2020
Testreihe I - Test 2				
K_3.1	Philips Avent	Polypropylen	1301807	17.11.2020
K_3.2	Philips Avent	Polypropylen	1301807	17.11.2020
K_3.3	Philips Avent	Polypropylen	1301793	18.11.2020
Testreihe I - Test 3				
G_4.1	Baby Nova	Glas	103071E-BEST	-
G_4.2	Baby Nova	Glas	103071E-BEST	-
G_4.3	Baby Nova	Glas	400728-FA	-

Die Hersteller der Babyflaschen empfehlen die Flasche täglich vor dem ersten Gebrauch mit 95 °C heißem Wasser zu sterilisieren, erst danach soll z.B. Säuglingsmilch in der Babyflasche zubereitet werden. Für die Zubereitung der Nahrung empfiehlt die World Health Organisation (WHO) eine Temperatur von mindestens 70 °C (World Health Organisation 2007). Um nachvollziehen zu können wie viel Nanoplastik bei der Verwendung von Babyflaschen entsteht, wurde der gesamte Prozess der Babyflaschenzubereitung mit hochreinem Wasser (Reinstwasser Type 1, high purity water HPW) hergestellt mit dem Milli-Q® Reference Water Purification System der Firma Merck nachempfunden. Durch die Verwendung von Reinstwasser kann die Anwesenheit von Partikeln, die nicht im Prozess der Babyflaschenzubereitung entstehen, weitgehend ausgeschlossen werden. Da mit der verwendeten Messmethode nur eine quantitative Bestimmung von Teilchen möglich ist, müssen während des gesamten Versuchs Maßnahmen ergriffen werden, um eventuelle Kontaminationen aus der Luft und der Umgebung, z.B. durch Kunststoffequipment weitestgehend zu vermeiden.

Nachfolgend werden das Messprinzip sowie das Vorgehen in jeder Versuchsreihe genau beschrieben.

3.1.1 Messprinzip

Das angewendete Messprinzip beruht auf der Tatsache, dass Licht auf Objekte im Nanometer-Bereich eine wirksame Kraft ausübt. Man nennt diese Kraft auch Lichtdruck oder Strahlungsdruck (Ashkin 1970). Licht besitzt somit einen Impuls und erfährt eine Impulsänderung in eine bestimmte Richtung, wenn es auf ein Objekt trifft. Nach dem Gesetz der Impulserhaltung muss das getroffene Objekt eine Impulsänderung in die entgegengesetzte Richtung erfahren. Trifft ein fokussierter Laserstrahl auf ein Nanopartikel so wird das Nanopartikel aufgrund der Impulsänderung stets in den Fokus des Laserstrahls gezogen und dort sozusagen gefangen (Karlsruher Institut für Technologie). Dieses Prinzip wird auch optische Pinzette oder optische Falle genannt (Weidemüller und Grimm 1999). Trifft ein nicht fokussierter Laserstrahl auf ein Nanopartikel so wird das Partikel stets an die Stelle der höchsten Intensität also in den Strahlmittelpunkt gezogen und zusätzlich in die Richtung des Laserstrahls beschleunigt (Karlsruher Institut für Technologie). Bei der Verwendung von Licht mit einem Bahndrehimpuls (Orbital Angular Momentum; OAM), wird zusätzlich ein Drehimpuls auf die Nanopartikel übertragen (Gahagan et al. 1996; He et al. 1995)

Auf Basis dieses Prinzips funktioniert das von der Firma Brave Analytics patentierte opto-fluidische Kraftinduktionsverfahren (OF2i Technologie).

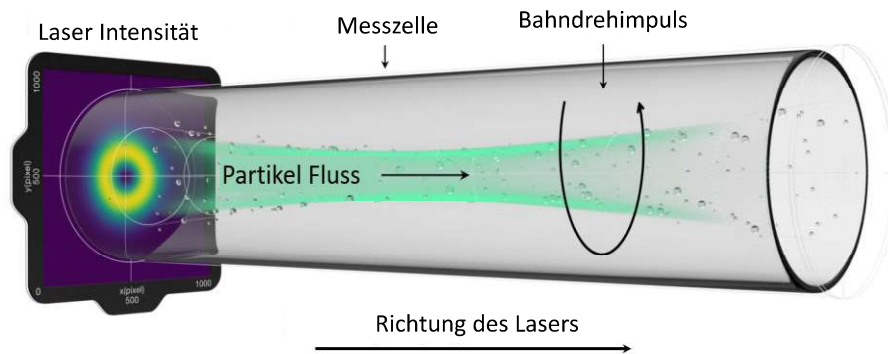


Abbildung 1: Prinzip des opto-fluidischen Kraftinduktionsverfahren (OF2i-Technologie). (Abbildung aus Simic et al.)

In diesem Verfahren werden Nanopartikel, die sich in einer fluiden Strömung befinden in einer Messzelle mit einem schwach fokussierten Laguerre-Gauß Laserstrahl mit Bahndrehimpuls und einer Wellenlänge von 532 nm beschossen. Der Volumenstrom dieser Strömung beträgt einige $\mu\text{L}/\text{min}$. Die Richtung des Laserstrahls entspricht dabei der Strömungsrichtung des Fluids in dem sich die Nanopartikel befinden (vgl. Abbildung 1). Sowohl die Strömung als auch der Laserstrahl üben eine Kraft auf die Partikel aus. Trifft der Laserstrahl auf einzelne Partikel wird ein Teil des Lichts gestreut. Der transmittierte Teil des Lichts wird jedoch gebrochen und bewirkt wie bereits erklärt eine Impulsänderung. Durch den Bahndrehimpuls des Lichts werden die Teilchen von ihrer fluidisch induzierten Bewegung zu den Maxima des ringförmigen Intensitätsprofils des Lasers hin abgelenkt und entlang spiralförmiger Flugbahnen in Strömungsrichtung beschleunigt. Dieses Prinzip garantiert, dass sich Partikel im Laserfokus, in dem die größten optischen Kräfte herrschen, nicht gegenseitig blockieren. Durch die fluidische Kraft $F_{\text{fluid},z}$ und die zusätzlich angreifende optische Kraft $F_{\text{opt},z}$ werden die Partikel in Flussrichtung beschleunigt. Die in radiale Richtung auf die Partikel wirkende optische Kraft $F_{\text{opt},r}$ zieht die Partikel in den Laserfokus (vgl. Abbildung 2) (Simic et al.).

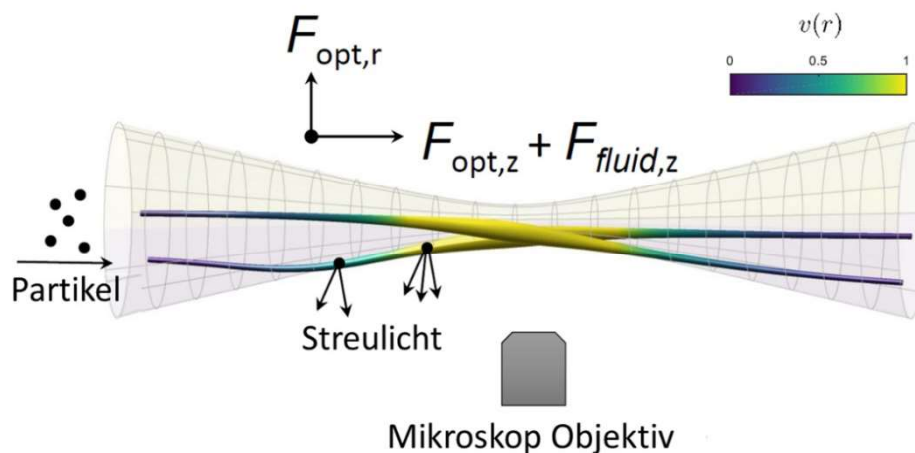


Abbildung 2: Simulierte Flugbahnen von zwei ausgewählten Partikeln in der Messzelle (Abbildung aus Simic et al.)

Eine Kamera im rechten Winkel zur Strömungsrichtung nimmt das gestreute Licht der einzelnen Partikel auf, wodurch deren Flugbahnen überwacht werden können (vgl. Abbildung 2). Im Laserfokus hängt die Beschleunigung der Partikel von der Partikelgröße ab. Größere Partikel erfahren eine höhere Beschleunigung in Strömungsrichtung als kleinere. Zudem werden größere Partikel eher in den Laserfokus gezogen (vgl. Abbildung 3). Auf Basis dieses Wissens können Aussagen über die Konzentration und Größe von Partikeln gemacht werden. (Simic et al.)

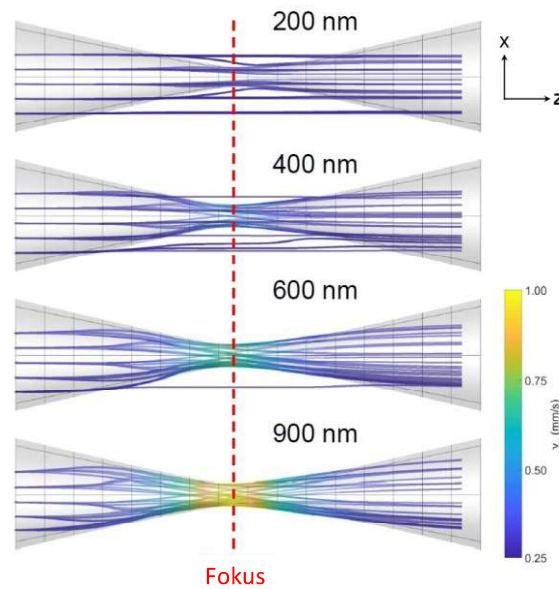


Abbildung 3: Ausgewählte Flugbahnen für verschiedene Nanopartikelgrößen, sowie die Geschwindigkeiten der Nanopartikel im Laserfokus abhängig von deren Größe. (Abbildung aus Simic et al.)

Mit Hilfe des OF2i Technologie kann eine schnelle und kontinuierliche Partikel Charakterisierung vorgenommen werden (Brave Analytics GmbH).

3.1.2 Probenvorbereitung

Vor Versuchsbeginn wurde der BRAVE FFG Prototyp 1 mehrere Tage mit Ethanol pro analysi (p.a.) gespült und gereinigt, sowie die Zellenkapillare mechanisch von möglichen Verunreinigungen befreit. Über Nacht zwischen den Messungen wurde das System ebenfalls mit Ethanol p.a. mit einem Volumenstrom von $1 \mu\text{L}/\text{min}$ gespült, sowie jeden Morgen vor Beginn der Messungen mit 20 nm steril-gefilterten Reinstwasser gespült. Zudem wurde dieses 20 nm steril-gefilterte Reinstwasser als Kontrolle für die Reinheit des Systems vermessen.

Unabhängig der Versuchsreihe wurde jeden Morgen vor Versuchsbeginn das gesamte verwendete Glasequipment zuerst mit Reinstwasser sowie mit 70% -igem Ethanol aus der Kunststoffflasche ausgespült und anschließend zum Trocknen kopfüber auf einem Gitter stehen gelassen. Unmittelbar vor der Verwendung wurde das Glasequipment noch ein weiteres Mal mit Reinstwasser ausgewaschen.

Da sich im Laserlabor, in dem die Versuche und die Messungen stattgefunden haben, keine Reinstwasseraufbereitungsanlage befunden hat, wurde das Reinstwasser mit Hilfe einer 2 L Duranglasflasche aus einem anderen Labor in der Nähe geholt. Diese Duranglasflasche wurde vor jeder Befüllung mit Reinstwasser ausgespült. Um Kontaminationen aus der Luft so gut es geht zu vermeiden wurde darauf geachtet jegliches Gefäß (Bechergläser, Borsilikat Glasflaschen, Babyflaschen) zu jedem Zeitpunkt mit einer Uhrglasschale oder einer Petrischale aus Glas zuzudecken. Somit sollte verhindert werden, dass Staubpartikel aus der Luft in das Wasser gelangen und während der Messung als Nanoplastik Partikel erkannt werden. Zudem wurde während der gesamten Versuchsdurchführung ein Labormantel aus Baumwolle und Nitril Handschuhe getragen.

Das Reinstwasser wurde stets mittels zweier Heizplatten (Heidolph MR Hei-Standard) in mit Uhrglasschalen zugedeckten Bechergläsern auf die benötigten 95 °C bzw. 70 °C erhitzt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines analogen Thermometers bestimmt. Dieses Thermometer wurde jeweils vor und nach der Temperaturbestimmung mit einem Präzisionswischtuch (Kimtech Science) abgewischt, um Kontaminationen zu vermeiden.

Durch das Aufschrauben des Deckels auf die Babyflasche wurde erwartet, dass aufgrund der mechanischen Belastung größere Mikroplastikpartikel freigesetzt werden, die anschließend in die Flasche gelangen können. Aus diesem Grund wurden alle Versuche ohne Deckel durchgeführt. Stattdessen wurden die Babyflaschen mit Petrischalen aus Glas zugedeckt.

Die Messungen wurden mit dem BRAVE FFG Prototype (Wellenlänge: 532 nm (grün), Laserleistung: 1200 mW, Flussrate: 4 µL/min) mittels OF2i-Technologie durchgeführt, um eine Aussage über Partikelkonzentration und Größenverteilung der vermuteten Nanoplastikpartikel zu treffen.

Es wurden zwei verschiedenen Testreihen durchgeführt. Testreihe I repräsentiert dabei einen sehr kurzen Benutzungszeitraum. Im Durchschnitt trinkt ein sechs Monate altes Baby ca. 1 L Milch pro Tag (Li et al. 2020). In Testreihe I wurde pro Flasche je 1 L (5 x 200 mL) Wasser getestet. Diese Menge entspricht einem Benutzungszeitraum von ca. einem Tag. Aus diesem Grund wurde jede Babyflasche dieser Testreihe nur ein einziges Mal sterilisiert. Wie Tabelle 2 zeigt wurden in Testreihe I drei Tests mit je drei Babyflaschen durchgeführt, wobei in Test 1 und 2 PP-Babyflaschen der Marke „Philipps Avent“ getestet wurden und in Test 3 Glasbabyflaschen der Marke „Baby Nova“.

Tabelle 2: Überblick über Testreihe I

Testreihe I																	
Test 1 (PP)					Test 2 (PP)					Test 3 (Glas)							
Flasche 1	BP	Flasche 2	BP	Flasche 3	BP	Flasche 1	BP	Flasche 2	BP	Flasche 3	BP	Flasche 1	BP	Flasche 2	BP	Flasche 3	BP
5 x 200 mL		5 x 200 mL		5 x 200 mL		5 x 200 mL		5 x 200 mL		5 x 200 mL		5 x 200 mL		5 x 200 mL		5 x 200 mL	
54 Messungen																	

In Testreihe II wurde versucht einen längeren Benutzungszeitraum zu simulieren. Folglich wurden pro Flasche zehn Liter (10 x 1 L) Wasser getestet und jede Flasche nach jedem Liter erneut sterilisiert. Insgesamt wurde demzufolge jede Flasche zehn Mal sterilisiert. Dieses Vorgehen sollte einen Benutzungszeitraum von ca. zehn Tagen darstellen. In Testreihe II wurden drei PP-Babyflaschen der Marke „Philipps Avent“ getestet (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Überblick über Testreihe II

Testreihe II					
Test 1 (PP)					
Flasche 1	BP	Flasche 2	BP	Flasche 3	BP
10 x 1 L		10 x 1 L		10 x 1 L	
33 Messungen					

Zudem wurde für jede Flasche auch eine Blindprobe (BP) angefertigt. Diese Blindproben wurden parallel zu den Flaschen ebenfalls im BRAVE FFG Prototyp 1 vermessen. Genauere Angaben zu den Blindproben sind weiter unten im Text zu finden.

Testreihe I

In Testreihe I wurde jene Nanoplastik Exposition untersucht, der ein Baby im Laufe eines Tages ausgesetzt ist. Dafür wurden im ersten Schritt drei neue Babyflaschen drei Mal mit Reinstwasser ausgespült und sofort mit einer Glaspetrischale zugedeckt. Währenddessen wurde in einem zugedeckten Becherglas ca. 1 L Reinstwasser auf 95 °C erhitzt. Im zweiten Schritt wurden die drei Babyflaschen zur Sterilisation bis zum Rand mit dem 95 °C heißem Wasser befüllt und 5 Minuten stehen gelassen. Nach genau 5 Minuten wurde alle drei Babyflaschen wieder ausgeleert. Um Verbrennungen zu vermeiden, wurden für Versuchsschritte mit heißem Wasser Zangen verwendet. Anschließend wurden die Flaschen kopfüber für genau eine Minute auf ein Gitter zum Trocknen gestellt bevor sie mit 70 °C heißem Reinstwasser bis zur 200 mL Marke befüllt wurden. Die befüllten Babyflaschen wurden danach mittels Rüttelplatte (Edmund Bühler KM-2-AKKU) für eine Minute mit einer Frequenz von 180 min⁻¹ geschwenkt. Im letzten Schritt wurden die Flaschen in einem kühlen Wasserbad so lange abgekühlt, bis das Wasser in den Flaschen eine Temperatur von ca. 30 °C hatte. Sobald diese Temperatur erreicht wurde, wurden die Flaschen nacheinander im BRAVE FFG-Prototyp vermessen. (Abbildung 4)

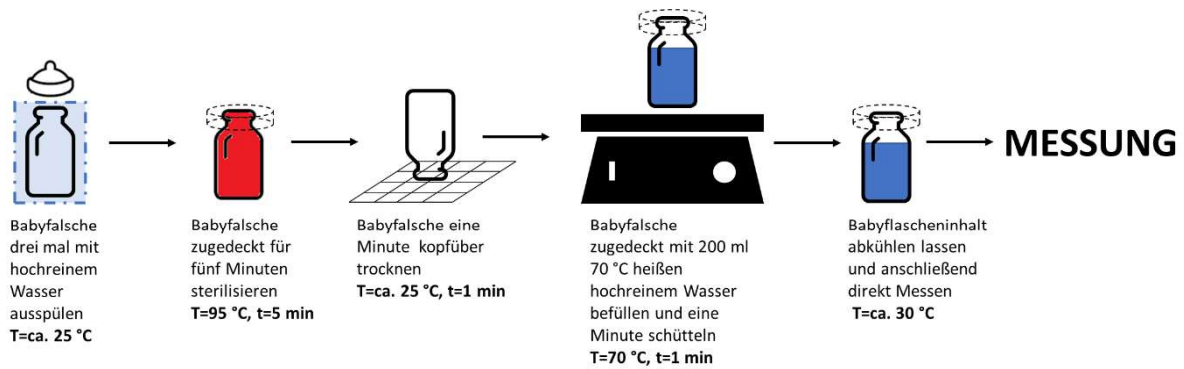


Abbildung 4: Erste Schritte des Versuchsablaufs der Testreihe I (Sterilisation, erste Befüllung und erste Messung)

Nach Abschluss der ersten Messung wurde jede Babyflasche sofort entleert und erneut drei Mal mit Reinstwasser ausgespült. Ebenso wie die Babyflaschen wurden auch die Petrischalen, mit denen die Flaschen permanent zugedeckt waren, nach jeder Messung mit Reinstwasser abgespült. Danach wurden die Flaschen wiederum mit 200 mL 70 °C heißem Reinstwasser befüllt, für eine Minute zugedeckt, auf der Rüttelplatte mit einer Frequenz von 180 min^{-1} geschwenkt und wiederum auf ca. 30 °C im Wasserbad abgekühlt. Anschließend wurden alle drei Babyflaschen ein zweites Mal im BRAVE FFG-Prototyp vermessen.

Insgesamt wurde jede Babyflasche nach der Sterilisation fünf Mal mit 200 mL 70 °C heißem Reinstwasser befüllt und nach dem Abkühlen direkt vermessen (Abbildung 5). Somit ergibt sich eine Gesamtmenge von 1 L (5 x 200 mL) pro Babyflasche, wobei dies jener Menge an Flüssigkeit entspricht, die eine Baby durchschnittlich pro Tag zu sich nimmt.

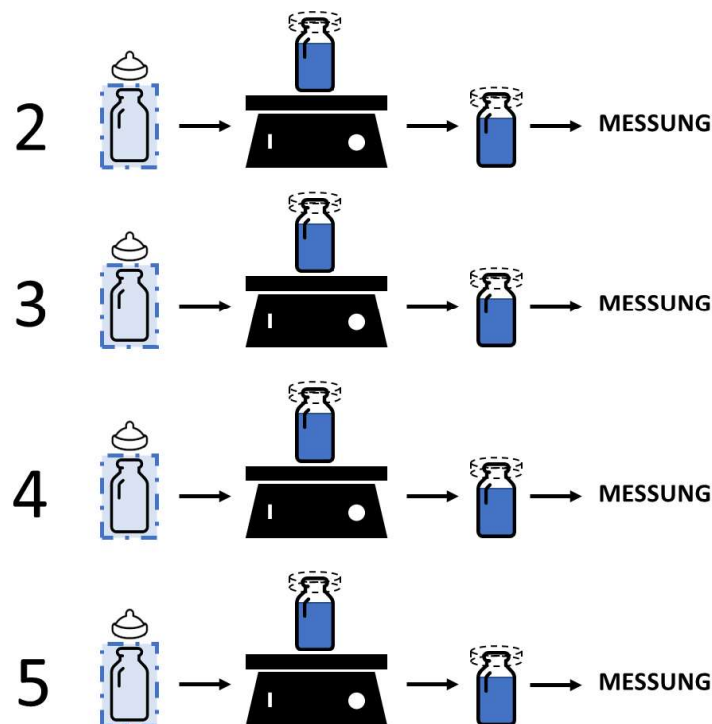


Abbildung 5: Weitere Schritte des Versuchsablaufs der Testreihe I (Befüllung und Messung)

Anzumerken ist, dass sich beim ersten Test die Trocknungszeiten zwischen Sterilisation und erster Befüllung für die drei Babyflaschen etwas unterscheiden. Während die ersten beiden Flaschen (K_1.1 und K_1.2) für ziemlich genau eine Minute getrocknet wurden, betrug die Trocknungszeit für die dritte Flasche (K_1.3) ca. 4-5 Minuten. Diese Abweichung ergab sich aus der Tatsache, dass das Wasser für die erste Befüllung der dritten Flasche die erforderlichen 70 °C noch nicht erreicht hatte.

Obwohl versucht wurde Kontaminationen so gut es ging zu vermeiden, indem nur gereinigtes Glasequipment verwendet wurde und jegliches Gefäß stets mit Petrischalen oder Uhrglasschalen zugedeckt wurde, kann eine gewisse Verunreinigung nicht ausgeschlossen werden. Um solche Kontaminationen während der Versuchsdurchführung quantifizieren zu können wurde in Test 3 im Wesentlichen gleich wie bei Test 1 und 2 vorgegangen, mit dem Unterschied, dass die in diesem Test vermessenen Babyflaschen aus Glas anstatt aus PP bestanden.

Testreihe II

Während in Testreihe I die Nanoplastik Entwicklung in Babyflaschen über einen sehr kurzen Nutzungszeitraum hinweg und nach nur einer Sterilisation betrachtet wurde, sollte in Testreihe II jene Menge an Nanoplastik bestimmt werden, die über einen längeren Nutzungszeitraum der Flasche entsteht (insgesamt 10 L pro Flasche). Drei neue Babyflaschen der Marke „Philips Avent“ wurden dazu genau wie in Testreihe I drei Mal ausgespült, mit 95 °C heißem Wasser 5 Minuten sterilisiert, für eine Minute getrocknet, mit 200 mL 70 °C heißem Reinstwasser befüllt und für eine weitere Minute geschwenkt. Anschließend wurde der gesamte Inhalt jeder Babyflasche in jeweils eine Borsilikat Glasflasche (weithals, 1 L) geleert. (Abbildung 6)

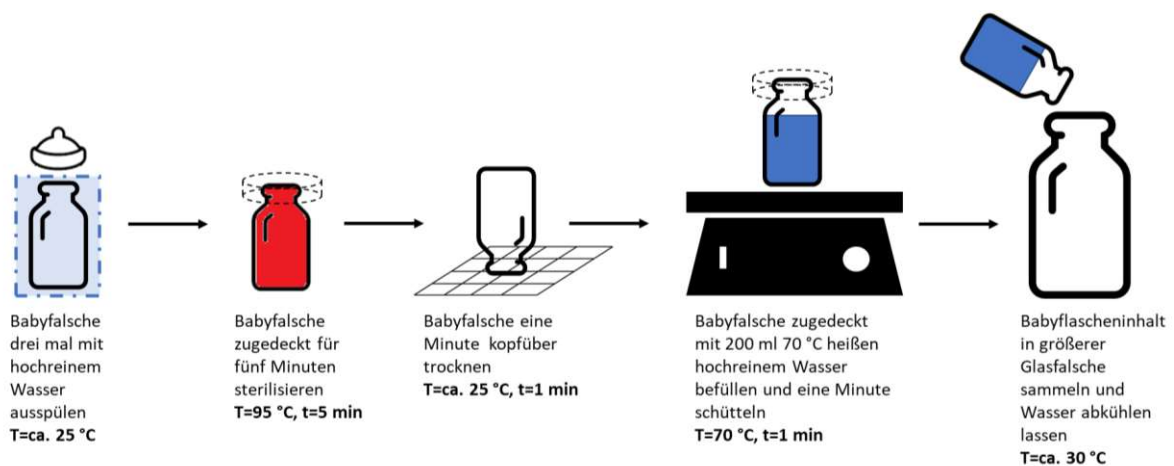


Abbildung 6: Erste Schritte des Versuchsablaufs der Testreihe II (Sterilisation und erste Befüllung sowie Sammlung)

Daraufhin wurden die Babyflaschen erneut drei Mal ausgespült, mit 70 °C heißem Reinstwasser befüllt und geschwenkt. Der Inhalt dieser Babyflaschen wurde erneut zu den

ersten 200 mL in die Borsilikat Glasflasche gegeben. Dieses Vorgehen wurde pro Flasche insgesamt fünf Mal wiederholt, sodass sich zum Schluss in jeder der drei Duranglasflasche 1 L Probe befunden hat (Abbildung 7). Bevor der Inhalt jeder Duranglasflasche im BRAVE FFG-Prototyp vermessen werden konnte, musste sichergestellt werden, dass das Wasser bereits auf eine Temperatur von ca. 30 °C abgekühlt war. Sollte dies nicht der Fall gewesen sein wurden die Borsilikat Glasflaschen in ein kühles Wasserbad gestellt, bis die erforderliche Temperatur erreicht wurde.

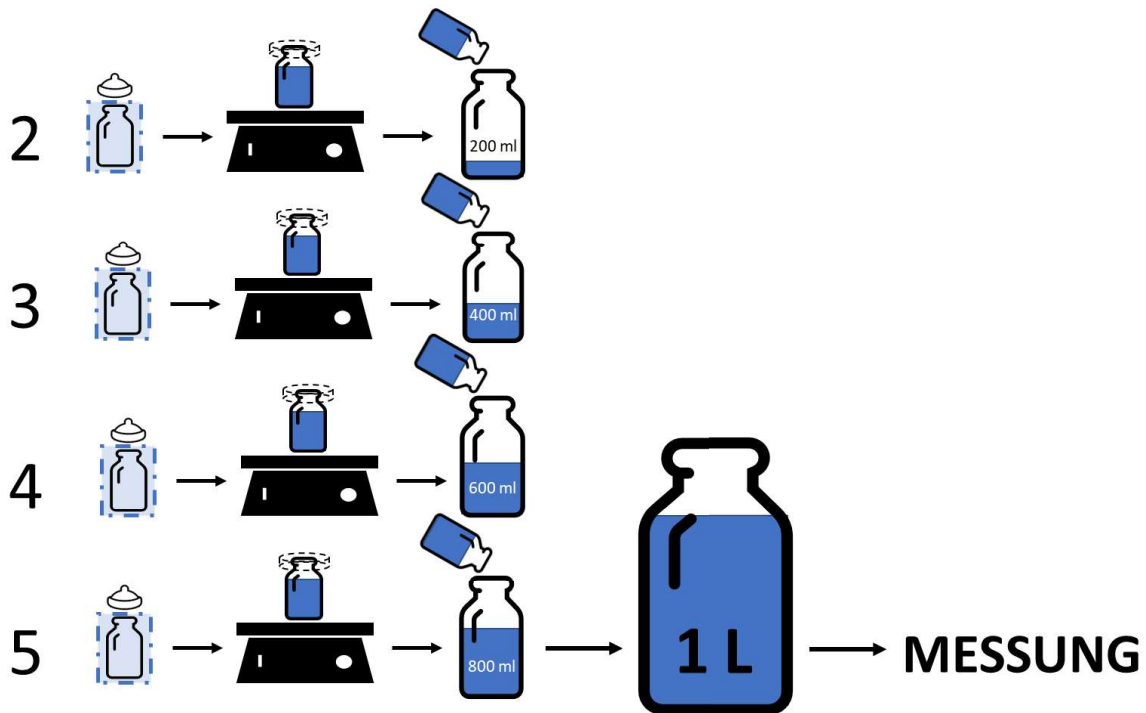


Abbildung 7: Weitere Schritte des Versuchsablauf der Testreihe II (Befüllung, Sammlung und Messung)

Während der gesammelte Liter jeder Babyflasche vermessen wurde, konnten die drei Babyflaschen bereits für den nächsten Versuch sterilisiert und anschließend weitere fünf Mal befüllt werden. Wiederum wurden die 5 x 200 mL (1 L) pro Babyflasche in einer Borsilikat Glasflasche gesammelt und anschließend vermessen.

Insgesamt wurde jede Babyflasche zehn Mal sterilisiert und nach jeder Sterilisation fünf Mal mit 70 °C heißen Wasser befüllt. Folglich wurden in Testreihe II zehn Mal ein Liter Wasser pro Babyflasche vermessen.

Für beide Testreihen war zu beachten, dass sobald ein Versuch an mehreren Flaschen gleichzeitig durchgeführt wurde, darauf geachtet werden musste, dass die Flaschen immer in der gleichen Reihenfolge gespült, befüllt, entleert und gemessen werden, um sicherzustellen, dass jede Flasche gleich langen Sterilisations-, Trocknungs- und Abkühlzeiten ausgesetzt ist.

Blindproben

Um die Grundreinheit des Reinstwassers zu bestimmen, wurde jeden Morgen vor Versuchsbeginn sowie zwischen jeder Versuchsreihe Blindproben vermessen. Als Blindprobe fungierte grundsätzlich das auf 70 °C aufgeheizte Reinstwasser. Dafür wurde eine kleine Menge dieses Wassers in ein gereinigtes Rollrandglas gegeben und mit dem passenden Kunststoffdeckel vorsichtig verschlossen, kurz bevor mit dem restlichen Wasser die Babyflaschen befüllt wurden. Vor der Messung musste die Blindprobe auf ca. 30 °C abgekühlt werden.

Zudem wurde gelegentlich Wasser direkt aus dem Becherglas vermessen, um die Grundreinheit des Reinstwassers zu verschiedenen Zeitpunkten während des Versuches bestimmen zu können. Dieses Vorgehen diente dem Erkennen und Quantifizieren von Verunreinigungen aus der Umgebung.

Genauere Angaben zu den einzelnen Messungen können dem Messprotokoll (Tabelle 7) im Anhang entnommen werden.

3.2 Charakterisierung von Mikroplastikpartikel

Für die Analyse und Charakterisierung von Mikroplastik, das bei der Verwendung von Babyflaschen aus Kunststoff freigesetzt wird, wurde auf klassische Filtrationsversuche zurückgegriffen. Dafür wurde der Inhalt der Babyflaschen mittels einer Vakuumpumpe (Welch Vakuum MPC-101Z) über spezielle angefertigte Filter abfiltriert. Um die abfiltrierten Mikroplastikpartikel auf den Filtern zu charakterisieren, wurden die Filter zuerst unter einem Lichtmikroskop optisch untersucht. Dadurch konnte in den meisten Fällen bereits eine Aussage über Größe und Form sowie Anzahl der Partikel auf dem Filter gemacht werden. Da es mit einem Lichtmikroskop jedoch nicht möglich ist die chemische Identität der Partikel zu bestimmen, wurde zusätzlich mittels Raman-Spektroskopie versucht zu bestimmen welche Partikel tatsächlich vorliegen.

Neben der optischen Analyse wurden zudem auch gravimetrische Messungen durchgeführt. Dabei wurden Filter vor und nach der Filtration gewogen. Auf Basis der dadurch entstehenden Massendifferenz kann die Masse an Mikroplastik bestimmt werden, die während der Nutzung einer Babyflasche entsteht.

Die Filtrationsversuche, sowie alle notwendigen Vorbereitungen für diese, wurden im Reinraumlabor am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie durchgeführt.

Zusätzlich zu den beiden Testreihen der Nanoplastikcharakterisierung wurden für die Charakterisierung von Mikroplastik zwei weitere Testreihen durchgeführt. Alle Filter der Testreihe III wurden optisch mittels Lichtmikroskop untersucht, während alle Filter der Testreihe IV einer gravimetrischen Messung unterzogen wurden.

Für Testreihe III, wurden vier Babyflaschen der Marke „Philips Avent“ aus PP und drei Babyflaschen der Marke „Baby Nova“ aus Glas getestet. Drei weitere Babyflaschen der Marke „Philips Avent“ wurden in Testreihe IV verwendet.

Genauere Angaben zu den Babyflaschen können aus Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Bezeichnung und Spezifikation der Babyflaschen für die Mikroplastikanalyse

Flasche/Bezeichnung	Marke	Material	Chargennummer	Fabrikationsdatum
Testreihe III - Test 1				
K_6.1	Philips Avent	Polypropylen	1401145	26.06.2021
K_6.2	Philips Avent	Polypropylen	1401145	26.06.2021
K_6.3	Philips Avent	Polypropylen	1401145	26.06.2021
Testreihe III - Test 2				
K7.1	Philips Avent	Polypropylen	1450128	27.08.2021
Testreihe III - Test 3				
G_4.1	Baby Nova	Glas	103071E-BEST	-
G_4.2	Baby Nova	Glas	103071E-BEST	-
G_4.3	Baby Nova	Glas	400728-FA	-
Testreihe IV - Test 1				
K_5.1	Philips Avent	Polypropylen	1401145	26.06.2021
K_5.2	Philips Avent	Polypropylen	1401145	26.06.2021
K_5.3	Philips Avent	Polypropylen	1401145	26.06.2021

Wie bei der Nanoplastikanalyse wurde der Prozess der Babyflaschenzubereitung nach den Standards der WHO mittels Reinstwasser nachempfunden, um die Entwicklung von Mikroplastik untersuchen zu können. Da weiterhin die Annahme besteht, dass jedes gefundene Partikel seinen Ursprung in der Flasche hat, ist eine hohe Reinheit während des gesamten Versuchs von großer Bedeutung. Mit einem Lichtmikroskop ist wiederum nur eine quantitative Analyse von Partikeln möglich, zudem kann nicht jedes einzelne Partikel mit Hilfe der Raman-Spektroskopie charakterisiert werden, da dies zu zeitaufwändig wäre. Aus diesem Grund müssen Kontaminationen aus der Luft oder der Umgebung wiederum weitestgehend vermieden werden.

3.2.1 Filterauswahl

Für eine erfolgreiche Mikroplastik Charakterisierung über den Weg der Filtration ist die Wahl des richtigen Filters von entscheidender Bedeutung, besonders wenn mittels Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung verwendet werden soll. Zur Auswahl steht eine Vielzahl an verschiedenen Filtern, die sich in den Merkmalen Filtermaterial, Porengröße, Beschichtung und Durchmesser unterscheiden.

Oßmann et al. (2017) haben mehrere Filter in Bezug auf eine MP Analyse mittels Raman-Spektroskopie getestet und anschließend auf ihre Tauglichkeit bewertet. Dafür wurden die folgenden drei Anforderungen aufgestellt, die ein Filter für eine einigermaßen erfolgreiche Mikroplastik Analyse erfüllen sollte:

1. Die Porengröße des Filters muss klein genug sein, um jene Partikel auffangen zu können, die später untersucht werden sollen. Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie können Partikel mit

einem Durchmesser größer 1 μm analysiert werden. Aus diesem Grund sollten die Poren des Filters kleiner als 1 μm sein.

2. Die Filteroberfläche sollte so glatt wie möglich sein. Ist der Filter zu rau können sich sehr kleine Partikel in den Oberflächenstrukturen des Filters verstecken und werden bei der Analyse nicht mehr erfasst. Zudem kann bei einer sehr rauen Filterfläche auch die Oberfläche selbst bei der Analyse als Partikel erkannt werden. Möchte man bei der Analyse mittels Micro-Raman-Spektroskopie die Funktion der automatischen Partikel Erkennung nutzen, sollte zudem der optische Kontrast zwischen dem Filter und den Partikeln hoch genug sein.

3. Der Filter sollte im Spektrum der zu analysierenden Partikel kein eigenes intensives Spektrum oder einen fluoreszierenden Hintergrund aufweisen, um Interferenzen mit dem Spektrum der Partikel zu vermeiden, bzw. um ein besseres Signal zu Rauschverhältnis für eine empfindlichere Messung zu erreichen. Bei der Analyse von sehr dünnen oder transparenten Partikeln ist es möglich, dass der darunterliegende Filter zum Raman Signal beiträgt. Besitzt der Filter demnach ein Spektrum außerhalb des Partikelspektrums ist eine Verwechslung weniger leicht möglich.

Die folgenden Filter wurden von Oßmann et al. (2017) getestet:

Unbeschichtete Filter

- Regenerierter Zellulose Filter
- Nitrozellulose Filter
- Zelluloseacetat Filter
- Aluminiumoxid Filter
- Silber Filter
- unbeschichtete Polycarbonat (PC) Filter (weiß/schwarz)

Beschichtete Polycarbonat-Filter

- Gold beschichteter PC-Filter
- Titan beschichteter PC-Filter (Spezialanfertigung)
- Nickel beschichteter PC-Filter (Spezialanfertigung)
- Aluminium beschichteter PC-Filter (Spezialanfertigung)

Die mit Titan, Nickel und Aluminium beschichteten PC-Filter sind kommerziell nicht verfügbar und müssen selbst beschichtet werden.

Die Oberflächenstruktur des regenerierten Zellulosefilters, des Zelluloseacetatfilters und des Silberfilters sind zu rau und widersprechen Punkt 2 der oben genannten Anforderungen.

Die Oberflächenstruktur des Nitrozellulosefilters und des Aluminiumoxidfilters sind weniger rau und könne deshalb in Kombination mit Raman-Spektroskopie oder auch FTIR Spektroskopie angewendet werden (Tong et al. 2020; Mintenig et al. 2019). Trotzdem ist es auf Grund der Oberflächenrauheit schwierig Partikel kleiner als 10 μm zu detektieren.

Beim weißen PC -Filter ist der optische Kontrast zwischen dem Filter und helleren Partikeln zu gering. Zudem hat die PC-Oberfläche eine eignes intensives Raman Spektrum, was zu einer Interferenz mit den Spektren der Partikel führt, sowohl beim weißen als auch beim schwarzen PC-Filter.

Der Goldfilter ist der einzige metallbeschichtete PC-Filter, welcher kommerziell zu erwerben ist. Schymanski et al. (2018) zeigt, dass der goldbeschichtete Filter in Kombination mit dem Dunkelfeldmodus der Raman-Spektroskopie funktioniert und auch eine automatische Detektion möglich ist. Allerdings kann es bei zu kurzen Messzeiten zu ungewollten Interferenzen zwischen dem Spektrum der Goldbeschichtung und den Spektren gewisser Kunststoffe kommen. Bei einer Bestrahlung mit einer höheren Wellenlänge wird dieser Effekt sogar noch verstärkt. Eine längere Messzeit wird daher empfohlen. (Oßmann et al. 2017)

Ähnlich wie mit dem goldbeschichteten Filter verhält es sich mit den spezialangefertigten nickel- und titanbeschichteten PC-Filtern. Wobei beim titanbeschichteten Filter die Bestrahlung der Probe mit dem schwächsten Laser zum Wegbrennen der Partikel führte. Das Wegbrennen der Partikel konnte auch beim nickelbeschichteten Filter während der Bestrahlung mit größeren Wellenlängen beobachtet werden. Bei geringeren Wellenlängen funktionierte der nickelbeschichtete Filter sehr gut, da nur sehr geringe Interferenzen mit dem Hintergrund auftraten. Einzig und allein der mit Aluminium beschichtete PC-Filter konnte alle der drei oben genannten Anforderungen erfüllen. Es wurden mit der Raman Analyse bereits nach kurzen Messzeiten Spektren mit geringen Interferenzen und hoher Qualität erreicht. (Oßmann et al. 2017)

Auf Basis der erhaltenen Ergebnissen haben sich Oßmann et al. (2017) in Bezug auf eine Mikroplastik Analyse mittels Raman-Spektroskopie für den Aluminium beschichteten PC-Filter entschieden.

Für die Mikroplastik Charakterisierung aus Babyflaschen kamen zwei der oben genannten Filter in Frage: Der goldbeschichtete PC-Filter und der spezialangefertigte aluminiumbeschichtete PC-Filter. Auch wenn es beim goldbeschichteten PC-Filter während einer Raman Analyse zu ungewollten Interferenzen zwischen den Spektren kommen kann, ist dieser grundsätzlich gut für die Charakterisierung von Mikroplastik mittels Raman-Spektroskopie geeignet und wird auch in der Literatur des Öfteren dafür verwendet (Schymanski et al. 2018; Zhou et al. 2021; Li et al. 2020). Da die Beschaffung dieser Filter jedoch mit hohen Kosten und langen Lieferzeiten verbunden war wurde auf den aluminiumbeschichteten PC-Filter zurückgegriffen. Da dieser nicht kommerziell erwerbbar ist musste er speziell angefertigt werden. Dafür wurden weiße PC-Filter mit einer 100 nm dicken Aluminiumschicht am Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme der Montanuniversität Leoben beschichtet.

Die weißen PC-Filter wiesen eine Porengröße von $0,4\ \mu\text{m}$ auf und wurden in zwei verschiedenen Größen (Durchmesser) bestellt. Die kleineren Filter mit einem Durchmesser von 25 mm wurden für Filtration solcher Proben verwendet, in denen eine geringe Partikelzahl

erwartet wurde (Blindproben, Glasflaschen). Die größeren Filter mit einem Durchmesser von 45 mm wurden für die Filtration jener Proben verwendet, in denen eine höhere Partikelkonzentration erwartet wurde (PP-Babyflaschen). Für die optische Analyse der Partikel ist es wichtig, dass die Filter nicht zu stark beladen sind. Die Partikel sollten gleichmäßig über den Filter verteilt sein und keinesfalls übereinander liegen. Aus diesem Grund muss vor jeder Filtration abgeschätzt werden wie hoch die Partikelkonzentration in der Probe ist und eine geeignete Filtergröße gewählt werden.

Da es sich bei den verwendeten Filtern um eine Sonderanfertigung handelt, musste vor dem Gebrauch der Filter untersucht werden, ob die Porengröße von $0,4\ \mu\text{m}$ trotz der $100\ \text{nm}$ dicken Aluminiumschicht weitestgehend erhalten geblieben ist. Dazu wurden REM Aufnahmen von einem PC-Filter mit Aluminiumbeschichtung ($100\ \text{nm}$) und einem unbeschichteten PC-Filter gemacht und diese Bilder in Abbildung 8 einander gegenübergestellt. Die REM Aufnahmen wurden am Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe mittels dem Rasterelektronenmikroskop Tescan Clara durchgeführt.

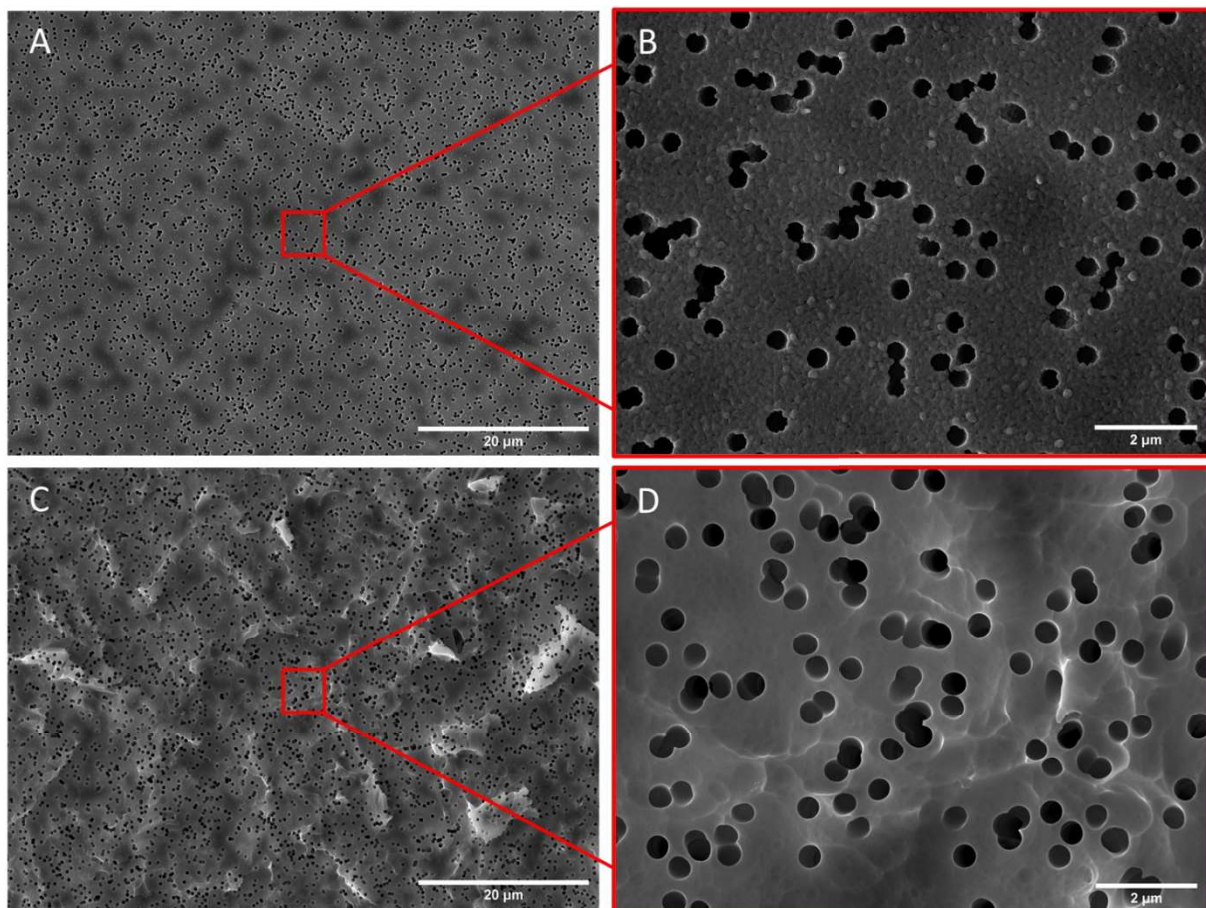


Abbildung 8: REM Aufnahmen eines mit $100\ \text{nm}$ Aluminium beschichteten PC-Filters (A,B) und eines unbeschichteten PC-Filters (C,D)

Wie in Abbildung 8 gut ersichtlich ist, bleiben die Poren annähernd in ihrer ursprünglichen Größe erhalten und verstopfen nicht, sodass der beschichtete Filter für die Filtration von Mikroplastik weiterhin gut geeignet ist.

Für die Analyse unter einem Lichtmikroskop oder mittels Raman-Spektroskopie ist es unabhängig von der Art des Filters wichtig, dass der Filter eine möglichst ebene Fläche aufweist. Während einige Filter wie der Zelluloseacetat Filter oder der Aluminiumoxid Filter von sich aus schon recht stabil sind, muss bei den anderen Filtern wie dem PC-Filter, der sehr dünn und auch trotz Beschichtung weiterhin sehr instabil ist, darauf geachtet werden, dass sich der Filter während der Analyse in einem gespannten, faltenfreien Zustand befindet. Um dies zu erreichen, werden in der Literatur diverse spezialangefertigte Filterhalter beschrieben. Ein gutes Beispiel für einen derartigen Filterhalter findet sich bei Anger (2020), bei dem der Filter zwischen zwei Metallringen eingespannt werden kann. (Vgl. Abbildung 9)

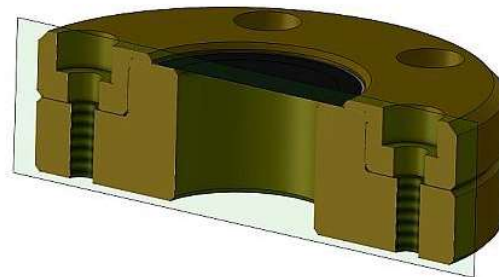


Abbildung 9: Querschnitt eines Filterhalters. (Abbildung aus Anger (2020))

Da eine solche Spezialanfertigung für einen Filterhalter sehr aufwendig und teuer ist wurde auf das ehe einfachere Konzept eines Filterhalters von Oßmann et al. (2017) zurückgegriffen. Oßmann et al. (2017) nutzen das Prinzip zweier Ringe mit unterschiedlichen Durchmessern und unterschiedlichen Höhen, um eine ebene Fläche für die Analyse zu erhalten. Wie in Abbildung 10 gezeigt wird der Filter auf den äußeren Ring geklebt und der kleinere, höhere Ring darunter gestellt, wodurch sich eine gespannte ebene Fläche ergibt.

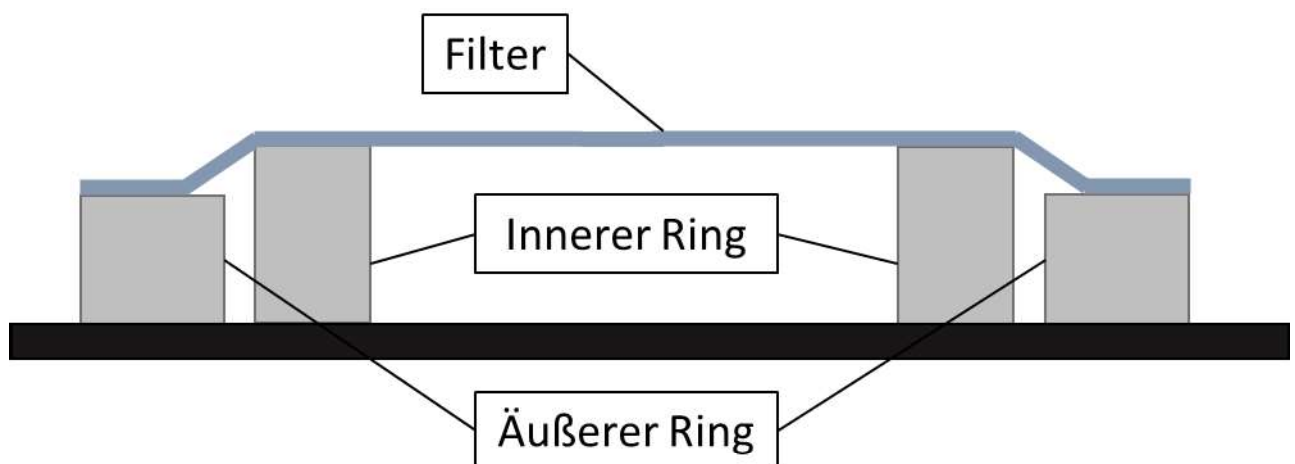


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Filterhalters mit Filter im Querschnitt. (Wie gesehen in Oßmann et al. (2017))

Das in Abbildung 10 dargestellte Konzept wurde mit Beilagscheiben unterschiedlicher Durchmesser verwirklicht. Als kleinerer innerer, aber höherer Ring fungierten drei aufeinander

geklebte Beilagscheiben mit einem Außendurchmesser von 17 mm. Als größerer äußerer Ring dienten Beilagscheiben mit einem Innendurchmesser von 18 mm auf die später die Filter geklebt wurden. Dieses Konzept eines Filterhalters mit und ohne Filter ist in Abbildung 11 noch einmal bildlich dargestellt. Anzumerken ist, dass die Beilagscheibe mit 18 mm Innendurchmesser perfekt für die 25 mm Filter passte, für die größeren Filter mit 45 mm Durchmesser musste jedoch auf Dichtungsringe mit einem Innendurchmesser von 33 mm zurückgegriffen werden, da es keine Beilagscheiben mit solch einem großen Innendurchmesser gibt.

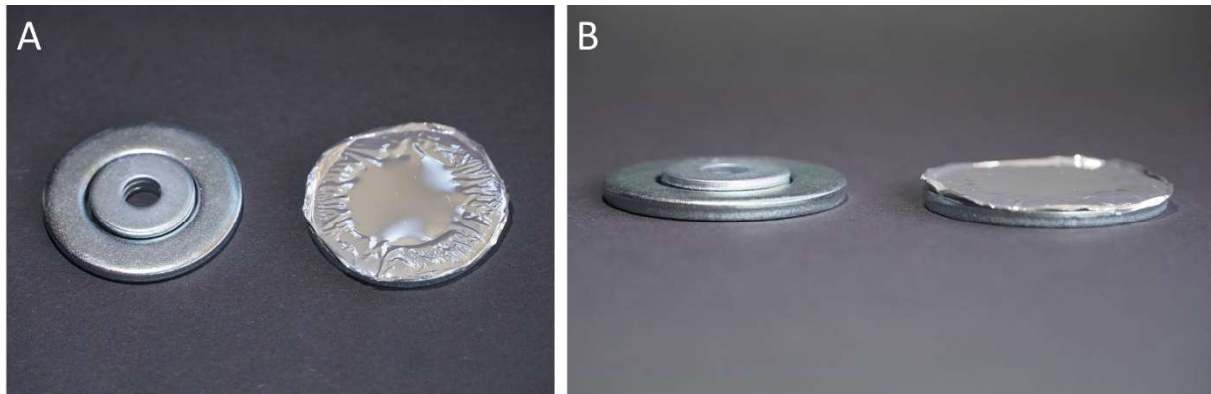


Abbildung 11: Filter auf Filterhalter (jeweils rechts) und Filterhalter ohne Filter (jeweils links) in Draufsicht (A) und Seitenansicht (B)

Um sicherzustellen, dass aluminiumbeschichtete PC-Filter auch wirklich für eine Charakterisierung von Mikroplastik mittels Raman-Spektroskopie eignet, wurden Versuche mit PP-Positivproben durchgeführt. Dafür wurde die Innenseite einer Babyflaschen aus PP mit Schleifpapier bearbeitet. Die so entstandenen PP Mikroplastikpartikel wurden in der Flasche aufgefangen und in destilliertem Wasser suspendiert. Diese Suspension wurde anschließend mittels Vakuumfiltration über den aluminiumbeschichteten PC-Filter gefiltert. Dieser Filter wurde daraufhin in eine gereinigten Glaspetrischale überführt, mit einer weiteren größeren Petrischale aus Glas zugedeckt, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Durch das Schleifen der Flasche mit Schleifpapier wurde sichergestellt, dass sich eine hohe Konzentration an PP Partikeln auf dem Filter befindet. Diese hohe Konzentration an PP Partikeln erleichterte die erste Analyse mit der Raman-Spektroskopie, da schnell ein entsprechendes PP Partikel auf dem Filter gefunden und charakterisiert werden konnte.

Das Raman-Spektrum des PP Partikels wurde direkt auf dem aluminiumbeschichteten Filter mit dem Raman Mikroskop WiTec Alpha 300 R vom Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme aufgenommen. Der 532 nm Laserstrahl (2 mW Laserleistung; Grating 600 l/mm) wurde mit einem 100x-fachen Objektiv (Zeiss) fokussiert. Die Integrationszeit des Spektrums betrug 1 s und die Anzahl der Akkumulationen 60. Abbildung 12 zeigt das Raman-Spektrum eines PP Partikels und das Aluminiumspektrum als Hintergrund. Wie man sieht, ist der aluminiumbeschichtete PC-Filter gut für die Charakterisierung von Mikroplastik geeignet, da das Aluminium als Hintergrund keinerlei

Interferenzen mit dem Spektrum des PP Partikels zeigt. Das PP Spektrum ist gut ausgeprägt und das fokussierte Partikel kann in Übereinstimmung mit früheren Veröffentlichungen (Anger et al. 2018), eindeutig als PP charakterisiert werden.

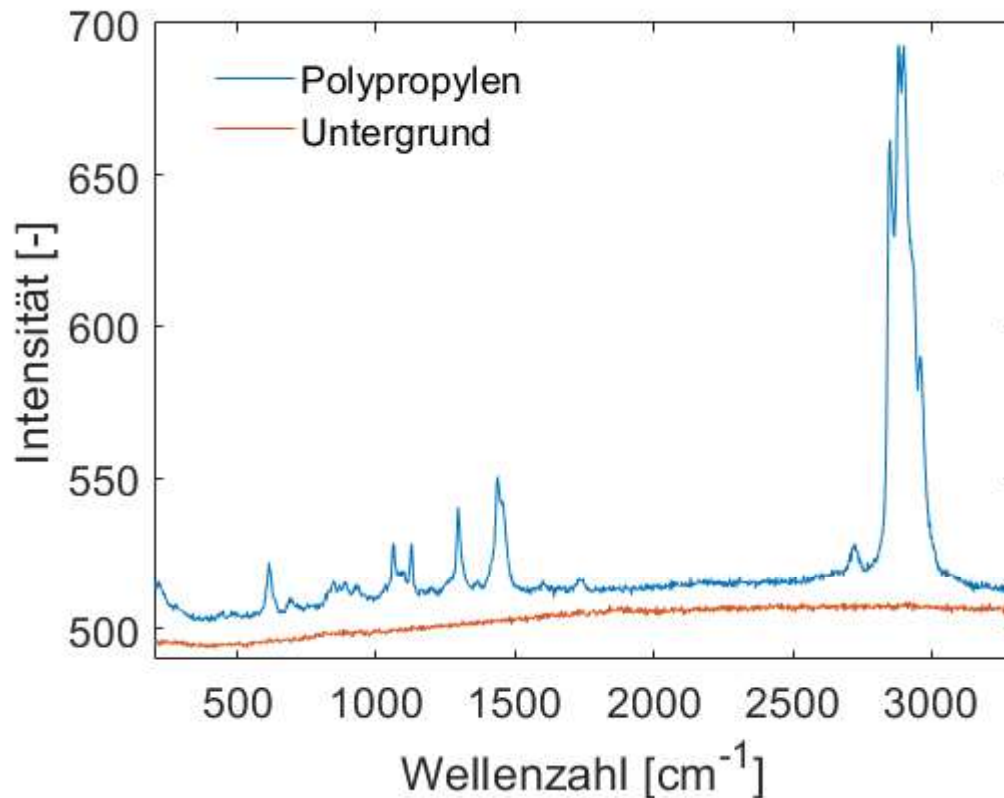


Abbildung 12: Raman-Spektrum eines PP Partikels auf einem Aluminium beschichteten PC-Filters (Untergrund)

Aufgrund der Tatsache, dass trotz der Aluminiumbeschichtung des PC-Filters die Poren des Filters erhalten bleiben, dass die Aluminiumbeschichtung sich als geeigneter Hintergrund für die Partikelcharakterisierung mittels Raman-Spektroskopie erwiesen hat und dass durch den selbst konstruierten Filterhalter eine ebene Fläche für jegliche mikroskopische Untersuchung geschaffen wird, wurde entschieden den aluminiumbeschichteten PC-Filter für die Mikroplastikcharakterisierung aus PP Babyflaschen zu verwenden.

3.2.2 Probenvorbereitung

Grundsätzlich ähnelt die Probenvorbereitung für die Mikroplastik Charakterisierung jener der Nanoplastik Charakterisierung mit dem Unterschied, dass die Proben nicht direkt vermessen werden konnten, sondern vor der Untersuchung erst abgefiltert werden mussten. Wiederum sollte der alltägliche Prozess der Nahrungszubereitung in einer Babyflasche nach Empfehlungen der WHO (World Health Organisation 2007) mit sehr reinem Wasser simuliert werden, um so abschätzen zu können welche Menge an Mikroplastik ein Baby durchschnittlich zu sich nimmt. Während bei der Nanoplastik Charakterisierung lediglich Reinstwasser verwendet wurde, um die Flaschen zu sterilisieren und zu befüllen wurde dieses Mal das

Reinstwasser zuvor zusätzlich durch einen Filter mit einer Porengröße von 0,2 µm (Thermo Scientific Nalgene Rapid Flow) gefiltert. Mit diesem zusätzlichen Schritt der Filtration sollte eine hohe Reinheit des Wassers sichergestellt werden.

Dieses 0,2 µm gefilterte hochreine Wasser wurde stets mittels zweier Heizplatten (Heidolph MR Hei-Standard) in Bechergläsern auf die benötigten 95 °C bzw. 70 °C erhitzt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines analogen Thermometers bestimmt. Dieses Thermometer wurde jeweils vor und nach der Temperaturbestimmung mit einem Präzisionswischtuch (Kimtech Science) abgewischt, um Kontaminationen zu vermeiden.

Das gesamte verwendete Glasequipment wurde gründlich mit Reinstwasser und Isopropanol gereinigt und kurz vor der Verwendung noch einmal mit Reinstwasser ausgespült. Um Kontaminationen aus der Luft so gut es geht zu vermeiden wurde trotz der Tatsache, dass im Reinraumlabor gearbeitet wurde jegliches Becherglas oder Glasgefäß mit gereinigten Uhrglasschalen oder Petrischalen aus Glas zugedeckt, sodass kein Staub aus der Luft den Versuchsaufbau verunreinigen konnte. Zudem musste im Reinraum stets ein fusselreier Labormantel, Nitril Handschuhe sowie ein Haarnetz und Schuhüberzieher getragen werden.

Im Gegensatz zur Probenvorbereitung der Nanoplastikanalyse ist der Deckel der Babyflasche in diesem Fall Teil des Versuchs. Demnach wurde neben der Flasche auch der Deckel ausgewaschen und sterilisiert. Später nach der Befüllung, wurde die Flasche mit dem Deckel verschlossen, um sie anschließend zu schütteln.

Wie bereits erwähnt wurden auch bei der Mikroplastikanalyse zwei verschiedene Testreihen durchgeführt. In Testreihe III wurden je drei Liter pro Flasche getestet. Jeder Liter wurde über einen eigenen aluminiumbeschichteten PC-Filter abfiltriert. Anschließend wurde jeder dieser Filter unter dem Lichtmikroskop untersucht. In Test 1 und Test 2 wurden die PP Babyflaschen von „Philips Avent“ getestet und in Test 3 die Glasflaschen von „Baby Nova“. Wie Tabelle 5 zeigt wurde in Test 1 und 3 jeweils drei Flaschen getestet in Test 2 wurde nur noch eine Flasche getestet.

Tabelle 5: Überblick über Testreihe III

Testreihe III													
Test 1 (PP)				Test 2 (PP)				Test 3 (Glas)					
Flasche 1	BP	Flasche 2	BP	Flasche 3	BP	Flasche 1	BP	Flasche 1	BP	Flasche 2	BP	Flasche 3	BP
3 x 1 L		3 x 1 L		3 x 1 L		3 x 1 L		3 x 1 L		3 x 1 L		3 x 1 L	
28 Filter													

Testreihe IV entspricht der Probenvorbereitung von Testreihe I. Es wurde ebenfalls in Summe nur ein Liter (5 x 200 mL) pro Flasche getestet (vgl. Tabelle 6). Je 200 mL einer Babyflasche wurden über einen eigenen Filter abfiltriert. Später wurden diese Filter gravimetrisch vermessen. Für Testreihe IV wurden unbeschichtete PC-Filter verwendet, da für eine gravimetrische Analyse keine spezielle Beschichtung notwendig ist.

Tabelle 6: Überblick über Testreihe IV

Testreihe IV					
Test 1 (PP)					
Flasche 1	BP	Flasche 2	BP	Flasche 3	BP
5 x 200 mL		5 x 200 mL		5 x 200 mL	
18 Filter					

Zudem wurde für jede Flasche auch eine Blindprobe (BP) angefertigt. Diese Blindproben wurden ebenfalls über einen aluminiumbeschichteten (Testreihe III) bzw. einen unbeschichteten (Testreihe IV) PC-Filter filtriert. Genauere Angaben zu den Blindproben sind weiter unten im Text zu finden.

Testreihe III

In Testreihe III sollte die Mikroplastikkonzentration in einem Liter Probe bestimmt werden sowie weiterführend eine Partikelgrößenverteilung für jeden Test aufgestellt werden. Dafür wurden Deckel und Flasche jeder neuen PP-Babyflasche dieser Testreihe mit Reinstwasser drei Mal ausgespült und anschließend mit 95°C heißem 0,2 µm gefiltertem Wasser sterilisiert. Nach 5 Minuten wurde dieses Wasser wieder weggeschüttet und die Flasche für eine Minute an der Raumluft getrocknet. Der Deckel der Flasche wurde dabei lose auf die Flasche gelegt, sodass etwaige Kontamination mit der Raumluft so gut es geht vermieden werden konnte. Danach wurden die Flasche mit 200 ml 70 °C heißem 0,2 µm gefiltertem Wasser befüllt und mit dem Deckel verschlossen. Die PP-Babyflaschen aus Test 1 und die Glasflaschen aus Test 3 wurden anschließend eine Minute lang gleichmäßig mit der Hand geschüttelt. Die Babyflasche aus Test 2 wurde für eine Minute auf eine Rüttelplatte gestellt und dort mit einer Geschwindigkeit von 180 min⁻¹ geschwenkt. Danach wurde der Inhalt der Flasche in eine gereinigte Duranglasflasche (weithals, 1 L) geschüttet. Daraufhin wurde die Flasche noch vier weitere Male mit Reinstwasser gespült, mit 200 mL 70 °C heißem 0,2 µm gefiltertem Wasser befüllt und für eine Minute geschüttelt bzw. geschwenkt und anschließend der Inhalt der Flasche jeweils in der Duranglasflasche gesammelt. Hier muss erneut angemerkt werden, dass die Babyflasche inklusive ihres Deckels nur vor der ersten Befüllung sterilisiert wurde. Nachdem nach fünfmaliger Befüllung der Babyflasche mit 200 mL ein Liter Probe gesammelt wurde, konnte die Probe gefiltert werden. Insgesamt wurden pro Flasche drei Liter getestet. In Test 1 und 2 wurde eine hohe Konzentration an Mikroplastikpartikeln in den Proben erwartet. Für die darauffolgende Untersuchung und Analyse der Filter unter dem Lichtmikroskop war es wichtig, dass die Filter gleichmäßig, aber nicht zu stark beladen sind. Aus diesem Grund wurde entschieden in Test 1 und 2 die größeren aluminiumbeschichteten PC-Filter mit einem Durchmesser von 45 mm für die Filtration zu verwenden und zusätzlich nur einen Teil der gesamten Probe (1 L) abzufiltrieren. Für die Blindproben und die Proben aus den Glasflaschen wurden die kleineren Filter verwendet (25 mm Durchmesser), zudem wurde jeweils der gesamte Liter abfiltriert, da hier von einer niedrigeren Partikelkonzentration in den Proben ausgegangen werden konnte. Genauere Angaben zu den abfiltrierten Mengen jeder Probe

können Tabelle 9 im Anhang entnommen werden. Generell gilt, dass auf einem Filter neben den gewünschten zu analysierenden Partikeln (Mikroplastikpartikel) keine weiteren unerwünschten Partikel liegen sollten, da dies jegliche weitere Charakterisierung erheblich erleichtert. Demnach ist es besonders bei der Vakuumfiltration wichtig darauf zu achten möglichst kontaminationsfrei zu arbeiten, sodass der Filter nicht mit unerwünschten Partikeln aus der Luft oder der Umgebung verschmutzt wird. Aus diesem Grund wurden die Filtrationen in einer Laminar Flow Box (Spetec GmbH Serie Susi) durchgeführt. Der Filtertrichter sowie die Filternutsche wurden vor jeder Filtration gründlich mit Reinstwasser gereinigt und zum Trocknen in die Laminar Flow Box gestellt. Nach der Filtration wurde der nun beladenen Filter vorsichtig zum Trocknen in eine Glaspetrischale gelegt und diese mit einer weiteren Petrischale zugedeckt. Nach kurzer Trocknungszeit (ca. 1 h) wurden die Filter vorsichtig auf die Filterhalter geklebt und bis zur Analyse unter dem Lichtmikroskop weiterhin in einer zugedeckten Petrischale aufbewahrt. Um die Filter während des Aufklebens nicht zu stark zu kontaminieren wurde dieser Schritt ebenfalls in der Laminar Flow Box durchgeführt.

Für die optische Analyse der Filter wurde das Lichtmikroskop Zeiss Axio Lab.A1 mit der Kamera Zeiss Axiocam 105 color am Institut für Physik an der Montanuniversität Leoben verwendet. Dafür wurden pro Filter jeweils 5 Bereiche ausgewählt und in diesen mehrere Bilder im Dunkelfeldmodus aufgenommen. Diese Bilder wurden später mit Hilfe der Bildbe- und -verarbeitungssoftware ImageJ ausgewertet, sodass schlussendlich eine Partikelkonzentration sowie eine Partikelgrößenverteilung für jede Probe bestimmt werden konnte.

Um grundsätzlich zu überprüfen ob es sich bei den Partikeln auf den Filtern tatsächlich um PP-Mikroplastik handelt, wurde versucht einige Partikel eines Filters des ersten Tests mittels Raman-Spektroskopie genauer zu Charakterisieren. Die Raman Messungen wurden erneut am Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme mit dem Raman Mikroskop WiTec Alpha 300 R durchgeführt. Der 532 nm Laserstrahl (2 mW Laserleistung; Grating 600 l/mm) wurde wiederum mit einem 100x-fachen Objektiv (Zeiss) fokussiert. Die Integrationszeit des Spektrums betrug 1 s und die Anzahl der Akkumulationen 60.

Testreihe IV

In Testreihe sollte die Menge an Mikroplastik pro 200 mL (diese Menge entspricht einer Befüllung einer Babyflasche) gravimetrisch bestimmt werden. Dafür wurden im ersten Schritt alle Filter beschriftet und mit Hilfe der Mikrogrammwaage (Mettler Toledo MT5) am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben gewogen. Um auch hier die Kontamination der Filter so gering wie möglich zu halten, wurden die Filter stets in zugedeckten Petrischalen transportiert und aufbewahrt. Da die Filterbeschichtung bei einer gravimetrischen Analyse nicht von Bedeutung ist, wurden unbeschichtete weiße PC-Filter mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet. Weil pro Babyflasche jeweils fünf Mal 200 mL, sowie je eine Blindprobe abfiltriert wurden, mussten für drei Babyflaschen insgesamt 18 Filter abgewogen werden. Anschließend wurden die Babyflaschen vorbereitet. Genau wie in Testreihe III wurden alle drei Flaschen mit Reinstwasser drei Mal ausgespült und anschließend mit 95 °C heißem 0,2 µm gefiltertem Wasser für 5 Minuten sterilisiert. Nach der Sterilisation

wurden die Flaschen für eine Minute zum Trocknen stehen gelassen und anschließend fünf Mal mit 200 mL 70 °C heißem 0,2 µm gefiltertem Wasser befüllt und für eine Minute mit der Hand geschüttelt. Zwischen den Befüllungen wurde der Inhalt jeder Flasche über einen eigenen Filter in der Laminar Flow Box abfiltriert. Nach der Filtration wurden die Filter in zugedeckten Petrischalen für mehrere Tage in einen Exsikkator gelegt, um vollständig zu trocknen. Danach wurden die Filter ein weiteres Mal auf der Mikrogrammwaage gewogen. Die Masse an freigesetzten Mikroplastik ergibt sich aus der Massedifferenz der Filter zwischen dem ersten und zweiten Mal wiegen.

Blindproben

Um die Grundreinheit des 0,2 µm gefilterten Wassers zu bestimmen mit dem die Babyflaschen befüllt wurden, wurde zu jeder Flasche eine Blindprobe erstellt und diese ebenfalls über den entsprechenden Filter abfiltriert und analysiert. Als Blindprobe fungierte in Testreihe III je ein Liter des 0,2 µm gefilterten Wassers. In Testreihe IV wurden je 200 mL des 0,2 µm gefilterten Wassers als Blindprobe abfiltriert. Blindproben wurden stets über die kleineren Filter (25 mm Durchmesser) gefiltert.

3.3 Oberflächenanalyse von PP-Babyflaschen

Neben der Charakterisierung der Mikro- und Nanoplastikpartikel, die während der Nutzung einer Polypropylen-Babyflasche entstehen, wurde zudem die innere Oberfläche einer solchen Babyflasche mittels REM untersucht. Dafür wurden aus einer neuen Flasche, aus einer mit 95 °C heißem Reinstwasser sterilisierten Flasche und jeweils aus einer Flasche der beiden Testreihen (K_1.1 und K_3.1) ein kleines Stück herausgeschnitten und anschließend mittels REM untersucht. Alle vier Babyflaschen waren von der Marke „Philips Avent“ und bestanden aus Polypropylen. Die Probenstücke jeder Flasche wurden auf Probenhalter geklebt und für die Analyse mit einer dünnen Schicht Gold beschichtet. Die REM Aufnahmen wurden am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe mittels dem Rasterelektronenmikroskop Tescan Vega II durchgeführt. Das Ziel dieser Analyse war es herauszufinden, wie und in welchem Maße sich die Oberfläche einer Babyflasche während des Zubereitungsprozesses verändert und ob Rückschlüsse auf die gefundene Mikro- und Nanoplastikkonzentration gezogen werden können.

4 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Mikro- und Nanoplastik Charakterisierung dargestellt, diskutiert, miteinander verglichen und in Zusammenhang gestellt. Zudem sollen die Ergebnisse der Mikroplastik Charakterisierung mit jenen von Li et al. (2020) verglichen werden.

4.1 Ergebnisse Nanoplastik Charakterisierung

Wie bereits in der Versuchsdurchführung beschrieben, wurden alle Proben, die für die Charakterisierung von Nanoplastik aus PP-Babyflaschen erstellt wurden, im BRAVE FFG Prototypen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind nachfolgend für beide Testreihen dargestellt. Das Probenprotokoll (Tabelle 8) mit den Ergebnissen der Partikelkonzentrationsmessungen ist im Anhang zu finden.

4.1.1 Ergebnisse Testreihe I

In Testreihe I sollte ein kurzer Benutzungszeitraum einer Babyflasche simuliert werden. Jede Flasche dieser Testreihe wurde daher nur ein einziges Mal sterilisiert und danach fünf Mal befüllt und geschüttelt. In Abbildung 13 sind die gemessene Partikelkonzentration in den Flaschen nach jeder Befüllung sowie die Partikelkonzentrationen in den Blindproben dargestellt.

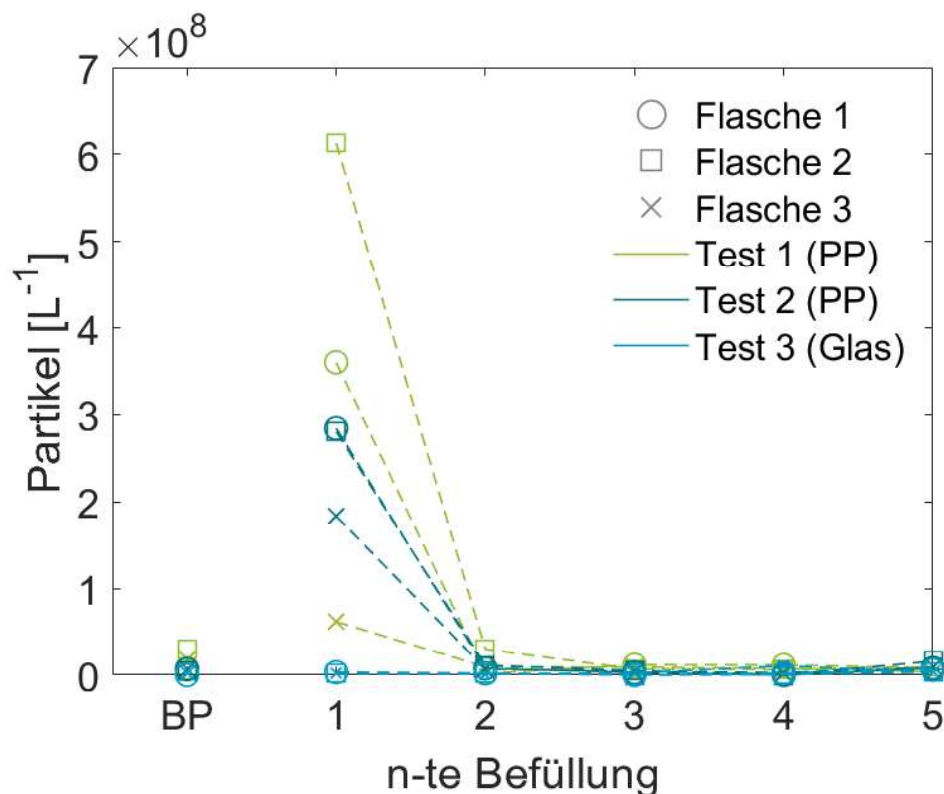


Abbildung 13: Gemessene Partikelkonzentrationen in jeder Babyflasche für jede Befüllung sowie in allen Blindproben (BP) der Testreihe I.

Es fällt auf, dass in der ersten Befüllung nach der Sterilisation in den PP-Babyflaschen eine hohe Partikelkonzentration gemessen wird. Nach dieser ersten Befüllung fällt die

Konzentration jedoch stark ab und in den vier weiteren Befüllungen der PP-Babyflaschen werden Partikelkonzentrationen gemessen, die mit jenen in den Blindproben vergleichbar sind. Die Glasflaschen zum Vergleich weisen eine durchwegs niedrige Partikelkonzentration auf. Die Sterilisation vor der ersten Befüllung scheint die PP-Babyflaschen so stark thermisch zu belasten, dass ein Einfluss auf die freigesetzte Menge an Nanoplastik in der Flasche festgestellt werden kann. Durch die Sterilisation der Flasche mit 95 °C heißem Wasser erweicht der Kunststoff etwas. Der Flaschenkörper, der zuvor noch sehr stabil war, konnte danach viel leichter zusammengedrückt werden. In der kurzen Zeit zwischen Sterilisation und erster Befüllung mit dem 70 °C heißen Reinstwassers konnte die Flasche nicht weit genug abkühlen, sodass die anschließende mechanische Belastung des Schüttelns wahrscheinlich zu dieser hohen Partikelkonzentration geführt hat. Bei der zweiten, dritten, vierten und fünften Befüllung wurden die Flaschen zuvor keiner thermischen Belastung ausgesetzt. Dadurch, dass die Babyflaschen zwischen den Befüllungen immer mit Reinstwasser bei Raumtemperatur ausgespült wurden, konnten die Flaschen vor jeder weiteren Befüllung auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Zudem wurde so sichergestellt, dass sich keine Nanoplastikpartikel der vorherigen Befüllung mehr in der Flasche befinden. Dass die Zeit zwischen Sterilisation und erster Befüllung, in der die Babyflasche etwas abkühlen kann, eventuell Auswirkungen auf die Partikelkonzentration haben kann, zeigt Flasche 3 (K_1.3) aus Test 1. Wie in der Versuchsdurchführung bereits beschrieben, betrug hier die Zeit zwischen Sterilisation und erster Befüllung mehrere Minuten. In dieser Zeit konnte die Flasche weiter abkühlen und die thermische Belastung war nicht so stark wie bei den anderen fünf PP-Babyflaschen. Diese Tatsache könnte ein Grund für die niedrige Partikelkonzentration nach der Sterilisation in dieser Flasche sein.

Abbildung 14 zeigt den gleichen Sachverhalt wie Abbildung 13 mit dem Unterscheid, dass hier die durchschnittliche Partikelkonzentration aller drei Babyflaschen jedes Tests der Testreihe I dargestellt ist. Auch die Ergebnisse der drei Blindproben pro Test wurden gemittelt. Die Fehlerbalken geben an, wie stark die einzelnen Werte um den Mittelwert streuen (die Standardabweichung und gibt die Streuung um den Mittelwert sowohl nach oben als auch nach unten an). Die Höhe jedes Balkens gibt für jede Befüllung die durchschnittlichen Partikelkonzentration an, berechnet aus den Einzelkonzentrationen der drei Flaschen eines Tests. Die Ordinate in Abbildung 14 ist unterbrochen, sodass auch die kleinere Konzentrationswerte gut sichtbar und klar dargestellt sind. In dieser Darstellung der Ergebnisse ist erneut klar zu sehen, dass die Partikelkonzentrationen in den PP-Babyflaschen nach der Sterilisation, im Vergleich zu den Konzentrationen in den Blindproben und in den Glasflaschen sehr hoch sind. Durch den Bruch der Ordinate können die niedrigeren Konzentrationen besser verglichen werden. Wiederum ist gut zu sehen, dass die Partikelkonzentrationen in den weiteren Befüllungen zwei bis fünf um einiges geringer sind. Durchschnittlich wurden zwar auch bei diesen Proben etwas höhere Werte erzielt als bei den Glasflaschen (Ausnahme 4-te Befüllung), sie sind jedoch mit diesen vergleichbar.

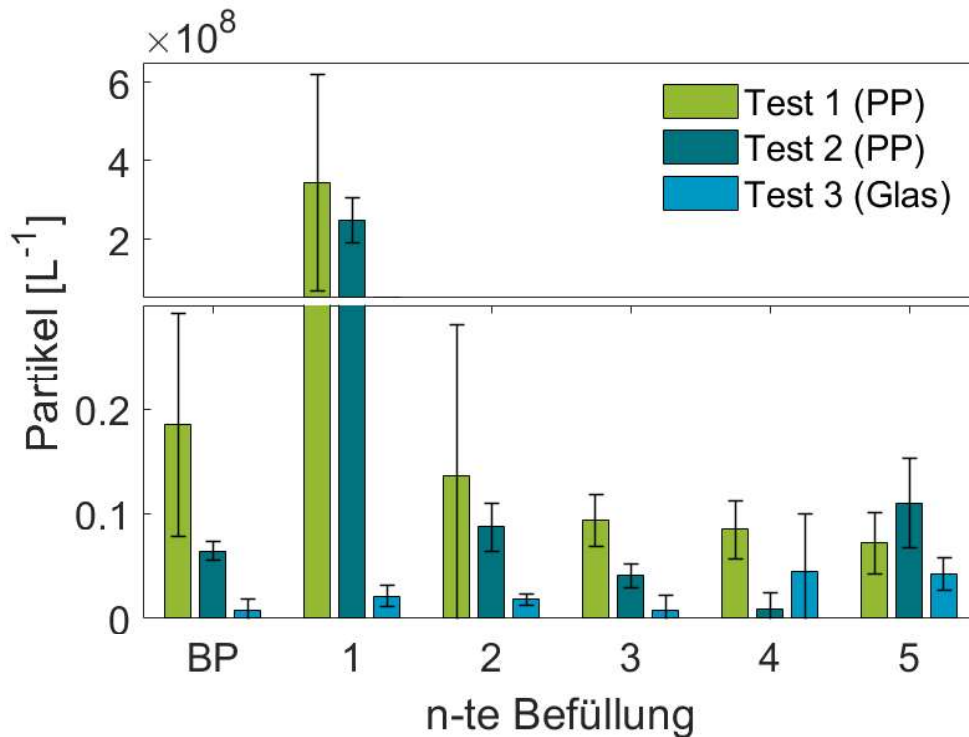


Abbildung 14: Durchschnittliche Partikelkonzentration in den drei Babyflaschen für jede Befüllung sowie die durchschnittliche Partikelkonzentration in den Blindproben (BP) jedes Tests der Testreihe I. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.

In beiden Abbildungen (Abbildung 13 und Abbildung 14) ist gut zu erkennen, dass die Ergebnisse aus Test 1 eine geringe Präzision aufweisen. Vor allem die Ergebnisse der Blindproben und der ersten beiden Befüllungen streuen sehr stark. Als Ursache für den besonders niedrigen Konzentrationswert in Flasche 3 ($K_{1.3}$) im Vergleich zum Durchschnitt, kann die unter anderem längere Trocknungs-/Abkühlzeit genannt werden. Zudem kommt jedoch hinzu, dass Test 1 der aller erste Test dieser Testreihe war und Testreihe I die aller erste Testreihe des gesamten Babyflaschen Projekts. Die Abläufe der gesamten Probenvorbereitung (Sterilisieren und schütteln der Babyflaschen) waren noch neu und nur theoretisch bekannt. Dadurch ergeben sich oft kleinere Unterschiede in der Probenvorbereitung (Zeit, Temperatur usw.) vor allem am Anfang einer Testreihe. Zudem wurde mit der OF2i-Technologie zum aller ersten Mal versucht Nanoplastik zu charakterisieren. Es mussten auch hier erste Erfahrungen gesammelt werden, um gewisse Messparameter wie Durchflussrate, Laserleistung und Messzeit passend einzustellen. Mit zunehmender Erfahrung können Abläufe routinierter und Messungen gezielter durchgeführt werden, was sich in einer geringeren Streuung der Ergebnisse widerspiegelt

4.1.2 Ergebnisse Testreihe II

Nachdem Erkenntnisse über die Nanoplastikentwicklung in PP-Babyflaschen nach einer Sterilisation und über einen kurzen Benutzungszeitraum hinweg gewonnen wurden, stellt sich die Frage wie viel Nanoplastik in Babyflaschen zu finden ist, wenn sie über einen längeren Zeitraum hin benutzt werden und demnach öfter sterilisiert werden müssen. Ziel von

Testreihe II war es genau auf diese Fragestellung Antworten zu liefern. Dafür wurden wie bereits in der Versuchsdurchführung beschrieben die Flaschen wie in Testreihe I mehrere Male befüllt und geschüttelt und deren Inhalt gesammelt. Der gesammelte Liter wurde anschließend auf seine Nanoplastikkonzentration hin untersucht. Abbildung 15 zeigt die gemessene Partikelkonzentration in jedem Liter der drei PP-Babyflasche aus Testreihe II. Zum Vergleich ist ebenfalls die Partikelkonzentration der drei Blindproben dargestellt.

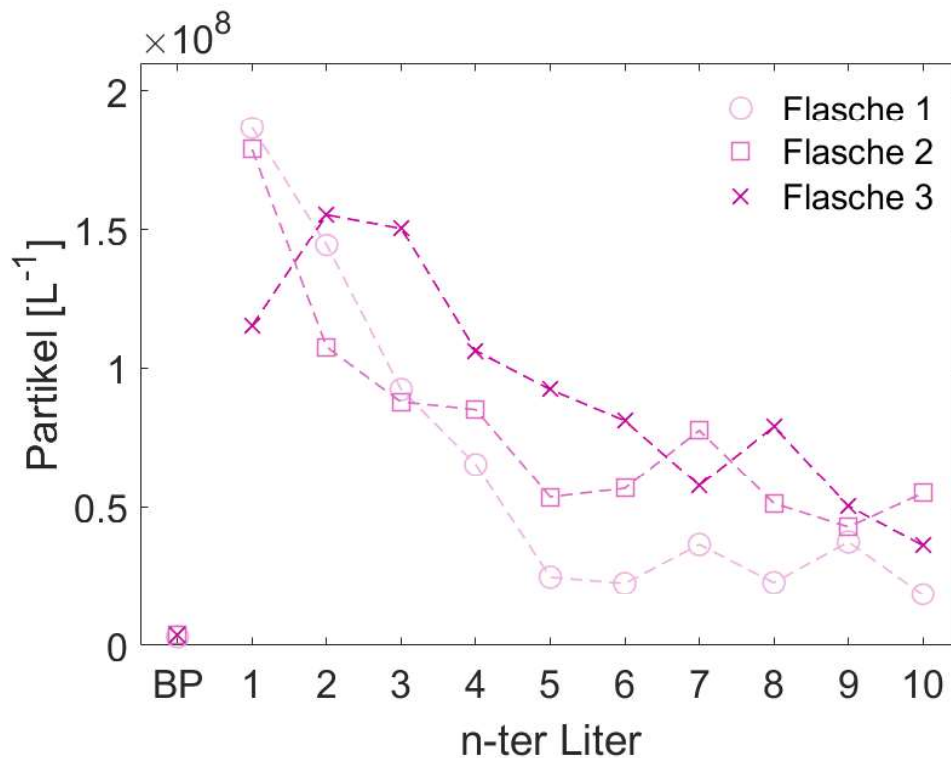


Abbildung 15: Gemessene Partikelkonzentrationen in jedem Liter der drei Babyflasche aus Testreihe II, sowie die gemessene Partikelkonzentration in den drei Blindproben (BP) der Testreihe II.

Genau wie bei den Ergebnissen der Testreihe I wurde auch hier für jeden Liter ein Mittelwert aus den gemessenen Partikelkonzentration der drei Babyflaschen berechnet. Wie in Abbildung 16 ersichtlich.

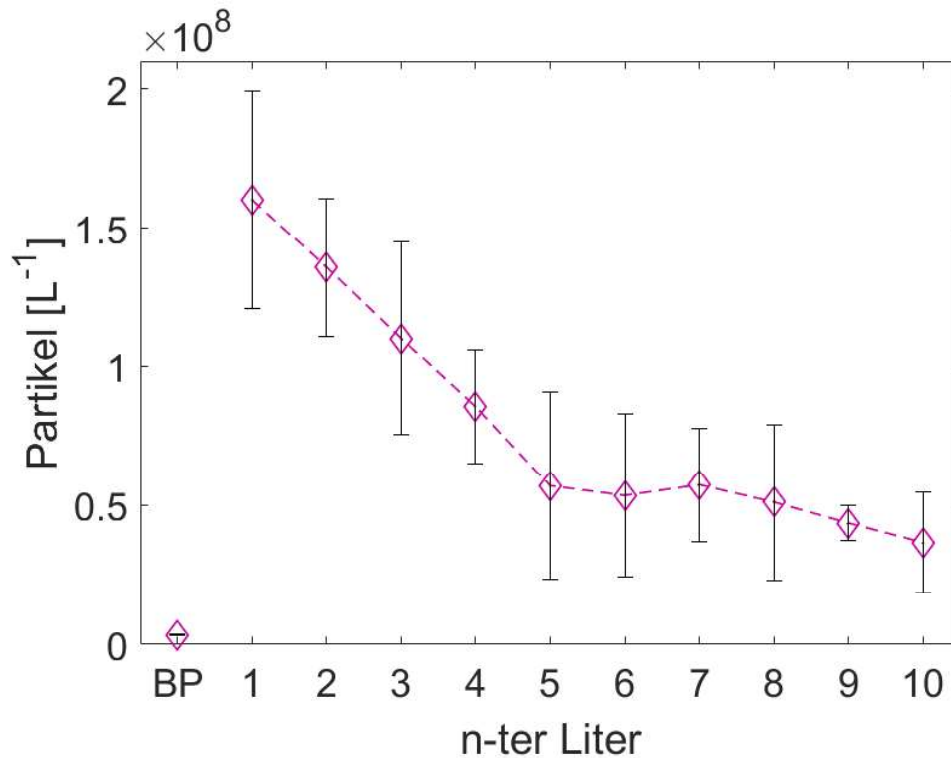


Abbildung 16: Durchschnittliche Partikelkonzentration in jedem Liter, sowie in den Blindproben (BP) der Testreihe II. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.

Ein Abfall der durchschnittlichen Partikelkonzentration ist in beiden Abbildungen und besonders gut in Abbildung 16 zu erkennen. Es scheint als hätte die Sterilisation der Flaschen immer weniger Einfluss auf die Menge an freigesetztem Nanoplastik. Es muss jedoch beachtet werden, dass mit den getesteten zehn Litern nur ein Benutzungszeitraum von ca. zehn Tagen simuliert wurde. Wie sich die Nanoplastikpartikelkonzentration weiterentwickelt, wenn die PP-Babyflasche über einen weitaus längeren Zeitraum hinweg genutzt wird, kann nicht abgeschätzt werden. Es wäre möglich, dass durch die konstante thermische Belastung der Flasche auf Grund der Sterilisation und des Befüllens mit 70 °C heißer Flüssigkeit über eine längere Zeit die Menge an freigesetzten Nanoplastikpartikeln wieder zunimmt.

4.1.3 Partikelgrößenverteilung

Neben der Information über die Partikelkonzentration kann mit der OF2i-Technologie grundsätzlich auch die Partikelgröße jedes einzelnen detektierten Partikels bestimmt werden. Auf Basis dieser Informationen kann eine Partikelgrößenverteilung erstellt werden. Die Ergebnisse der Partikelgröße für die Nanoplastik Charakterisierung wie in Abbildung 17 gezeigt müssen jedoch mit einer gewissen Unsicherheit betrachtet werden.

Wie bereits bei der genaueren Betrachtung des Messprinzips erklärt wurde, kann auf Basis der Beschleunigung, die ein Partikel in der Messzelle durch den Impuls des Lasers erfährt Rückschlüsse auf die Größe des Partikels gezogen werden. Da jedoch größere Partikel leichter in den Laserfokus gezogen werden und somit eher beschleunigt werden, muss in der späteren Auswertung der Ergebnisse mit Ausgleichstermen gerechnet werden. Mit Hilfe dieser

Ausgleichsterme werden auch kleinere Partikel in der Auswertung berücksichtigt, die während der Messung nicht im Fokus beschleunigt wurden (Simic et al.). Um Ergebnisse dahingehend später richtig auswerten zu können ist zuvor eine umfassende Kalibration notwendig. Da eine solche Kalibration jedoch noch nicht abschließend durchgeführt wurde, sind die Partikelgrößen in Abbildung 17 nur unter Vorbehalt gültig. Mit einer entsprechend hohen Konfidenz kann von Brave Analytics grundsätzlich nur ein D_{95} -Wert angegeben werden. Bis zum Abschluss dieser Arbeit konnte Brave Analytics leider keinen D_{95} -Wert bestimmen, es wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, basierend auf den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilung, dass der D_{95} -Wert ca. $0,3 \mu\text{m}$ beträgt. Diese Unsicherheit bezieht sich jedoch nur auf die absoluten Partikelgrößen, relativ zueinander sind diese jedoch weitestgehend korrekt.

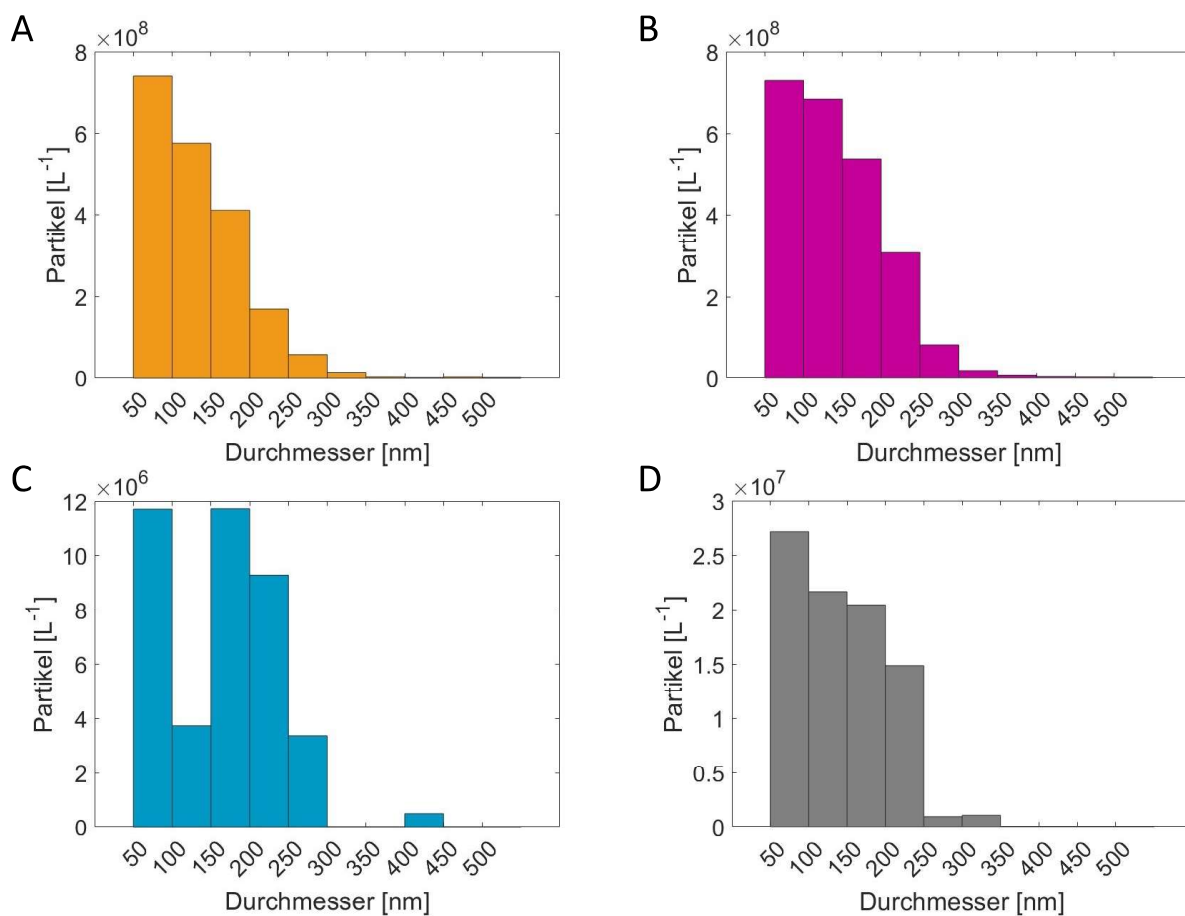


Abbildung 17: Partikelgrößenverteilung der detektierten Partikel in den PP-Babyflaschen der Testreihe I (A), in den PP-Babyflaschen der Testreihe II (B), in den Glas-Babyflaschen der Testreihe I (C) und in den Blindproben beider Testreihen (D).

Grundsätzlich wurde eine Partikelgrößenverteilung wie in Abbildung 17 A und B für die PP-Babyflaschen erwartet. Wie bei (Li et al. 2020) nimmt die Häufigkeit je kleiner die Nanopartikel werden exponentiell zu. Dieser eindeutige exponentielle Anstieg der Partikelhäufigkeit kann bei den Glasflaschen und den Blindproben nicht beobachtet werden (vgl. Abbildung 17 C und D). Da eine Kontamination vor allem mit sehr kleinen Partikeln fast

unmöglich vermieden werden kann wurde erwartet, dass hauptsächlich kleinere Partikel in den Blindproben und in den Proben aus den Glasflaschen gefunden werden.

4.2 Ergebnisse Mikroplastik Charakterisierung

Da bei der Nanoplastik Charakterisierung mittels der OF2i-Technologie nur sehr kleine Partikel gemessen und analysiert wurden ($D_{95}=0,3 \mu\text{m}$), stellte sich die Frage ob und wie viele Partikel mit einem Durchmesser größer $0,3 \mu\text{m}$ während der Nutzung einer PP-Babyflasche entstehen. Dafür wurde auf klassischen Filtrationsversuche zurückgegriffen. Durch die Wahl eines Filters mit einer Porengröße von $0,4 \mu\text{m}$, war es möglich Partikel ab einem Durchmesser von ca. $0,5 \mu\text{m}$ optisch zu charakterisieren. Partikel mit einem kleineren Durchmesser konnte die für die Auszählung verwendete Software ImageJ nicht mehr von den Poren des Filters unterscheiden. Aufgrund dessen mussten diese Partikel von der Auszählung ausgeschlossen werden.

Zudem stellte sich die Frage, ob die hohe Nanoplastikkonzentration in der ersten Flasche nach der Sterilisation auch bei Mikroplastik nachgewiesen werden kann. Dieser Sachverhalt sollte gravimetrisch untersucht werden.

Als letzter Punkt sollte bei den Mikroplastikversuchen die Annahme überprüft werden, dass durch das Aufschrauben des Deckels auf die Flasche Mikroplastikpartikel die Flasche gelangen können. Grundlage dafür könnte die mechanische Belastung (Reibung) im Gewinde zwischen Flasche und Deckel sein. Auf Grund dieser Annahme wurde in beiden Testreihen der Nanoplastik Charakterisierung auf den Deckel verzichtet und die Flaschen nur mit einer Petrischale zugedeckt.

4.2.1 Ergebnisse Testreihe III

Wie bereits in der Versuchsdurchführung beschrieben, wurden für die Charakterisierung von Mikroplastik Proben aus PP-Babyflaschen über aluminiumbeschichtete PC-Filter abfiltriert und diese anschließend im Lichtmikroskop optisch untersucht. Abbildung 18 zeigt Bilder verschiedener Filteroberflächen, die mit dem Dunkelfeldmodus des Lichtmikroskops aufgenommen werden. Partikel leuchten auf diesen Bildern als helle Punkte auf, während die Aluminiumoberfläche dunkel erscheint. Dieser Kontrast macht es später für die verwendete Software leichter die einzelnen Partikel zu erfassen, zu zählen und deren Größe zu bestimmen.

Darüber hinaus können auf Basis der vier Bilder in Abbildung 18 bereits mit freiem Auge quantitativ die Partikelkonzentrationen in verschiedenen Proben relativ zueinander abgeschätzt werden. Abbildung 18 (A) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von $0,25 \text{ L}$ Wasser aus einer PP-Babyflasche, die geschüttelt wurde (Test 1) parallel dazu zeigt (B) die Filteroberfläche nach der Filtration von $0,5 \text{ L}$ Wasser aus einer PP-Babyflasche, die nur geschwenkt wurde (Test 2). Auf den ersten Blick sieht man, dass in (A) viel mehr Partikel zu sehen sind als in (B), obwohl nur ein halb so großes Probenvolumen abfiltriert wurde. Abbildung 18 (C) im Vergleich zu (D) zeigt, dass sich auch von einer Glasflasche gewisse

Partikel ablösen und in die Flüssigkeit gelangen können. Allerdings muss an dieser Stelle noch angemerkt werden, dass bei den Glasbabyflaschen nur der Flaschenkörper aus Glas bestand, der Deckel jedoch wie bei den PP-Babyflaschen aus PP. Die in den Proben der Glasflaschen gefundenen Partikel könnten somit auch PP Partikel sein. Um dies zu klassifizieren wäre es nötig, die einzelnen Partikel auf ihre chemische Zusammensetzung zu analysieren. Hierzu käme unter anderem wieder Raman-Spektroskopie in Frage.

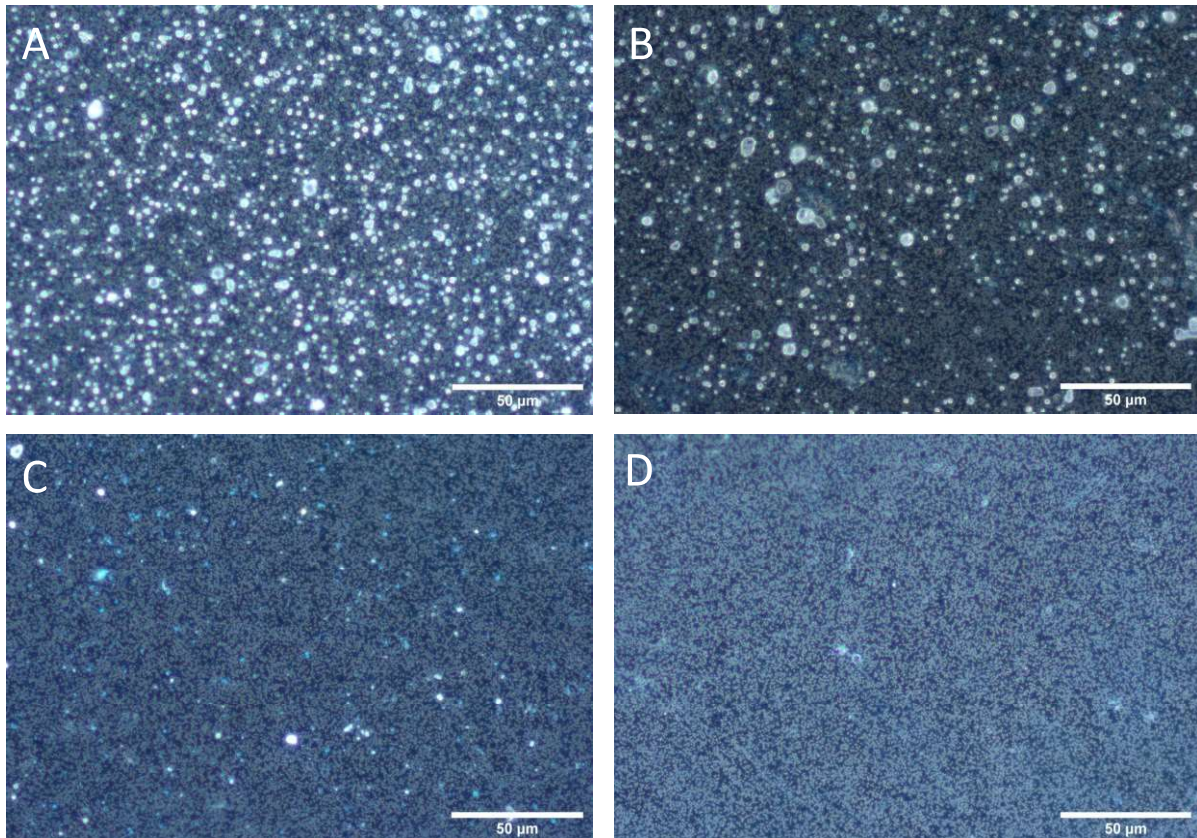


Abbildung 18: Filteroberflächen aufgenommen mittels Lichtmikroskopie im Dunkelfeldmodus. (A) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von 0,25 L Wasser aus einer PP-Babyflasche, die geschüttelt wurde (Test 1). (B) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von 0,5 L Wasser aus einer PP-Babyflasche, die nur geschwenkt wurde (Test 2). (C) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von 1 L Wasser aus einer Glas-Babyflasche, die geschüttelt wurde (Test 3). (D) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von 1 L Blindprobe (0,2 µm gefiltertes Reinstwasser).

Pro Filter wurden durchschnittlich 20 Bilder wie in Abbildung 18 aufgenommen, dies entspricht einer durchschnittlichen Filterfläche von 0,6 mm². Diese Bilder wurden anschließend mit der Software ImageJ ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 19 sowie in Tabelle 10 im Anhang dargestellt.

Die durchschnittliche Partikelkonzentration für jeden Liter aus Test 1 (vgl. Abbildung 19) setzt sich nur aus den Ergebnissen zweier Flaschen (K_6.2 und K_6.3) zusammen. In Test 1 wurden zwar für alle drei Flaschen je drei Proben zu je einem Liter erstellt und abfiltriert jedoch konnten nur die Filter von zwei Flaschen ausgewertet werden. Für eine gute optische

Auswertung sollten die Filter gleichmäßig, aber nicht zu stark beladen sein. Aus diesem Grund konnte nur ein Teil der gesamten Proben (1 L) abfiltriert werden. Bei der ersten Flasche (K_6.1) wurden jeweils 0,5 L abfiltriert, was sich als zu viel herausstellte. Es lagen zu viele Partikel auf dem Filter, sodass diese von der Software nicht mehr als einzelne Partikel erkannt werden konnten. Dementsprechend konnten keine Partikelkonzentrationen für diese Flasche bestimmt werden. In Test 2 wurde nur eine Flasche (K_7.1) untersucht, weshalb kein Mittelwert berechnet werden kann. In Test 3 konnten die Filter aller drei Glasflaschen ausgewertet werden. Die durchschnittliche Partikelkonzentration dieser Tests errechnet sich aus den Partikelkonzentrationen jeder einzelnen Flasche. Die durchschnittlichen Partikelkonzentrationen der drei Blindproben pro Test sind in Abbildung 19 ebenfalls dargestellt.

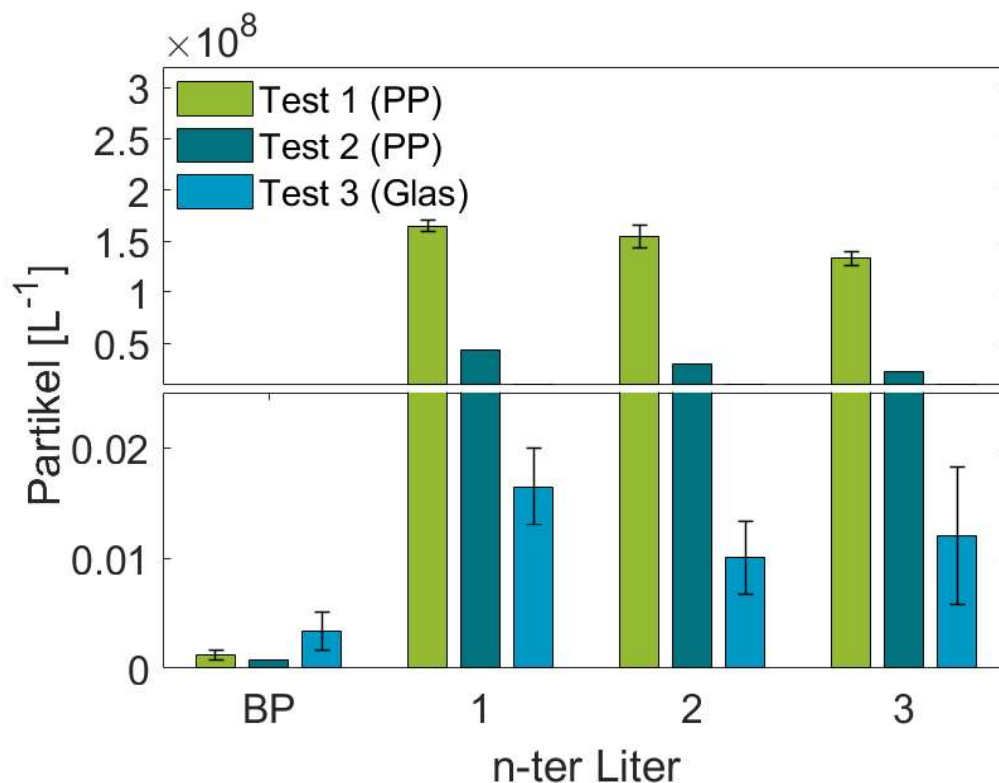


Abbildung 19: Durchschnittliche Partikelkonzentration für jeden Liter, sowie in den Blindproben (BP) der Testreihe III. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.

In Abbildung 19 ist deutlich zu sehen, dass in den Flaschen die intensiv mit der Hand geschüttelt wurden (Test 1) mehr Partikel freigesetzt wurden als in jener Flasche, die lediglich auf der Rüttelplatte geschwenkt wurde. Offenbar führt die stärkere mechanische Belastung des Schüttelns zu einer höheren Mikroplastikkonzentration in der Probe. Überdies ist der Unterschied der Partikelkonzentration zwischen den Glasflaschen in Test 3 und den PP-Babyflaschen aus Test 1 und 2 klar zu erkennen (man beachte den Bruch der Ordinate in Abbildung 19). Obwohl nur drei Liter pro Flasche analysiert wurden, im Vergleich zu zehn Litern wie in Testreihe II der Nanoplastik Charakterisierung, kann ein Abfall der Partikelkonzentration mit jedem Liter in den PP-Babyflaschen beobachtet werden. Die Partikelkonzentration in den Glasflaschen hingegen bleibt über die drei Liter weitgehend

gleich. Die Anzahl der Partikel in den Blindproben ist im Vergleich zu den Partikelkonzentrationen in den Flaschen, aber auch absolut gesehen durchwegs gering.

Mit der Software ImageJ können die Partikel nicht nur gezählt werden, sondern auch deren Durchmesser bestimmt werden. Auf Basis dieser Information für jedes erfasste Partikel konnte, wie in Abbildung 20 dargestellt, eine Partikelgrößenverteilung für jeden Test und die Blindproben erstellt werden.

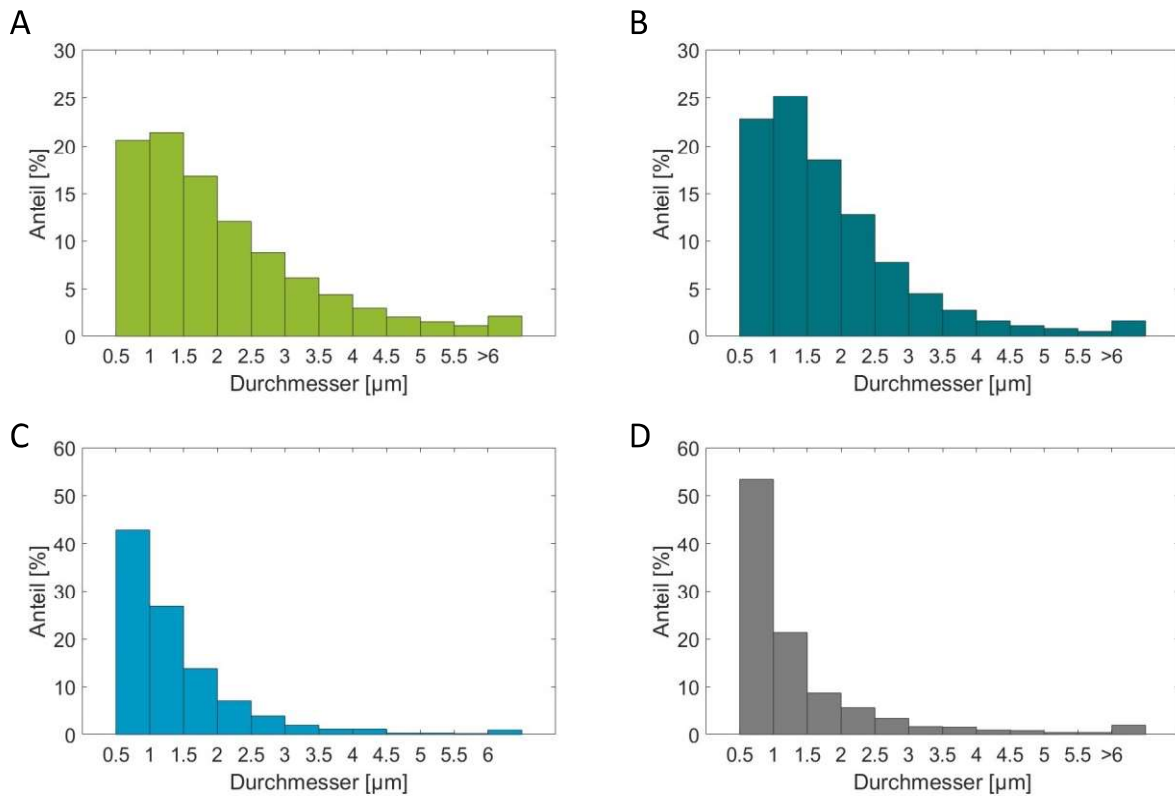


Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung der detektierten Partikel aus Testreihe III in den PP-Babyflaschen aus Test 1 (A), in den PP-Babyflaschen aus Test 2 (B), in den Glas-Babyflaschen aus Test 3 (C) und in allen Blindproben der gesamten Testreihe III (D).

Wie in Abbildung 20 zu sehen ist, steigt die Häufigkeit der Partikel exponentiell an je kleiner diese werden. In (A) (Test 1) als auch in (B) (Test 2) sinkt jedoch die Häufigkeit der Partikel wieder, wenn sie kleiner als 1 µm sind. Diese Tatsache lässt sich vermutlich auf die Unsicherheit der Auswertungsmethode zurückführen. Liegen mehrere Partikel auf dem Filter enger zusammen ist es für die Software nicht mehr möglich diese Partikel als einzelne Partikel zu erkennen. Stattdessen erkennt die Software ein größeres Partikel. Dazu kommt, dass es grundsätzlich schwieriger ist sehr kleine Partikel zu erfassen, da diese oft nicht mehr von den Poren des Filters unterscheiden werden können. Drüber hinaus waren die Filter in diesen beiden Tests jeweils stärker beladen, was zusätzlich erschwerend hinzukam. Dies könnte der Grund sein, weshalb der exponentielle Verlauf der Partikelhäufigkeit in Test 1 und 2 unterbrochen ist. Bei den Glasflaschen aus Test 3 (C) ist ein schöner exponentieller Verlauf der Häufigkeit zu beobachten. Da die Filter der Glasflaschen viel weniger stark beladen waren

als jene der PP-Babyflaschen, konnten die einzelnen Partikel bei der Auswertung besser erfasst werden. Dadurch war es möglich auch kleinere Partikel eindeutig zu erkennen und auszuzählen. Bei den Blindproben (D) wurden hauptsächlich kleinere Partikel gefunden. Wie bereits bei der Nanoplastik Charakterisierung erwähnt, ist es schwierig die Proben vor einer Kontamination mit sehr kleinen Partikeln zu bewahren, z.B. können während der Untersuchung unterm Lichtmikroskop feine Partikel aus der Luft den Filter verunreinigen. Demnach war dies ein zu erwartendes Ergebnis.

Um nachzuweisen, dass es sich um PP Partikel aus den PP-Babyflaschen handelt, wurden einzelne Partikel mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Da von vornherein klar war, dass die Partikel nur einzeln analysiert werden können, wurden nur stichprobenartig einzelne Partikel charakterisiert. Diese einzelnen Partikel lieferten Raman Spektren, die sie eindeutig als PP Partikel identifizieren. Ein typisches Raman Spektrum eines PP Mikroplastikpartikels zeigt Abbildung 21. Das Spektrum der Partikel ist in guter Übereinstimmung mit früheren Veröffentlichungen (Anger et al. 2018).

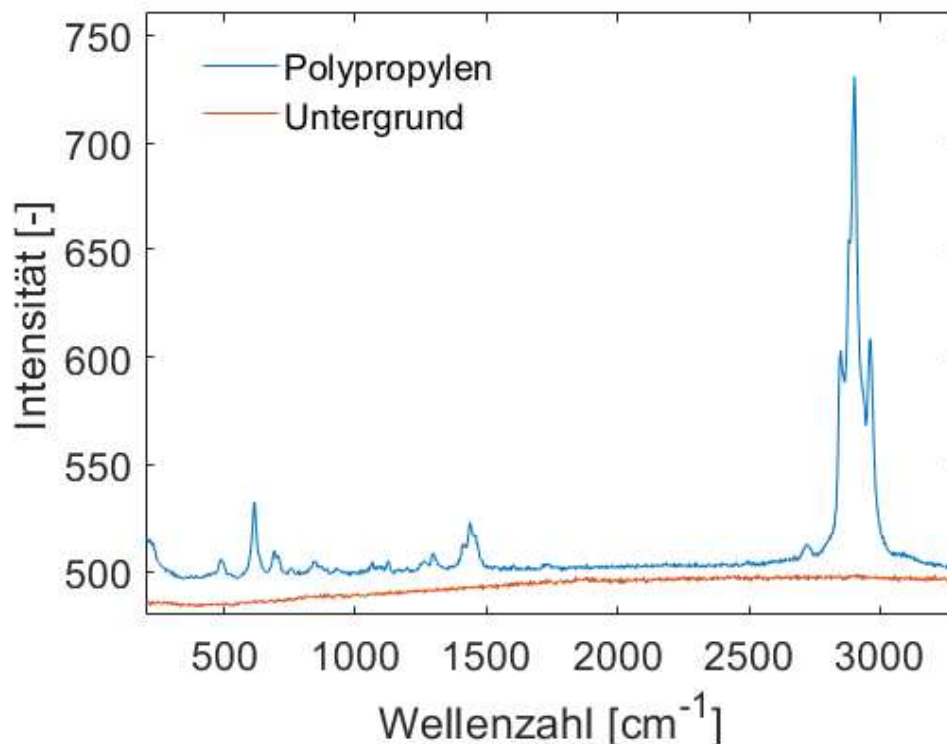


Abbildung 21: Raman-Spektren eines PP Mikroplastikpartikels aus einer PP-Babyflasche auf einem Aluminium beschichteten PC-Filtern (Untergrund)

4.2.2 Ergebnisse Testreihe IV

Mit den Ergebnissen der Testreihe IV sollten die Ergebnisse der Testreihe I bestätigt werden. Nachdem in Testreihe I eine durchschnittlich höhere Konzentration der Nanoplastikpartikel in der ersten Befüllung nach der Sterilisation der PP-Babyflaschen beobachtet wurde, wurde dieser Trend auch für die Entwicklung von Mikroplastik angenommen. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde die Masse an freigesetzten Mikroplastik auf jedem Filter bestimmt. Erwartet

wurde, dass auf den Filtern über welche die erste Probe (200 ml gefiltertes Reinstwasser) nach der Sterilisation abfiltriert wurde, mehr Mikroplastik liegt, und dass demnach diese Filter nach der Filtration um einiges schwerer sind als die weiteren Filter. Folglich sollte der Verlauf der Mengen an Mikroplastik ähnlich jenem Verlauf der Menge an Nanoplastik in Abbildung 13 sein, mit dem Unterscheid, dass die Menge an Partikeln einmal in Form einer Konzentration (vgl. Abbildung 13) und einmal in Form einer Masse (vgl. Abbildung 22) angegeben wird.

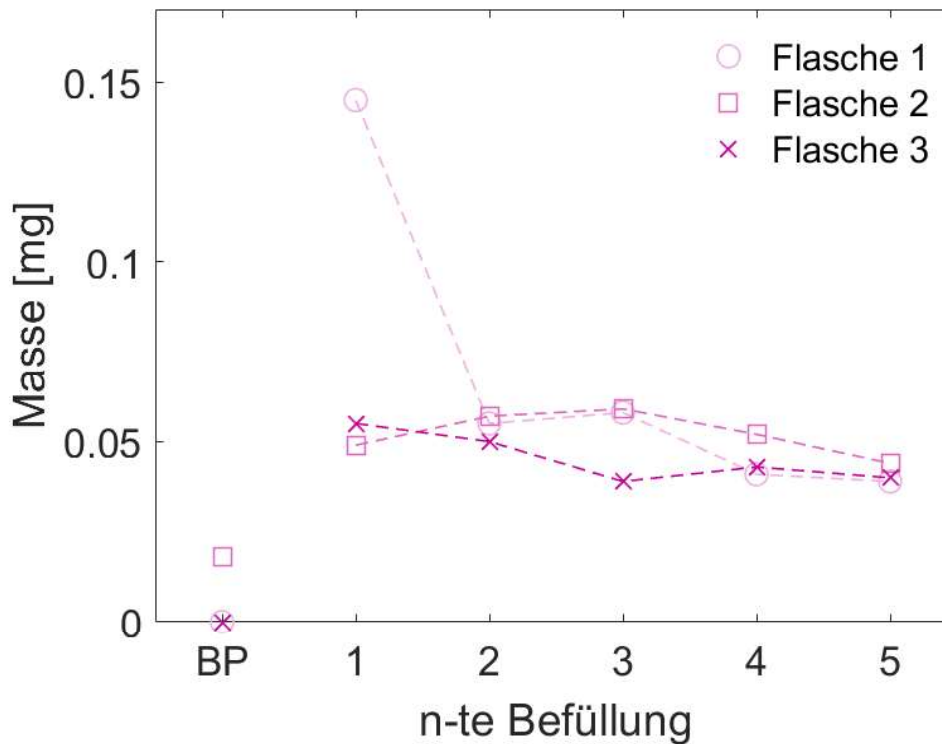


Abbildung 22: Masse des Rückstands auf dem Filter nach der Filtration des Inhalts jeder Babyflaschen sowie der drei Blindproben (BP) der Testreihe IV.

Diese Erwartungen konnten jedoch nicht allumfassend erfüllt werden. Während in der ersten Probe (erste Befüllung nach Sterilisation) der ersten PP-Babyflasche tatsächlich eine höhere Masse an Mikroplastik gemessen wurde als in den folgenden Proben (zweite bis fünfte Befüllung), konnte dieser Trend bei den anderen beiden PP-Babyflaschen der Testreihe nicht beobachtet werden, wie Abbildung 22 deutlich zeigt. Bei der zweiten und dritten Flasche dieser Testreihe enthielt jede Probe durchschnittlich 0,05 mg Mikroplastik. Alle Ergebnisse dieser Gravimetrischen Analyse sind auch in Tabelle 11 im Anhang zu finden.

Natürlich muss beachtet werden dass nur die Masse des Rückstands gewogen wird und dieser nicht eindeutig als Mikroplastik identifiziert werden kann. Jedoch kann auch in diesem Fall aufgrund der Reinheit des gefilterten Reinstwassers, bevor es in die Flaschen gefüllt wurde, angenommen werden, dass der Rückstand auf den Filtern Partikel aus der Flasche und somit Mikroplastik ist. Verunreinigungen, die während des Wiegens auf die Filter gelangen hätte können, sollten durch die drei Blindproben erfasst werden. Bei zwei der drei Filter über die Blindproben abfiltriert wurden konnte keine Massedifferenz festgestellt werden. Beim Filter der dritten Blindprobe zeigte sich nur eine geringe Massedifferenz.

Erklärungsversuche für diese Inkonsistenz der Ergebnisse der Testreihe IV gibt es mehrere. Die PC-Filter sind sehr dünn und instabil und gleichzeitig sehr glatt. Einige Partikel könnten während des Abwiegens vom Filter heruntergefallen sein, da es durch die Instabilität der Filter unmöglich ist diese immer waagrecht zu halten. Genauso könnte der erste Filter der ersten Flasche (Ausreißer) vor dem zweiten Mal Wiegen stark verunreinigt worden sein, wodurch sich eine höhere Massendifferenz ergeben hat. Rein optisch konnte jedoch keine Verunreinigung dieses Filters festgestellt werden.

4.3 Ergebnisse Oberflächenanalyse

Aufgrund der Tatsache, dass mit Hilfe der OF2i-Technologie von Brave Analytics und den Filtrationsversuchen eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass Mikro- bzw. Nanoplastik während der Nutzung einer PP-Babyflasche entsteht, stellte sich die Frage, inwiefern sich die innere Oberfläche einer solchen Babyflasche über den Nutzungszeitraum verändert. Folglich wurde die innere Oberfläche der Flaschen zu unterschiedlich Zeitpunkten der Nutzung mittels REM genauer untersucht. In Abbildung 23 bis einschließlich Abbildung 26 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt.

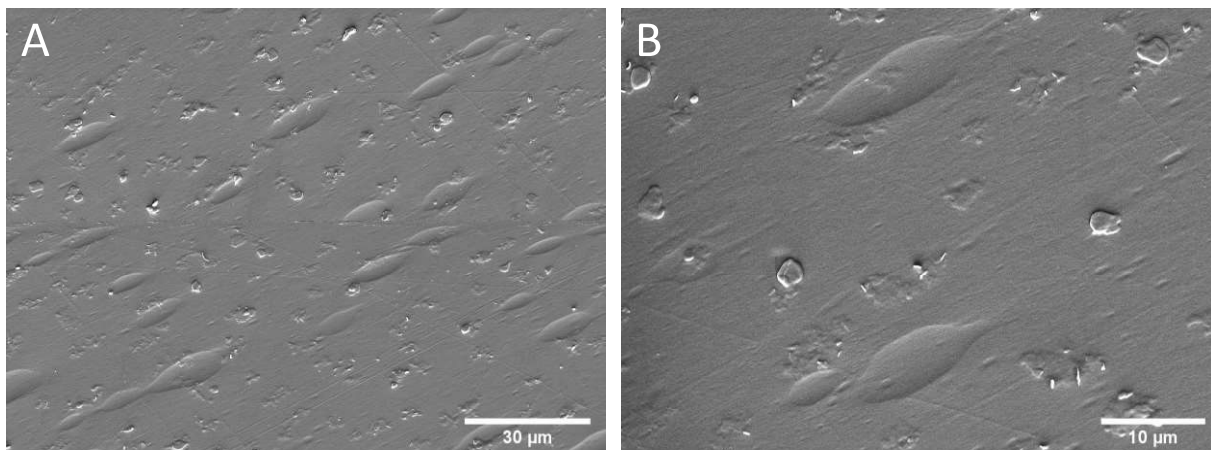


Abbildung 23: Innere Oberfläche einer neuen ungebrauchten PP-Babyflasche (Philips Avent). (A) und (B) zeigen die innere Oberfläche mit unterschiedlicher Vergrößerung.

Die innere Oberfläche ist keinesfalls so glatt und ebenmäßig wie ursprünglich angenommen wurde. Wie in Abbildung 23 zu sehen ist, befinden sich einige Partikel auf der Oberfläche, die wahrscheinlich durch das Ausspülen der Flasche vor der Verwendung gewaschen werden. Die ovalen Vertiefungen entstehen wahrscheinlich während der Herstellung der Flasche. Es kann angenommen werden, dass die Flaschen der Marke „Philips Avent“ spritzgegossen werden. In (B) sind vereinzelt auch schon kleiner Schüppchen, die aus der Oberfläche herausstehen zu sehen.

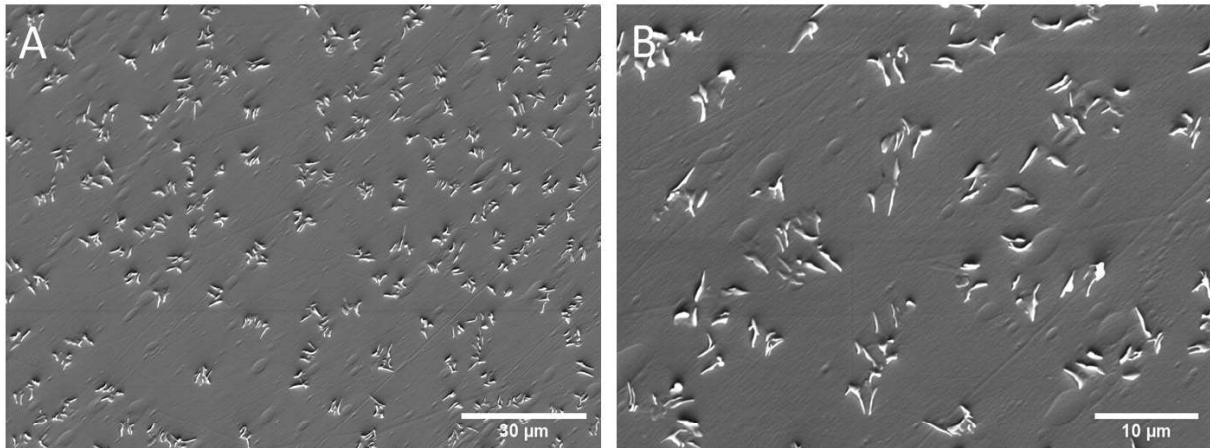


Abbildung 24: Innere Oberfläche einer PP-Babyflasche (Philips Avent) nach der Sterilisation. (A) und (B) zeigen die innere Oberfläche mit unterschiedlicher Vergrößerung.

Durch die Sterilisation der Flasche mit 95 °C heißen Wasser verändert sich die innere Oberfläche der PP-Babyflasche deutlich. Die Schuppen die zuvor nur vereinzelt zu sehen waren treten deutlich hervor. Die Oberfläche ist sehr rau wie Abbildung 24 zeigt.

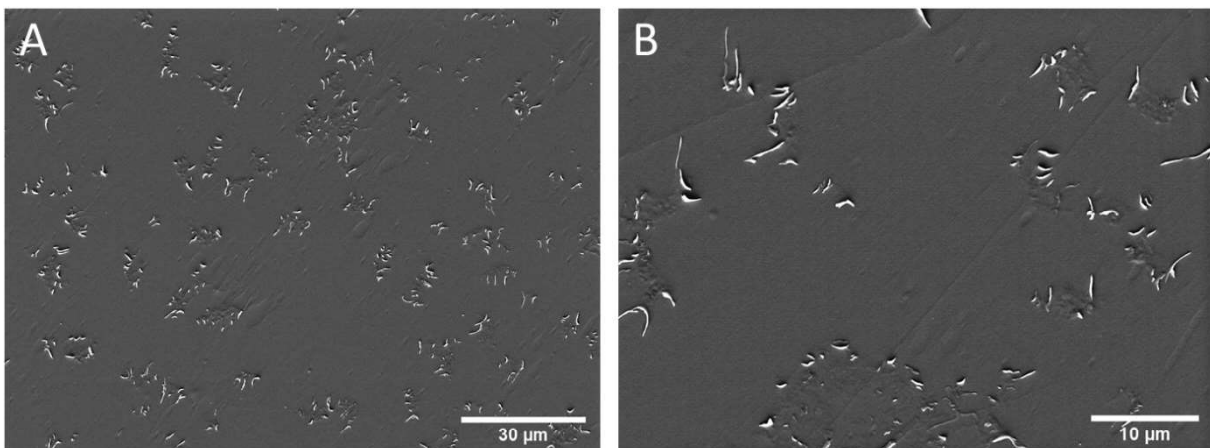


Abbildung 25: Innere Oberfläche einer PP-Babyflasche (Philips Avent) nach mäßigem Gebrauch (1 L). (A) und (B) zeigen die innere Oberfläche mit unterschiedlicher Vergrößerung.

Abbildung 25 zeigt die innere Oberfläche einer PP-Babyflasche, nachdem sie fünf Mal mit 200 ml 70 °C heißem Wasser befüllt wurde. Es sind etwas weniger Schuppen zu sehen die aus der Oberfläche herausstehen als bei der sterilisierten Flasche. Zudem erscheinen die Schuppen etwas kleiner.

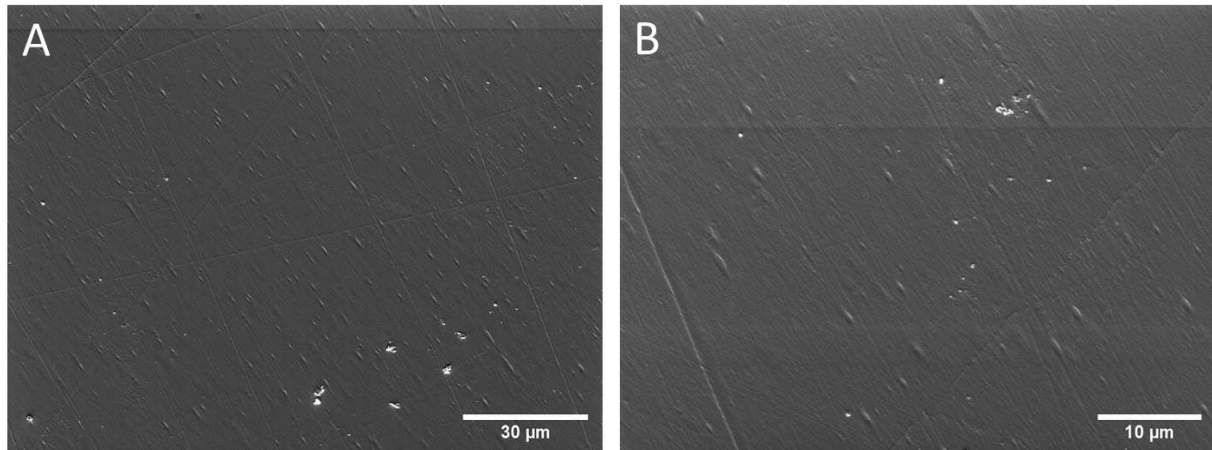


Abbildung 26: Innere Oberfläche einer PP-Babyflasche (Philips Avent) Nach stärkerem Gebrauch (10 L). (A) und (B) zeigen die innere Oberfläche mit unterschiedlicher Vergrößerung.

Abbildung 26 zeigt die innere Oberfläche einer PP-Babyflasche, nachdem insgesamt zehn Liter Wasser in hier geschüttelt wurden (Flasche wurde insgesamt 50 Mal befüllt). Die Oberfläche erscheint sehr glatt und es sind nur noch vereinzelt kleine Partikel darauf zu finden. Die kleinen Vertiefungen, die während der Herstellung entstanden sind, sind wieder gut zu sehen. Die Schuppen scheinen während der Verwendung sukzessive abgebrochen und in das Wasser gelangt zu sein.

Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse passen zu den Ergebnissen aus Testreihe II. Offenbar wird die innere Oberfläche je öfter eine PP-Babyflasche genutzt wird immer glatter und es lösen sich weniger Partikel ab. Auch die Sterilisation scheint immer weniger Einfluss auf das Material der Flasche zu haben. Natürlich kann wiederum keine Aussage darüber gemacht werden, wie die innere Oberfläche nach einer Nutzungsdauer von einigen Monaten aussieht. Zudem wird unter normalen Umständen eine Babyflasche oft mit speziell dafür geeigneten Bürsten gereinigt. Diese Bürsten rauhen die innere Oberfläche durch die mechanische Belastung zusätzlich auf. Dies könnte zu einer weitaus größeren Mikro- und Nanoplastikentwicklung führen als in dieser Arbeit beobachtet wurde.

4.4 Vergleich der Ergebnisse

Es wurde mit unterschiedlichen Methoden Mikro- und Nanoplastik aus PP- Babyflaschen charakterisiert. Nach dem die Ergebnisse dargestellt und einzeln diskutiert sind, muss man sich nun die Frage stellen, wie gut die Ergebnisse der einzelnen Methoden zusammenpassen. Auch in Bezug auf die Methodenentwicklung bleibt die Frage offen welche Methode am besten funktioniert und wo es noch Schwächen in der Umsetzung gibt. Die Ergebnisse der einzelnen Methoden, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, können jedoch nicht nur untereinander verglichen werden, sondern auch mit den Ergebnissen von Li et al. (2020).

Grundsätzlich muss gesagt werden, dass den Ergebnissen jeder einzelnen Methode eine gewisse Unsicherheit zu Grunde liegt. Die absolute Richtigkeit der einzelnen Ergebnisse kann nicht garantiert werden, da jede Methode mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit einen gewissen

systematischen Fehler aufweist. Nur durch den Vergleich der Ergebnisse miteinander und mit bereits publizierten kann eine grobe Aussage über die Richtigkeit einzelne Ergebnisse gemacht werden.

Besonders schwer ist es bei der Charakterisierung der Nanoplastikpartikel zu sagen, wie aussagekräftig die Ergebnisse sind. Zum einen ist die verwendete Methode der OF2i-Technologie neu und befindet sich teilweise noch in der Entwicklung. Zum anderen können die Ergebnisse nicht mit bereits existierenden Werten verglichen werden, da nach unserem Wissenstand noch nie Ergebnisse zu Nanoplastikpartikel in PP-Babyflaschen publiziert wurden. Beim Vergleich mit den Ergebnissen aus Test 2 der Mikroplastik Charakterisierung (Flaschen wurden in diesem Test ebenfalls nur geschwenkt) fällt jedoch auf, dass offenbar einige Partikel, vor allem größere Partikel, die in der Probe hätten sein sollen, nicht detektiert wurden. Im Durchschnitt konnte mit Hilfe der Filtrationsversuche und der optischen Auswertung mittels Lichtmikroskop eine Partikelkonzentration von $0,3 \cdot 10^8$ Plastikpartikel pro Liter mit einem D_{50} -Wert von $1,55 \mu\text{m}$ für die drei Proben aus Test 2 berechnet werden. Dies bedeutet, dass 50 % der Partikel einen kleineren Durchmesser als $1,55 \mu\text{m}$ besitzen. Mit dem Wissen, dass nur Partikel mit einem Durchmesser größer als $0,5 \mu\text{m}$ überhaupt gefunden werden konnten (vgl. Porengröße $0,4 \mu\text{m}$) bedeutet dies, dass sich durchschnittlich $0,15 \cdot 10^8$ Plastikpartikel pro Liter mit einem Durchmesser zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $1,55 \mu\text{m}$ in den Proben befunden haben müssen. In den Proben für die Nanoplastikcharakterisierung wurden jedoch in keiner Probe Partikel mit einem größeren Durchmesser als $0,5 \mu\text{m}$ gefunden, obwohl die Probenvorbereitung der Nanoplastik Charakterisierung jener in Test 2 der Testreihe III entsprach. Mit Hilfe der OF2i-Technologie sollte es jedoch grundsätzlich möglich sein, sogar Partikel mit einem Durchmesser größer $1 \mu\text{m}$ zu charakterisieren. Es stellt sich nun die Frage, wieso diese Partikel im BRAVE FFG Prototypen mittels der OF2i-Technologie nicht detektiert wurden. Es wurde bereits zuvor die noch unvollständige Kalibrierung des BRAVE FFG Prototypen angesprochen, die eventuell teilweise der Grund sein könnte, warum nicht alle Partikel der Probe erfasst wurden. Dennoch ist es unumgänglich noch weitere Tests zur Mikro- und Nanoplastik Charakterisierung durchzuführen, um eine Antwort zu erhalten.

Trotzdem können gewisse Sachverhalte in den Ergebnissen der Nanoplastik Charakterisierung als auch in den Ergebnissen der Mikroplastik Charakterisierung beobachtet werden. Sowohl die Ergebnisse aus Testreihe II als auch die Ergebnisse aus Testreihe III zeigen, dass die Plastikpartikelkonzentration abnimmt je öfter eine PP-Babyflasche genutzt wird (siehe Abbildung 16 und Abbildung 19), unabhängig davon, ob die Flasche bei der Probenvorbereitung kräftig geschüttelt oder nur leicht geschwenkt wird.

Die Ergebnisse der Testreihe I legen die Vermutung nahe, dass kurz nach der Sterilisation eine PP-Babyflasche besonders viele Plastikpartikel entstehen und in die Flüssigkeit gelangen (siehe Abbildung 13). Diese Vermutung ließ sich mit den gravimetrischen Versuchen zwar nicht eindeutig bestätigen, da dieser Methode jedoch einige Unsicherheiten zu Grunde liegen, kann man davon ausgehen, dass die Vermutung trotzdem stimmt.

Die Tatsache, dass sowohl bei der Mikroplastik als auch bei der Nanoplastikcharakterisierung eindeutig weniger Partikel in den Glasbabyflaschen als in den PP-Babyflaschen gefunden wurden, bestätigt die Annahme, dass die Partikel ihren Ursprung in den PP-Babyflaschen haben und somit Mikro- bzw. Nanoplastik sind.

Ungeachtet der unterschiedlichen Analysemethoden (Gravimetrie; optische Charakterisierung) könne auch die Ergebnisse aus Testreihe III und IV miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse der optischen Charakterisierung beinhalten die Partikelanzahl pro Liter als auch Informationen über die Partikelgrößenverteilung, womit ein gewichteter mittlerer Partikeldurchmesser berechnet werden kann. Daraus lässt sich ein durchschnittliches Partikelvolumen berechnen. Mit der durchschnittlichen Partikelzahl pro Liter und der Dichte für PP kann anschließend eine mittlere Masse an PP pro Liter berechnen.

$$V_p = \frac{d_p^3 * \pi}{6}$$

$$m_{PP} = V_p * N_p * 10^{-12} * \rho_{PP}$$

V_pmittleres Partikelvolumen in μm^3

d_pgewichteter mittlerer Partikeldurchmesser in μm (hier: 2,1 μm)

m_{PP}mittlere Masse an PP in mg/L

N_pmittlere Partikelzahl in Partikel/L (hier: $1,5 \cdot 10^8$ Partikel/L)

ρ_{PP}Dichte für PP in g/cm^3 (hier: $0,9 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Der gewichtete mittlere Partikeldurchmesser sowie die mittlere Partikelanzahl berechne sich aus den Ergebnissen aus Test 1 der Testreihe III, da die Probenvorbereitung jener für die gravimetrischen Messungen gleicht (Flaschen werden eine Minute lang per Hand kräftig geschüttelt). Für die Dichte von PP wurde mit einem Wert von $0,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ gerechnet. Dies ergibt eine berechnete mittlere Masse von $0,65 \text{ mg}/\text{L}$ im Vergleich zur mittleren Masse von $0,3 \text{ mg}/\text{L}$ aus den Ergebnissen der gravimetrischen Analyse (vgl. Tabelle 11 im Anhang). Der berechnete Wert ist doppelt so hoch wie der gemessene. Die hohe Unsicherheit bei der Auszählung der Partikel kann eine mögliche Ursache für die Differenz zwischen den beiden Werten sein. Da es unmöglich ist die Partikel auf der ganzen Filterfläche auszuzählen wird immer nur ein kleiner Teil der Filterfläche ausgewertet und die Partikelkonzentration später auf die gesamte Filterfläche sowie auf den gesamten Liter hochgerechnet.

Insgesamt wurde bei den größeren Filtern (45 mm Durchmesser) durchschnittlich $0,6 \text{ mm}^2$ pro Filter analysiert. Die gesamte auszuwertende Filterfläche betrug 962 mm^2 . Bei den kleineren Filtern (25 mm Durchmesser) wurde durchschnittlich eine Fläche von $0,3 \text{ mm}^2$ analysiert. Die gesamte auszuwertende Filterfläche betrug hier 201 mm^2 . Dies bedeutet, dass nur $0,06 \%$ der Filterfläche bei den größeren Filtern bzw. $0,15 \%$ der Filterfläche bei den kleineren Filtern ausgewertet wurden. Nur aufgrund der Tatsache, dass die Partikel sehr gleichmäßig auf den Filtern lagen, kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse nach der Hochrechnung annähernd den Tatsachen entsprechen. Um jedoch sicher zu gehen, müsste man zusätzlich die Wiederfindungsrate mit standardisierten Mikroplastikproben bestimmen. Das Mikroplastik

in diesen Proben müsste dabei eine ähnliche Konzentration und Größe wie in den tatsächlichen Proben aufweisen. Eine Wiederfindungsrate wurde für diese Arbeit nicht bestimmt. Dies soll jedoch nachgeholt werden, um die Richtigkeit der Ergebnisse und die Größe des systematischen Fehlers noch besser einschätzen zu können.

Es ist nicht nur die Anzahl der Partikel bei der optischen Auszählung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, sondern auch die Partikelgröße, die mithilfe der Software bei der Auszählung gleichzeitig bestimmt wird. Auf Basis dieser Größe wird später der gewichtete mittlere Durchmesser bestimmt mit dem anschließend die Masse berechnet wird. Allerdings wurde weiter oben bereits erklärt, dass Partikel welche nah aneinander liegen als ein einziges Partikel erkannt werden. Somit liegt der reale gewichtete Durchmesser wahrscheinlich etwas unter dem berechneten. Zusätzlich kann auch bei der gravimetrischen Messung ein gewisser systematischer Fehler nicht ausgeschlossen werden, da Partikel zum Beispiel vom Filter herunterfallen können. Bei den Filtern, die unter dem Mikroskop untersucht wurden, war dies nicht so leicht möglich, da sie auf dem Filterhalter aufgespannt waren und deshalb immer in einer waagrechten Position gehalten werden konnten. Auf Basis all dieser Unsicherheiten ist ein Faktor von zwei zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert absolut annehmbar.

Die Ergebnisse der Mikroplastik Charakterisierung können weiters mit bereits publizierten Ergebnissen verglichen werden. Wie bereits erwähnt, haben sich auch Li et al. (2020) die Mikroplastikentwicklung in PP-Babyflaschen verschiedener Hersteller angesehen. Die Probenvorbereitung entspricht dabei weitgehend jener der Nanoplastik Charakterisierung bzw. jener aus Test 2 in Testreihe III der Mikroplastik Charakterisierung, bei der die PP-Babyflasche lediglich auf einer Rüttelplatte geschwenkt wurden. Der einzige Unterschied in der Probenvorbereitung besteht darin, dass die Flaschen bei Li et al. (2020) zwischen der Sterilisation und der ersten Befüllung 30 Minuten lang kopfüber getrocknet wurden. Anschließend wurden die Proben filtriert und die Partikel mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die bei Li et al. (2020) verwendeten Filter besaßen jedoch nur eine Porengröße von $0,8 \mu\text{m}$. Demnach hatten die kleinsten Partikel, die charakterisiert wurden, einen Durchmesser von $0,8 \mu\text{m}$. Im Durchschnitt fanden Li et al. (2020) $6,2 \cdot 10^6$ Mikroplastikpartikel pro Liter Probe. Im Vergleich dazu wurden im Zuge dieser Arbeit bei der Mikroplastik Charakterisierung in Flasche K_7.1 (Test 2, Testreihe III) durchschnittlich $3,2 \cdot 10^7$ Mikroplastikpartikel pro Liter gefunden. Eine mögliche Erklärung ist für diesen fünffach höheren Wert der Mikroplastikkonzentration kann in der etwas unterschiedlichen Probenvorbereitung gefunden werden. In den 30 Minuten zwischen Sterilisation und erster Befüllung konnten die Flaschen vollständig auskühlen und wurden daher nicht so stark thermisch belastet wie die Flaschen in dieser Arbeit. Dies könnte eine Ursache für die geringe Partikelkonzentration sein. Die Ergebnisse aus Testreihe I der Nanoplastik Charakterisierung zeigen, dass vor allem in der ersten Probe nach der Sterilisation viele Partikel zu finden sind. Hätte die Flasche länger abkühlen können wäre dies vielleicht nicht der Fall gewesen und die Partikelkonzentration wäre geringer. Zusätzlich kommt hinzu, dass in dieser Arbeit auch Partikel mit einem Durchmesser kleiner als $0,8 \mu\text{m}$ erfasst wurden. Wie in der Partikelgrößenverteilung in Abbildung 20 gut zu sehen ist, sind viele Partikel kleiner als $1 \mu\text{m}$

und einige davon auch kleiner als $0,8 \mu\text{m}$. Diese Partikel wurden bei Li et al. (2020) nicht erfasst.

Die Partikelgrößenverteilung bei Li et al. (2020) entspricht jener für Mikroplastik in dieser Arbeit. Ein großer Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Studien herrscht bei der Analyse der Flaschen, die öfters genutzt werden bzw. über einen längeren Zeitraum. Während in dieser Arbeit ein stätiger Abfall der Mikroplastikkonzentration mit jedem weiteren Liter beobachtet werden kann, schwankt die Partikelkonzentration in den Flaschen bei Li et al. (2020) stark auf und ab. Dieser Sachverhalt wird dadurch erklärt, dass womöglich die innere Oberfläche der PP-Babyflasche schichtenweise abgetragen wird. Ein solches Verhalten konnten bei den hier getesteten Flaschen jedoch nicht beobachtet werden. Bei der Oberflächenanalyse mittels der REM Bilder konnte auch kein schichtweises Abtragen der Oberfläche beobachtet werden. Da bei Li et al. (2020) PP-Babyflaschen verschiedener Hersteller getestet wurden, könnte es jedoch sein, dass sich Flaschen anderer Hersteller so verhalten.

Zu guter Letzt soll der Einfluss des Deckels auf die Mikroplastikentwicklung in einer Babyflasche besprochen werden. Bei der Probenvorbereitung für die Nanoplastik Charakterisierung wurde extra auf den Deckel verzichtet, da angenommen wurde, dass durch das Auf- und Abschrauben des Deckels größere PP-Partikel in die Flasche fallen könnten. Diese Annahme konnte bei der Charakterisierung der Mikroplastikpartikel jedoch nicht bestätigt werden. Auf keinem der Filter, weder auf jenen der PP-Babyflaschen noch auf jenen der Glasbabyflaschen, die ebenfalls einen Deckel aus PP besaßen, konnten größere Partikel auf den Filtern gefunden werden. Sofern der Deckel genauso wie die Flasche selbst vor und nach jeder Befüllung kurz ausgespült wird, so wie es in der Probenvorbereitung der Fall war, hält sich der Einfluss des Deckels auf die Mikroplastikentwicklung offensichtlich in Grenzen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmend dieser Masterarbeit sollte Nano- und Mikroplastik, das während der Nutzung von PP-Babyflaschen entsteht charakterisiert werden. Die dafür verwendeten Methoden sollten anschließend auf ihre Tauglichkeit für diese Aufgabe bewertet werden. Nanoplastik wurde mit Hilfe des opto-fluidische Kraftinduktionsverfahrens (oder auch OF2i-Technologie) des Start-Up Unternehmens „Brave Analytics“ charakterisiert. Mikroplastik wurde hauptsächlich optisch mit Hilfe eines Lichtmikroskops analysiert. Nur einzelne Partikel wurden mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert.

Um eine Mikro- bzw. Nanoplastikprobe aus einer PP-Babyflasche zu erhalten wurden der alltägliche Prozess der Nahrungszubereitung in einer PP-Babyflasche nach WHO Standards mit hochreinem Wasser nachempfunden. Dafür wurden die Babyflaschen ausgespült, mit 95 °C heißem Wasser sterilisiert und anschließend mit 70 °C heißem hochreinem Wasser befüllt und geschüttelt. Das hochreine Wasser stellte in diesem Falle die Babynahrung dar. Für die Nanoplastik Charakterisierung konnten die erstellten Proben direkt mit der OF2i-Technologie vermessen werden. Für eine Analyse unterm Lichtmikroskop bzw. mittels Raman-Spektroskopie mussten die Proben zuvor auf ein geeignetes Filtermedium abfiltriert werden.

Es konnten sowohl mit der OF2i-Technologie als auch mit dem Lichtmikroskop im Vergleich zu den Blindproben eine hohe Konzentration an Partikel in den Proben der PP-Babyflaschen gefunden werden. Dies bestätigt die Annahme, dass die meisten dieser Partikel ursprünglich Teil der Flasche waren und sich während dem Prozess der Probenvorbereitung von dieser abgelöst haben. Dass es sich bei den Partikeln auf den Filtern eindeutig um PP-Partikel handelt bestätigen die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie. REM Aufnahmen von der inneren Oberfläche einer neuen ungebrauchten, einer sterilisierten und zwei gebrauchten PP-Babyflaschen zeigen, inwiefern sich die Oberfläche über den Nutzungszeitraum verändert. Vor allem die Sterilisation scheint den Werkstoff der Flaschen stark thermisch zu belasten, wie die REM Aufnahmen der sterilisierten Flasche beweisen. Dies führt zu einer hohen Freisetzung von Mikro- und Nanoplastik in der Flasche, wie die Ergebnisse der Testreihe I zeigen. Dass die Temperatur einen Einfluss auf die Menge an Mikro- und Nanoplastik hat zeigt auch die Studie von Li et al. (2020). Um die Mikro- und Nanoplastik Entwicklung in Babyflaschen aus Kunststoff zu minimieren, sollten die Babyflasche nach der Sterilisation noch ein weiteres Mal gründlich ausgespült werden, bevor Säuglingsnahrung darin zubereitet wird. In Testreihe III konnte zudem ein Unterschied in der Entwicklung von Mikroplastik abhängig von der mechanischen Belastung der Flasche festgestellt werden. In den Flaschen die kräftig mit der Hand geschüttelt wurden, wurde eine höhere Konzentration nachgewiesen als in jenen Flaschen, die lediglich geschwenkt wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen wird empfohlen Babyflaschen aus Kunststoff nicht allzu stark mechanisch zu belasten. Intensives Reinigen der Flasche mit Bürsten kann die innere Oberfläche weiter beschädigen und zu einer weiteren Entwicklung von Mikroplastik führen.

Im Hinblick der Bewertung der Tauglichkeit der in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung von Mikro- und Nanoplastik steht vor allem das opto-fluidische

Kraftinduktionsverfahren im Vordergrund. Dieses Verfahren zur Charakterisierung von Nanopartikeln ist sehr neu und für diese Arbeit wurde zum aller ersten Mal versucht Nanoplastikpartikel zu charakterisieren. Die hier verwendeten Methoden zur Mikroplastik Charakterisierung hingegen haben sich bereits für diese Zwecke etabliert. Filtrationsversuche können mittlerweile als Grundlage für die Mikroplastik Charakterisierung bezeichnet werden und Raman-Spektroskopie sowie Lichtmikroskopie werden in der Literatur regelmäßig für die Analyse von Mikroplastik verwendet. Grundsätzlich kann also angenommen werden, dass diese Methoden für die Charakterisierung von Mikroplastik geeignet sind. Jedoch ist jede Probe anders und nur weil gewisse Methoden grundsätzlich für etwas geeignet sind, bedeutet es nicht, dass die Ergebnisse immer richtig sein müssen. Aus diesem Grund sollten bei der Mikroplastik Charakterisierung eher die Richtigkeit der Ergebnisse bewertet werden als die Tauglichkeit der Methoden.

Mit Hilfe der Filtrationsversuche und der Lichtmikroskopie konnten Partikelkonzentrationswerte bestimmt werden die mit jenen der Studie von Li et al. (2020) vergleichbar sind. Zudem entspricht die durchschnittlich berechnete Masse an Mikroplastik pro Liter in etwa jener Masse an Mikroplastik pro Liter, die in den gravimetrischen Versuchen gemessen wurde. Aus diesen Gründen können die Ergebnisse der Mikroplastik Charakterisierung als annähernd richtig angesehen werden. Um die Richtigkeit der Werte jedoch eindeutiger beweisen zu können, sollte zusätzlich noch eine Wiederfindungsrate bestimmt werden.

Bei den Ergebnissen der Nanoplastik Charakterisierung konnten im Vergleich mit jenen der Mikroplastik Charakterisierung Unstimmigkeiten aufgezeigt werden. Bei der Charakterisierung von Mikroplastik konnte eine erhebliche Menge an Partikeln mit einer Größe zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ gefunden werden, mit der OF2i-Technologie konnten dies Partikel jedoch nicht detektiert werden, obwohl sie sich laut Hersteller innerhalb der Messbarkeitsgrenzen befunden haben. Zudem konnten auf Grund einer unzureichenden Kalibrierung des Messgeräts die Partikelgrößen des Nanoplastiks nicht eindeutig bestimmt werden. Es konnten zwar Nanopartikel in den Proben nachgewiesen werden die eindeutig ihren Ursprung in der PP-Babyflasche hatten, jedoch kann aufgrund der bereits genannten Unstimmigkeiten und Unklarheiten in den Ergebnissen aktuell keine eindeutige Aussage über die Tauglichkeit des opto-fluidische Kraftinduktionsverfahrens bezüglich einer Nanoplastik Charakterisierung gemacht werden. Um sich in diesem Punkt Klarheit zu verschaffen, sollten die Messungen, nachdem die Kalibrierung vollständig abgeschlossen wurde, noch einmal wiederholt werden. Da vor allem Nanoplastikpartikel im Verdacht stehen gesundheitlich relevant zu sein, ist es besonders wichtig genauere Informationen über deren Konzentration und Größe zu erhalten.

Auf Basis der Ergebnisse der gravimetrischen Messungen bzw. den optischen Analysen konnte berechnet werden, dass sich durchschnittlich zwischen $0,3 \text{ mg}$ und $0,65 \text{ mg}$ Mikroplastik in einem Liter Babynahrung, der in einer Babyflasche aus Kunststoff zubereitet wurde, befindet. Ein ausschließlich mit Flasche gefüttertes Baby nimmt im ersten Lebensjahr ca. 280 Liter Babynahrung zu sich (Li et al. 2020). Dies würde mit den berechneten Werten eine Aufnahme von ca. $0,08 \text{ g}$ bis $0,18 \text{ g}$ Mikroplastik im Laufe des ersten Lebensjahres bedeuten. Jedoch kann man davon ausgehen, dass Babyflaschen aus Kunststoff nicht die einzige Quelle für Mikroplastik sind, der ein Baby ausgesetzt ist. Zum Beispiel bestehen auch

viele Babyspielzeuge aus Kunststoff. Diese Spielzeuge werden wie allgemein bekannt von Babys in den Mund genommen und abgeleckt. Man kann davon ausgehen, dass sich auch hier Mikroplastik freigesetzt wird und in den menschlichen Organismus gelangen kann. Grundsätzlich ist es wichtig mehr darüber herauszufinden, wie Mikro- und Nanoplastikpartikel im lebenden Organismus wirken, um die Frage beantworten zu können, wie gefährlich diese Partikel wirklich für die menschliche Gesundheit sind und welche Mengen an Mikro- bzw. Nanoplastik im menschlichen Körper im Laufe des Lebens Schäden hervorrufen.

6 Verzeichnisse

6.1 Literaturverzeichnis

- Alimi, Olubukola S.; Farnier Budarz, Jeffrey; Hernandez, Laura M.; Tufenkji, Nathalie (2018): Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. In: *Environmental science & technology* 52 (4), S. 1704–1724. DOI: 10.1021/acs.est.7b05559.
- Anger, Philipp (2020): Strategien zur Analyse von Mikroplastik mittels Raman-Spektroskopie - Dissertation TU München. Technische Universität München. Fakultät für Chemie.
- Anger, Philipp M.; Esch, Elisabeth von der; Baumann, Thomas; Elsner, Martin; Niessner, Reinhard; Ivleva, Natalia P. (2018): Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 109, S. 214–226. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.010.
- Ashkin, A. (1970): Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure. In: *Phys. Rev. Lett.* 24 (4), S. 156–159. DOI: 10.1103/PhysRevLett.24.156.
- Bergmann, Melanie; Mützel, Sophia; Primpke, Sebastian; Tekman, Mine B.; Trachsel, Jürg; Gerdtz, Gunnar (2019): White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic. In: *Science advances* 5 (8), eaax1157. DOI: 10.1126/sciadv.aax1157.
- Bertling, Jürgen; Bertling, Ralf; Hamann, Leandra (2018): Kunststoffe in der Umwelt.
- Boucher, J.; Friot, D. (2017): Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources: IUCN International Union for Conservation of Nature.
- Brave Analytics GmbH: Brave Technology. Opto-Fluidic Force Induction. Online verfügbar unter <https://www.braveanalytics.eu/technology>.
- Du, Hao; Wang, Jun (2021): Characterization and environmental impacts of microplastics. In: *Gondwana Research* 98 (1), S. 63–75. DOI: 10.1016/j.gr.2021.05.023.
- Gahagan, K.T.; Swartzlander, Jr., G.A.; Gahagan, K. T.; Swartzlander, G. A. (1996): Optical vortex trapping of particles. In: *Optics Letters* (21), S. 827–829. DOI: 10.1364/OL.21.000827.
- Geyer, Roland; Jambeck, Jenna R.; Law, Kara Lavender (2017): Production, use, and fate of all plastics ever made. In: *Science advances* 3 (7). DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
- Hartmann, Nanna B.; Hüffer, Thorsten; Thompson, Richard C.; Hassellöv, Martin; Verschoor, Anja; Dagaard, Anders E. et al. (2019): Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. In:

- Environmental science & technology* 53 (3), S. 1039–1047.
DOI: 10.1021/acs.est.8b05297.
- He, H.; Friese, M. E. J.; Heckenberg, N. R.; Rubinsztein-Dunlop, H. (1995): Direct Observation of Transfer of Angular Momentum to Absorptive Particles from a Laser Beam with a Phase Singularity. In: *Phys. Rev. Lett.* (75), S. 826–829.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.826.
- Karlsruher Institut für Technologie: Funktionsweise der optischen Pinzette. Die Forschungsuniversität in der Helmholtz-Gemeinschaft. Online verfügbar unter <https://psi.physik.kit.edu/182.php>.
- Koelmans, Albert A.; Besseling, Ellen; Shim, Won J. (2015): Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review. In: Melanie Bergmann, Lars Gutow und Klages Michael (Hg.): *Marine Anthropogenic Litter*, Bd. 62: SpringerOpen, S. 325–340.
- Kosuth, Mary; Mason, Sherri A.; Wattenberg, Elizabeth V. (2018): Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. In: *PloS one* 13 (4), e0194970.
DOI: 10.1371/journal.pone.0194970.
- Kumar, Manish; Chen, Hongyu; Sarsaiya, Surendra; Qin, Shiyi; Liu, Huimin; Awasthi, Mukesh Kumar et al. (2021): Current research trends on micro- and nano-plastics as an emerging threat to global environment: A review. In: *Journal of hazardous materials* 409, S. 124967. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124967.
- Li, Dunzhu; Shi, Yunhong; Yang, Luming; Xiao, Liwen; Kehoe, Daniel K.; Gun'ko, Yurii K. et al. (2020): Microplastic release from the degradation of polypropylene feeding bottles during infant formula preparation. In: *Nat Food* 1 (11), S. 746–754.
DOI: 10.1038/s43016-020-00171-y.
- Mason, Sherri A.; Welch, Victoria G.; Neratko, Joseph (2018): Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. In: *Frontiers in chemistry* 6, S. 407.
DOI: 10.3389/fchem.2018.00407.
- Mattsson, Karin; Johnson, Elyse V.; Malmendal, Anders; Linse, Sara; Hansson, Lars-Anders; Cedervall, Tommy (2017): Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain. In: *Scientific reports* 7 (1), S. 11452. DOI: 10.1038/s41598-017-10813-0.
- Mintenig, S.M.; Löder, M.G.J.; Primpke, S.; Gerdt, G. (2019): Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. In: *Science of the Total Environment* 648, S. 631–635. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.178.
- Mühlschlegel, Peter; Hauk, Armin; Walter, Ulrich; Sieber, Robert (2017): Lack of evidence for microplastic contamination in honey. In: *Food additives & contaminants. Part A*,

- Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment* 34 (11), S. 1982–1989.
DOI: 10.1080/19440049.2017.1347281.
- Murphy, Fionn; Ewins, Ciaran; Carbonnier, Frederic; Quinn, Brian (2016): Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. In: *Environmental science & technology* 50 (11), S. 5800–5808.
DOI: 10.1021/acs.est.5b05416.
- Oßmann, Barbara E.; Sarau, George; Holtmannspötter, Heinrich; Pischetsrieder, Monika; Christiansen, Silke H.; Dicke, Wilhelm (2018): Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. In: *Water research* 141, S. 307–316.
DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.027.
- Oßmann, Barbara E.; Sarau, George; Schmitt, Sebastian W.; Holtmannspötter, Heinrich; Christiansen, Silke H.; Dicke, Wilhelm (2017): Development of an optimal filter substrate for the identification of small microplastic particles in food by micro-Raman spectroscopy. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 409 (16), S. 4099–4109.
DOI: 10.1007/s00216-017-0358-y.
- PlasticsEurope (2020): Plastics - the Facts 2020. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Online verfügbar unter <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>.
- Rochman, Chelsea M. (2015): The Complex Mixture, Fate and Toxicity of Chemicals Associated with Plastic Debris in the Marine Environment. In: Melanie Bergmann, Lars Gutow und Michael Klages (Hg.): *Marine Anthropogenic Litter*, Bd. 63. Cham: Springer International Publishing, S. 117–140.
- Rochmann, Chelsea M.; Brookson, Cole; Bikker, Jacqueline; Djuric, Natasha; Earn, Arielle; Bucci, Kennedy et al. (2019): Rethinking microplastics as a diverse contaminant suite. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 38, S. 703–711. DOI: 10.1002/etc.4371.
- Sá, Luís Carlos de; Oliveira, Miguel; Ribeiro, Francisca; Rocha, Thiago Lopes; Futter, Martyn Norman (2018): Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? In: *The Science of the total environment* 645, S. 1029–1039. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.207.
- Schwabl, Philipp; Köppel, Sebastian; Königshofer, Philipp; Bucsics, Theresa; Trauner, Michael; Reiberger, Thomas; Liebmann, Bettina (2019): Detection of Various Microplastics in Human Stool: A Prospective Case Series. In: *Annals of internal medicine* 171 (7), S. 453–457. DOI: 10.7326/M19-0618.
- Schymanski, Darena; Goldbeck, Christophe; Humpf, Hans-Ulrich; Fürst, Peter (2018): Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic

- particles from different packaging into mineral water. In: *Water research* 129, S. 154–162. DOI: 10.1016/j.watres.2017.11.011.
- Sharma, Shivika; Chatterjee, Subhankar (2017): Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. In: *Environmental science and pollution research international* 24 (27), S. 21530–21547. DOI: 10.1007/s11356-017-9910-8.
- Simic, Marko; Auer, Doris; Simic, Nikola; Prossliner, Gerhard; Prassl, Ruth; Hill, Christian; Hohenester, Ulrich: Real-time nanoparticle characterization through opto-fluidic force induction.
- Simic, Marko; Prossliner, Gerhard; Prassl, Ruth; Hill, Christian; Hohenester, Ulrich: Optofluidic Force Induction Scheme for the Characterization of Nanoparticle Ensembles. Hg. v. Brave Analytics GmbH.
- Stock, Friederike; Kochleus, Christian; Bänsch-Baltruschat, Beate; Brennholt, Nicole; Reifferscheid, Georg (2019): Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 113 (2), S. 84–92. DOI: 10.1016/j.trac.2019.01.014.
- Thompson, Richard C. (2015): Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. In: Melanie Bergmann, Lars Gutow und Klages Michael (Hg.): *Marine Anthropogenic Litter*, Bd. 62: SpringerOpen, S. 185–200.
- Thompson, Richard C.; Olsen, Ylva; Mitchell, Richard P.; Davis, Anthony; Rowland, Steven J.; John, Anthony W. G. et al. (2004): Lost at sea: where is all the plastic? In: *Science (New York, N.Y.)* 304 (5672), S. 838. DOI: 10.1126/science.1094559.
- Tong, Huiyan; Jiang, Qianyi; Hu, Xingshuai; Zhong, Xiaoccing (2020): Occurrence and identification of microplastics in tap water from China. In: *Chemosphere* 252. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126493.
- Wagner, Martin; Scherer, Christian; Alvarez-Munoz, Diana; Brennholt, Nicole; Bourrain, Xavier; Buchinger, Sebastian et al. (2014): Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know. In: *Environmental Sciences Europe* (26). DOI: 10.1186/s12302-014-0012-7
- Weidemüller, Matthias; Grimm, Rudolf (1999): Optische Dipolfallen. Experimente mit ultrakalten Atomen und anderen kleinen Teilchen im Lichtkäfig. In: *Physikalische Blätter* (12).
- World Health Organisation (2007): How to prepare formula for bottle-feeding at home. Online verfügbar unter https://www.who.int/foodsafety/publications/micro/PIF_Bottle_en.pdf.

Zhou, Xue-jun; Wang, Jin; Li, Hong-yan; Zhang, Hui-min; Hua-Jiang; Zhang, Dong Lei (2021): Microplastic pollution of bottled water in China. In: *Journal of Water Process Engineering* 40, S. 101884. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101884.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

BP	Blindprobe
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
HD-PE	High-Density Polyethylen
HPW	High Purity Water, Reinstwasser
LD-PE	Low-Density Polyethylen
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PS	Polysterol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvenylchlorid
Pyro-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie

6.3 Tabellen

Tabelle 1: Bezeichnung und Spezifikation der Babyflaschen für die Nanoplastikanalyse.....	12
Tabelle 2: Überblick über Testreihe I.....	16
Tabelle 3: Überblick über Testreihe II.....	17
Tabelle 4: Bezeichnung und Spezifikation der Babyflaschen für die Mikroplastikanalyse	22
Tabelle 5: Überblick über Testreihe III.....	29
Tabelle 6: Überblick über Testreihe IV.....	30
Tabelle 7: Messprotokoll der Nanoplastik Charakterisierung	I
Tabelle 8: Probenprotokoll der Nanoplastik Charakterisierung sowie die gemessene Partikelkonzentration in jeder Babyflasche.....	V
Tabelle 9: Probenprotokoll der Mikroplastik Charakterisierung der Testreihe III.....	VII
Tabelle 10: Ergebnisse (Partikelkonzentration, mittlerer Durchmesser der Partikel und die Standardabweichung (STABW) der Partikeldurchmesser vom Mittelwert) für jede Flasche der Testreihe III.....	VIII
Tabelle 11: Ergebnisse der Gravimetrischen Analyse. Masse 1 entspricht dem leeren Filter vor der Filtration und Masse 2 entspricht dem beladenen Filter nach der Filtration.	IX

6.4 Abbildungen

Abbildung 1: Prinzip des opto-fluidischen Kraftinduktionsverfahren (OF2i-Technologie). (Abbildung aus Simic et al.).....	14
Abbildung 2: Simulierte Flugbahnen von zwei ausgewählten Partikeln in der Messzelle (Abbildung aus Simic et al.).....	14
Abbildung 3: Ausgewählte Flugbahnen für verschiedene Nanopartikelgrößen, sowie die Geschwindigkeiten der Nanopartikel im Laserfokus abhängig von deren Größe. (Abbildung aus Simic et al.).....	15
Abbildung 4: Erste Schritte des Versuchsablaufs der Testreihe I (Sterilisation, erste Befüllung und erste Messung).....	18
Abbildung 5: Weitere Schritte des Versuchsablauf der Testreihe I (Befüllung und Messung)	18
Abbildung 6: Erste Schritte des Versuchsablaufs der Testreihe II (Sterilisation und erste Befüllung sowie Sammlung).....	19
Abbildung 7: Weitere Schritte des Versuchsablauf der Testreihe II (Befüllung, Sammlung und Messung).....	20
Abbildung 8: REM Aufnahmen eines mit 100 nm Aluminium beschichteten PC-Filters (A,B) und eines unbeschichteten PC-Filters (C,D).....	25
Abbildung 9: Querschnitt eines Filterhalters. (Abbildung aus Anger (2020)).....	26
Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Filterhalters mit Filter im Querschnitt. (Wie gesehen in Oßmann et al. (2017)).....	26
Abbildung 11: Filter auf Filterhalter (jeweils rechts) und Filterhalter ohne Filter (jeweils links) in Draufsicht (A) und Seitenansicht (B).....	27
Abbildung 12: Raman-Spektrum eines PP Partikels auf einem Aluminium beschichteten PC- Filters (Untergrund).....	28
Abbildung 13: Gemessene Partikelkonzentrationen in jeder Babyflasche für jede Befüllung sowie in allen Blindproben (BP) der Testreihe I.	33
Abbildung 14: Durchschnittliche Partikelkonzentration in den drei Babyflaschen für jede Befüllung sowie die durchschnittliche Partikelkonzentration in den Blindproben (BP) jedes Tests der Testreihe I. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.	35
Abbildung 15: Gemessene Partikelkonzentrationen in jedem Liter der drei Babyflasche aus Testreihe II, sowie die gemessene Partikelkonzentration in den drei Blindproben (BP) der Testreihe II.	36
Abbildung 16: Durchschnittliche Partikelkonzentration in jedem Liter, sowie in den Blindproben (BP) der Testreihe II. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.	37

- Abbildung 17: Partikelgrößenverteilung der detektierten Partikel in den PP-Babyflaschen der Testreihe I (A), in den PP-Babyflaschen der Testreihe II (B), in den Glas-Babyflaschen der Testreihe I (C) und in den Blindproben beider Testreihen (D).....38
- Abbildung 18: Filteroberflächen aufgenommen mittels Lichtmikroskopie im Dunkelfeldmodus. (A) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von 0,25 L Wasser aus einer PP-Babyflasche, die geschüttelt wurde (Test 1). (B) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von 0,5 L Wasser aus einer PP-Babyflasche, die nur geschwenkt wurde (Test 2). (C) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von 1 L Wasser aus einer Glas-Babyflasche, die geschüttelt wurde (Test 3). (D) zeigt die Filteroberfläche nach der Filtration von 1 L Blindprobe (0,2 µm gefiltertes Reinstwasser).40
- Abbildung 19: Durchschnittliche Partikelkonzentration für jeden Liter, sowie in den Blindproben (BP) der Testreihe III. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.....41
- Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung der detektierten Partikel aus Testreihe III in den PP-Babyflaschen aus Test 1 (A), in den PP-Babyflaschen aus Test 2 (B), in den Glas-Babyflaschen aus Test 3 (C) und in allen Blindproben der gesamten Testreihe III (D). .42
- Abbildung 21: Raman-Spektren eines PP Mikroplastikpartikels aus einer PP-Babyflasche auf einem Aluminium beschichteten PC-Filters (Untergrund)43
- Abbildung 22: Masse des Rückstands auf dem Filter nach der Filtration des Inhalts jeder Babyflaschen sowie der drei Blindproben (BP) der Testreihe IV.....44
- Abbildung 23: Innere Oberfläche einer neuen ungebrauchten PP-Babyflasche (Philips Avent). (A) und (B) zeigen die innere Oberfläche mit unterschiedlicher Vergrößerung. .45
- Abbildung 24: Innere Oberfläche einer PP-Babyflasche (Philips Avent) nach der Sterilisation. (A) und (B) zeigen die innere Oberfläche mit unterschiedlicher Vergrößerung.46
- Abbildung 25: Innere Oberfläche einer PP-Babyflasche (Philips Avent) nach mäßigem Gebrauch (1 L). (A) und (B) zeigen die innere Oberfläche mit unterschiedlicher Vergrößerung.46
- Abbildung 26: Innere Oberfläche einer PP-Babyflasche (Philips Avent) Nach stärkerem Gebrauch (10 L). (A) und (B) zeigen die innere Oberfläche mit unterschiedlicher Vergrößerung.47

Anhang

Tabelle 7: Messprotokoll der Nanoplastik Charakterisierung

Datum	Zeit	Nr	Bezeichnung	Verd.	Leistung [mW]	Flußrate [µl/min]	Videofilename
06.09.2021	15:29:10	0,2	20nm H2O filtriert	unv	1200	4	15_29_10_20nmH2O_1200mW_4uL_NDF
	14:36:11	2a	MilliQ_Blank K1.1	unv	1200	4	14_36_11_Blank_MilliQ_K1_1_nachAbkühlen_1200mW_4uL_NDF
	14:27:49	3.	Flasche K1.1, V1, 0,2l	unv	1200	4	14_27_49_K1_1_V1_1200mW_4uL_NDF
	14:48:29	3a	Flasche K1.1, V1, 0,2l	unv	1200	10	14_48_29_K1_1_V1_1200mW_10uL_NDF
	15:41:03	4.	Flasche K1.1, V2, 0,2l	unv	1200	4	15_41_03_K1_1_V2_1200mW_4uL_NDF
	16:12:41	5.	Flasche K1.1, V3, 0,2l	unv	1200	4	16_12_41_K1_1_V3_1200mW_4uL_NDF
	16:46:27	6.	Flasche K1.1, V4, 0,2l	unv	1200	4	16_46_27_K1_1_V4_1200mW_4uL_NDF
	17:12:52	7.	Flasche K1.1, V5, 0,2l	unv	1200	4	17_12_52_K1_1_V5_1200mW_4uL_NDF
	14:59:21	9.	MilliQ Blank K1.2.	unv	1200	4	14_59_21_Blank_MilliQ_K1_2_nachAbkühlen_1200mW_4uL_NDF
	15:07:27	10.	Flasche K1.2, V1, 0,2l	unv	1200	10	15_07_27_K1_2_V1_1200mW_10uL_NDF
	15:12:49	11.	Flasche K1.2, V1, 0,2l	unv	1200	4	15_12_49_K1_2_V1_1200mW_4uL_NDF
	15:49:39	12.	Flasche K1.2, V2, 0,2l	unv	1200	4	15_49_39_K1_2_V2_1200mW_4uL_NDF
	16:20:18	13.	Flasche K1.2, V3, 0,2l	unv	1200	4	16_20_18_K1_2_V3_1200mW_4uL_NDF
	16:56:12	14.	Flasche K1.2, V4, 0,2l	unv	1200	4	16_56_12_K1_2_V4_1200mW_4uL_NDF
	17:20:25	15.	Flasche K1.2, V5, 0,2l	unv	1200	4	17_20_25_K1_2_V5_1200mW_4uL_NDF
	17:28:57	16.	20nm H2O filtriert	unv	1200	4	17_28_57_20nmH2O_1200mW_4uL_NDF
07.09.2021	11:29:02	17.	MilliQ Blank K1.3	unv	1200	4	11_29_02_MilliQ_Blank_K1.3_1200mW_4uL_NDF
	12:41:37	17a	MilliQ Blank K1.3	unv	1200	4	12_41_37_MilliQ_Blank_K1.3_1200mW_4uL_17a
	11:43:49	18.	Flasche K1.3, V1, 0,2l	unv	1200	4	11_43_49_K1_3_V1_1200mW_4uL_NDF
	12:26:56	19.	Flasche K1.3, V2, 0,2l	unv	1200	4	12_26_56_K1_3_V2_1200mW_4uL_NDF
	12:51:00	20.	Flasche K1.3, V3, 0,2l	unv	1200	4	12_51_00_K1_3_V3_1200mW_4uL_NDF
	13:57:58	21.	Flasche K1.3, V4, 0,2l	unv	1200	4	13_57_58_K1_3_V4_1200mW_4uL_NDF
	14:34:13	22.	Flasche K1.3, V5, 0,2l	unv	1200	4	14_34_13_K1_3_V5_1200mW_4uL_NDF
08.09.2021	10:24:39	35.	20nm H2O filtriert	unv	1200	4	10_24_39_20nmH2O_1200mW_4uL_NDF
	14:53:50	23.	MilliQ Blank 2.1/2/3	unv	1200	4	14_53_50_MilliQBlank_K2_123_1200mW_4uL_NDF
	16:20:27	24.	Flasche K2.1, V1, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	16_20_27_K2_1_V1_1200mW_4uL_NDF
	11:42:04	25.	Flasche K2.1, V2, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	11_42_04_K2_1_V2_1200mW_4uL_NDF
	14:46:34	26.	Flasche K2.1, V3, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	14_46_34_K2_1_V3_1200mW_4uL_NDF
	16:42:46	27.	Flasche K2.1, V4, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	16_42_46_K2_1_V4_1200mW_4uL_NDF
09.09.2021	10:19:11	28.	20nm H2O filtriert	unv	1200	4	10_19_11_20nmH2O_1200mW_4uL_NDF
	10:32:15	28.	MilliQ Blank K2_1/2/3	unv	1200	4	10_32_15_MilliQBlank_K2_123_1200mW_4uL_NDF
	11:42:56	29.	Flasche K2.1, V5, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	11_42_56_K2_1_V5_1200mW_4uL_NDF

	13:26:51	30.	Flasche K2.1, V6, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	13_26_51_K2_1_V6_1200mW_4uL_NDF
	11:55:38	31.	Flasche K2.1, V7, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	11_55_38_K2_1_V7_1200mW_4uL_NDF
	11:35:45	32.	Flasche K2.1, V8, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	11_35_45_K2_1_V8_1200mW_4uL_NDF
	14:26:49	33.	Flasche K2.1, V9, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	14_26_49_K2_1_V9_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	16:15:06	34.	Flasche K2.1, V10, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	16_15_06_K2_1_V10_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
10.09.2021	10:43:19	36.	20nm H2O filtriert	unv	1200	4	10_43_19_20nmH2O_vom08_09_1200mW_4uL_NDF_abgebrochen
	10:55:03	36a	20nm H2O filtriert, 2te Messung	unv	1200	4	10_55_03_20nmH2O_vom08_09_1200mW_4uL_NDF
	11:08:01	37.	MilliQ Blank K2.1/2/3	unv	1200	4	11_08_01_MilliQBlank_K2_123_1200mW_4uL_NDF
08.09.2021	10:42:12	38.	MilliQ Blank K2.1/2/3	unv	1200	4	10_42_12_MilliQBlank_K2_123_1200mW_4uL_NDF
07.09.2021	16:33:21	39.	Flasche K2.2, V1, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	16_33_21_K2_2_V1_1200mW_4uL_NDF
08.09.2021	13:04:41	40.	Flasche K2.2, V2, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	13_04_41_K2_2_V2_1200mW_4uL_NDF
09.09.2021	15:00:43	41.	Flasche K2.2, V3, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	15_00_43_K2_2_V3_1200mW_4uL_NDF
	16:57:52	42.	Flasche K2.2, V4, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	16_57_52_K2_2_V4_1200mW_4uL_NDF
	11:58:57	43.	Flasche K2.2, V5, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	11_58_57_K2_2_V5_1200mW_4uL_NDF
	13:42:57	44.	Flasche K2.2, V6, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	13_42_57_K2_2_V6_1200mW_4uL_NDF
	12:12:50	45.	Flasche K2.2, V7, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	12_12_50_K2_2_V7_1200mW_4uL_NDF
	12:24:42	45a	Flasche K2.2, V7, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	10	12_24_42_K2_2_V7_1200mW_10uL_NDF
	11:50:48	46.	Flasche K2.2, V8, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	11_50_48_K2_2_V8_1200mW_4uL_NDF
	14:41:02	47.	Flasche K2.2, V9, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	14_41_02_K2_2_V9_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	16:30:34	48.	Flasche K2.2, V10, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	16_30_34_K2_2_V10_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
13.09.2021	10:33:29	49.	MilliQ Blank K2_123	unv	1200	4	10_33_29_MilliQBlank_K2_123_1200mW_4uL_NDF
13.09.2021	13:41:33	49.a	MilliQ Blank K2_123	unv	1200	4	13_41_33_MilliQBlank_K2_123_1200mW_4uL_NDF
13.09.2021	10:14:13	49a	20nm H2O	unv	1200	4	10_14_13_20nmH2O_1200mW_4uL_NDF
07.09.2021	16:47:24	50.	Flasche K2.3, V1, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	16_47_24_K2_3_V1_1200mW_4uL_NDF
08.09.2021	13:25:38	51.	Flasche K2.3, V2, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	13_25_38_K2_3_V2_1200mW_4uL_NDF
09.09.2021	15:14:42	52.	Flasche K2.3, V3, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	15_14_42_K2_3_V3_1200mW_4uL_NDF
	17:11:46	53.	Flasche K2.3, V4, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	17_11_46_K2_3_V4_1200mW_4uL_NDF
	12:12:40	54.	Flasche K2.3, V5, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	12_12_40_K2_3_V5_1200mW_4uL_NDF
	14:02:34	55.	Flasche K2.3, V6, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	14_02_34_K2_3_V6_1200mW_4uL_NDF
	12:48:20	56.	Flasche K2.3, V7, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	12_48_20_K2_3_V7_1200mW_4uL_NDF
	13:00:00	56a	Flasche K2.3, V7, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	10	13_00_00_K2_3_V7_1200mW_10uL_NDF
	12:14:35	57.	Flasche K2.3, V8, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	12_14_35_K2_3_V8_1200mW_4uL_NDF
	14:57:41	58.	Flasche K2.3, V9, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	14_57_41_K2_3_V9_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	16:46:12	59.	Flasche K2.3, V10, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	16_46_12_K2_3_V10_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	17:00:26	59.a	Flasche K2.3, V10, 5x0,2l -> 1L	unv	1200	4	
14.09.2021	13:58:20	60.	20nm H2O, NDF	unv	1200	4	13_58_20_20nmH2O_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
		61.	20nm H2O, ohne ND+LFP	unv	1200	4	

	14:09:47	62.	MilliQ Blank, K3_1-3	unv	1200	4	14_09_47_MilliQBlank_K3_123_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	14:17:17	63.	MilliQ Blank, K3_1-3, ohne ND+LPF	unv	1200	4	14_17_17_MilliQBlank_K3_123_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	14:26:23	64.	K3_1_V1_ohneLP/NDFNDF	unv	1200	4	14_26_23_K3_1_V1_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	14:32:30	65.	K3_1_V1_NDF	unv	1200	4	14_32_30_K3_1_V1_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	15:29:56	70.	K3_1_V2_NDF	unv	1200	4	15_29_56_K3_1_V2_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	15:36:59	71.	K3_1_V2_ohneLP/NDF	unv	1200	4	15_36_59_K3_1_V2_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	16:40:29	78.	K3_1_V3_NDF	unv	1200	4	16_40_29_K3_1_V3_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	16:47:14	79.	K3_1_V3_ohneLP/NDF	unv	1200	4	16_47_14_K3_1_V3_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
15.09.2021	11:22:42	90.	K3_1_V4_NDF	unv	1200	4	11_22_42_K3_1_V4_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	11:28:21	91.	K3_1_V4_ohne ND+LPF	unv	1200	4	11_28_21_K3_1_V4_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	12:56:01	96.	K3_1_V5_ohneLP/NDF	unv	1200	4	12_56_01_K3_1_V5_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	13:02:34	97.	K3_1_V5_NDF	unv	1200	4	13_02_34_K3_1_V5_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
14.09.2021	16:15:24	76.	MilliQ Blank, K3_1-3, ohne ND+LPF	unv	1200	4	16_15_24_MilliQBlank_K3_123_1200mW_4uL_ohneF_ohneDeckelRollrand_InputCapture
	16:21:24	77.	MilliQ Blank, K3_1-3, NDF	unv	1200	4	16_21_24_MilliQBlank_K3_123_1200mW_4uL_NDF_ohneDeckelRollrand_InputCapture
	14:40:12	66.	K3_2_V1_NDF	unv	1200	4	14_40_12_K3_2_V1_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	14:47:35	67.	K3_2_V1_ohneLP/NDF	unv	1200	4	14_47_35_K3_2_V1_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	15:46:17	72.	K3_2_V2_ohneLP/NDF	unv	1200	4	15_46_17_K3_2_V2_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	15:52:40	73.	K3_2_V2_NDF	unv	1200	4	15_52_40_K3_2_V2_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	16:54:45	80.	K3_2_V3_ohneLP/NDF	unv	1200	4	16_54_45_K3_2_V3_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	17:00:28	81.	K3_2_V3_NDF	unv	1200	4	17_00_28_K3_2_V3_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
15.09.2021	11:36:29	92.	K3_2_V4_ohne ND+LPF	unv	1200	4	11_36_29_K3_2_V4_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	11:42:21	93.	K3_2_V4_NDF	unv	1200	4	11_42_21_K3_2_V4_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	13:10:30	98.	K3_2_V5_NDF	unv	1200	4	13_10_30_K3_2_V5_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	13:16:17	99.	K3_2_V5_ohneLP/NDF	unv	1200	4	13_16_17_K3_2_V5_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
15.09.2021	10:15:17	84.	20nmH2O, ohne ND+LPF, direkt aus MilliQ Anlage, neu filtriert	unv	1200	4	10_15_17_20nmH2O_direktausAnlage_ohneVerschlussRollrand_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	10:21:06	85.	20nmH2O, NDF, direkt aus MilliQ Anlage, neu filtriert	unv	1200	4	10_21_06_20nmH2O_direktausAnlage_ohneVerschlussRollrand_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	10:29:19	86.	MilliQ Blank, K3_1-3, NDF	unv	1200	4	10_29_19_MilliQBlank_direktvonAnlage_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	10:35:16	87.	MilliQ Blank, K3_1-3, ohne ND+LPF	unv	1200	4	10_35_16_MilliQBlank_direktvonAnlage_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	11:06:44	88.	MilliQ Blank, K3_1-3, ohne ND+LPF (nach Erhitzen)	unv	1200	4	11_06_44_MilliQBlank_direkt_nachErhitzen_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	11:12:34	89.	MilliQ Blank, K3_1-3, NDF	unv	1200	4	11_12_34_MilliQBlank_direkt_nachErhitzen_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	14:55:22	68.	K3_3_V1_ohneLP/NDF	unv	1200	4	14_55_22_K3_3_V1_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	15:03:03	69.	K3_3_V1_NDF	unv	1200	4	15_03_03_K3_3_V1_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	16:01:19	74.	K3_3_V2_NDF	unv	1200	4	16_01_19_K3_3_V2_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	16:07:05	75.	K3_3_V2_ohneLP/NDF	unv	1200	4	16_07_05_K3_3_V2_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	17:07:52	82.	K3_3_V3_NDF	unv	1200	4	17_07_52_K3_3_V3_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	17:14:55	83.	K3_3_V3_ohneLP/NDF	unv	1200	4	17_14_55_K3_3_V3_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture

	11:50:30	94.	K3_3_V4_NDF	unv	1200	4	11_50_30_K3_3_V4_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	11:56:45	95.	K3_3_V4_ohneLP/NDF	unv	1200	4	11_56_45_K3_3_V4_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	13:23:32	100.	K3_3_V5_ohneLP/NDF	unv	1200	4	13_23_32_K3_3_V5_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	13:30:18	101.	K3_3_V5_NDF	unv	1200	4	13_30_18_K3_3_V5_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
15.09.2021	13:45:23	102.	MilliQ Blank, G4_1-3, NDF	unv	1200	4	13_45_23_MilliQBlank_G4_123_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	13:52:07	103.	MilliQ Blank, G4_1-3, ohne ND+LPF	unv	1200	4	13_52_07_MilliQBlank_G4_123_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	15:07:17	104.	G4_1_V1_ohneF	unv	1200	4	15_07_17_G4_1_V1_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	15:13:13	105.	G4_1_V1, NDF	unv	1200	4	15_13_13_G4_1_V1_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	15:52:40	110.	G4_1_V2, NDF	unv	1200	4	15_52_40_G4_1_V2_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
16.09.2021	10:17:44	114.	G4_1_V3, NDF	unv	1200	4	10_17_44_G4_1_V3_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	10:42:08	117.	G4_1_V4, NDF	unv	1200	4	10_42_08_G4_1_V4_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	11:26:24	120.	G4_1_V5, NDF	unv	1200	4	11_26_24_G4_1_V5_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
15.09.2021	15:21:21	106.	G4_2_V1, NDF	unv	1200	4	15_21_21_G4_2_V1_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	15:29:09	107.	G4_2_V1_ohneF	unv	1200	4	15_29_09_G4_2_V1_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	16:02:09	111.	G4_2_V2, NDF	unv	1200	4	16_02_09_G4_2_V2_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	10:25:40	115.	G4_2_V3, NDF	unv	1200	4	10_25_40_G4_2_V3_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
16.09.2021	10:52:02	118.	G4_2_V4, NDF	unv	1200	4	10_52_02_G4_2_V4_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	11:34:15	121.	G4_2_V5, NDF	unv	1200	4	11_34_15_G4_2_V5_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
15.09.2021	15:38:20	108.	G4_3_V1_ohneF	unv	1200	4	15_38_20_G4_3_V1_1200mW_4uL_ohneF_InputCapture
	15:43:55	109.	G4_3_V1, NDF	unv	1200	4	15_43_55_G4_3_V1_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	16:09:18	112.	G4_3_V2, NDF	unv	1200	4	16_09_18_G4_3_V2_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
16.09.2021	10:06:48	113.	MilliQBlank_NDF	unv	1200	4	10_06_48_MilliQBlank_G4_123_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	10:34:00	116.	G4_3_V3, NDF	unv	1200	4	10_34_00_G4_3_V3_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	11:03:19	119.	G4_3_V4, NDF	unv	1200	4	11_03_19_G4_3_V4_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	11:43:08	122.	G4_3_V5, NDF	unv	1200	4	11_43_08_G4_3_V5_1200mW_4uL_NDF_InputCapture
	11:53:15	123.	MilliQBlank_NDF, zum Schluss nach Abkühlen	unv	1200	4	11_53_15_MilliQBlank_G4_123_Abschluss_1200mW_4uL_NDF_InputCapture

Tabelle 8: Probenprotokoll der Nanoplastik Charakterisierung sowie die gemessene Partikelkonzentration in jeder Babyflasche.

	No.	Probe/Flasche	Messung	Menge	Menge gesamt [L]	Konzentration [Partikel/L]	Datum der Messung
	1	HPW Blank				8.1E+06	06.09.2021
Testreihe I	2	Flasche K_1.1	V1	1x0,2L	0,2	3.6E+08	06.09.2021
	3	Flasche K_1.1	V2	1x0,2L	0,2	1.8E+06	06.09.2021
	4	Flasche K_1.1	V3	1x0,2L	0,2	1.2E+07	06.09.2021
	5	Flasche K_1.1	V4	1x0,2L	0,2	1.2E+07	06.09.2021
	6	Flasche K_1.1	V5	1x0,2L	0,2	8.1E+06	06.09.2021
	7	HPW Blank				3.0E+07	06.09.2021
	8	Flasche K_1.2	V1	1x0,2L	0,2	6.1E+08	06.09.2021
	9	Flasche K_1.2	V2	1x0,2L	0,2	3.0E+07	06.09.2021
	10	Flasche K_1.2	V3	1x0,2L	0,2	7.0E+06	06.09.2021
	11	Flasche K_1.2	V4	1x0,2L	0,2	6.2E+06	06.09.2021
	12	Flasche K_1.2	V5	1x0,2L	0,2	9.4E+06	06.09.2021
	13	HPW Blank				1.8E+07	07.09.2021
	14	Flasche K_1.3	V1	1x0,2L	0,2	6.2E+07	07.09.2021
	15	Flasche K_1.3	V2	1x0,2L	0,2	9.4E+06	07.09.2021
	16	Flasche K_1.3	V3	1x0,2L	0,2	9.2E+06	07.09.2021
	17	Flasche K_1.3	V4	1x0,2L	0,2	7.6E+06	07.09.2021
	18	Flasche K_1.3	V5	1x0,2L	0,2	3.9E+06	07.09.2021
		19	HPW Blank				3.0E+06
Testreihe II	20	Flasche K_2.1	V1	5x0,2l	1	1.9E+08	07.09.2021
	21	Flasche K_2.1	V2	5x0,2l	1	1.4E+08	08.09.2021
	22	Flasche K_2.1	V3	5x0,2l	1	9.2E+07	08.09.2021
	23	Flasche K_2.1	V4	5x0,2l	1	6.5E+07	08.09.2021
	24	Flasche K_2.1	V5	5x0,2l	1	2.5E+07	09.09.2021
	25	Flasche K_2.1	V6	5x0,2l	1	2.3E+07	09.09.2021
	26	Flasche K_2.1	V7	5x0,2l	1	3.7E+07	10.09.2021
	27	Flasche K_2.1	V8	5x0,2l	1	2.3E+07	13.09.2021
	28	Flasche K_2.1	V9	5x0,2l	1	3.7E+07	13.09.2021
	29	Flasche K_2.1	V10	5x0,2l	1	1.9E+07	13.09.2021
	30	HPW Blank				3.6E+06	
	31	Flasche K_2.2	V1	5x0,2l	1	1.8E+08	07.09.2021
	32	Flasche K_2.2	V2	5x0,2l	1	1.1E+08	08.09.2021
	33	Flasche K_2.2	V3	5x0,2l	1	8.8E+07	08.09.2021
	34	Flasche K_2.2	V4	5x0,2l	1	8.5E+07	08.09.2021
	35	Flasche K_2.2	V5	5x0,2l	1	5.4E+07	09.09.2021
	36	Flasche K_2.2	V6	5x0,2l	1	5.7E+07	09.09.2021
	37	Flasche K_2.2	V7	5x0,2l	1	7.8E+07	10.09.2021
	38	Flasche K_2.2	V8	5x0,2l	1	5.1E+07	13.09.2021
	39	Flasche K_2.2	V9	5x0,2l	1	4.3E+07	13.09.2021
	40	Flasche K_2.2	V10	5x0,2l	1	5.5E+07	13.09.2021
	41	HPW Blank				3.6E+06	
	42	Flasche K_2.3	V1	5x0,2l	1	1.2E+08	07.09.2021

	43	Flasche K_2.3	V2	5x0,2l	1	1.6E+08	08.09.2021
	44	Flasche K_2.3	V3	5x0,2l	1	1.5E+08	08.09.2021
	45	Flasche K_2.3	V4	5x0,2l	1	1.1E+08	08.09.2021
	46	Flasche K_2.3	V5	5x0,2l	1	9.2E+07	09.09.2021
	47	Flasche K_2.3	V6	5x0,2l	1	8.1E+07	09.09.2021
	48	Flasche K_2.3	V7	5x0,2l	1	5.8E+07	10.09.2021
	49	Flasche K_2.3	V8	5x0,2l	1	7.9E+07	13.09.2021
	50	Flasche K_2.3	V9	5x0,2l	1	5.0E+07	13.09.2021
	51	Flasche K_2.3	V10	5x0,2l	1	3.6E+07	13.09.2021
	52	HPW Blank				6.6E+06	14.09.2021
Testreihe I	53	Flasche K_3.1	V1	1x0,2l	0,2	2.8E+08	14.09.2021
	54	Flasche K_3.1	V2	1x0,2l	0,2	7.9E+06	14.09.2021
	55	Flasche K_3.1	V3	1x0,2l	0,2	2.9E+06	14.09.2021
	56	Flasche K_3.1	V4	1x0,2l	0,2	0.0E+00	15.09.2021
	57	Flasche K_3.1	V5	1x0,2l	0,2	8.3E+06	15.09.2021
	58	HPW Blank				5.5E+06	14.09.2021
	59	Flasche K_3.2	V1	1x0,2l	0,2	2.8E+08	14.09.2021
	60	Flasche K_3.2	V2	1x0,2l	0,2	1.1E+07	14.09.2021
	61	Flasche K_3.2	V3	1x0,2l	0,2	5.1E+06	14.09.2021
	62	Flasche K_3.2	V4	1x0,2l	0,2	0.0E+00	15.09.2021
	63	Flasche K_3.2	V5	1x0,2l	0,2	1.6E+07	15.09.2021
	64	HPW Blank				7.1E+06	15.09.2021
	65	Flasche K_3.3	V1	1x0,2l	0,2	1.8E+08	14.09.2021
	66	Flasche K_3.3	V2	1x0,2l	0,2	6.9E+06	14.09.2021
	67	Flasche K_3.3	V3	1x0,2l	0,2	4.1E+06	14.09.2021
68	Flasche K_3.3	V4	1x0,2l	0,2	2.7E+06	15.09.2021	
69	Flasche K_3.3	V5	1x0,2l	0,2	8.8E+06	15.09.2021	
	70	HPW Blank				0.0E+00	15.09.2021
Testreihe I	71	Flasche G_4.1	V1	1x0,2l	0,2	3.3E+06	15.09.2021
	72	Flasche G_4.1	V2	1x0,2l	0,2	2.2E+06	15.09.2021
	73	Flasche G_4.1	V3	1x0,2l	0,2	0.0E+00	16.09.2021
	74	Flasche G_4.1	V4	1x0,2l	0,2	2.4E+06	16.09.2021
	75	Flasche G_4.1	V5	1x0,2l	0,2	6.0E+06	16.09.2021
	76	HPW Blank				0.0E+00	16.09.2021
	77	Flasche G_4.2	V1	1x0,2l	0,2	1.6E+06	15.09.2021
	78	Flasche G_4.2	V2	1x0,2l	0,2	2.0E+06	15.09.2021
	79	Flasche G_4.2	V3	1x0,2l	0,2	0.0E+00	16.09.2021
	80	Flasche G_4.2	V4	1x0,2l	0,2	5.5E+05	16.09.2021
	81	Flasche G_4.2	V5	1x0,2l	0,2	3.5E+06	16.09.2021
	82	HPW Blank				1.5E+06	16.09.2021
	83	Flasche G_4.3	V1	1x0,2l	0,2	1.5E+06	15.09.2021
	84	Flasche G_4.3	V2	1x0,2l	0,2	1.2E+06	15.09.2021
	85	Flasche G_4.3	V3	1x0,2l	0,2	2.5E+06	16.09.2021
86	Flasche G_4.3	V4	1x0,2l	0,2	1.1E+07	16.09.2021	
87	Flasche G_4.3	V5	1x0,2l	0,2	3.2E+06	16.09.2021	

Tabelle 9: Probenprotokoll der Mikroplastik Charakterisierung der Testreihe III

	No.	Probe/Flasche	Filterdurchmesser	Menge	Menge gesamt [L]	Menge gefiltert [L]	Datum der Messung
	1	HPW Blank	25 mm		1	1	10.03.2022
Test 1	2	Flasche K_6.1	45 mm	5x0,2 L	1	1	10.03.2022
	3	Flasche K_6.1	45 mm	5x0,2 L	1	0,5	10.03.2022
	4	Flasche K_6.1	45 mm	5x0,2 L	1	0,5	10.03.2022
	5	HPW Blank	25 mm		1	1	16.03.2022
	6	Flasche K_6.2	45 mm	5x0,2 L	1	0,25	16.03.2022
	7	Flasche K_6.2	45 mm	5x0,2 L	1	0,25	16.03.2022
	8	Flasche K_6.2	45 mm	5x0,2 L	1	0,25	16.03.2022
	9	HPW Blank	25 mm		1	1	17.03.2022
	10	Flasche K_6.3	45 mm	5x0,2 L	1	0,25	17.03.2022
	11	Flasche K_6.3	45 mm	5x0,2 L	1	0,25	17.03.2022
	12	Flasche K_6.3	45 mm	5x0,2 L	1	0,25	17.03.2022
		13	HPW Blank	25 mm		1	1
Test 2	14	Flasche K_7.1	45 mm	5x0,2 L	1	0,5	18.03.2022
	15	Flasche K_7.1	45 mm	5x0,2 L	1	0,5	18.03.2022
	16	Flasche K_7.1	45 mm	5x0,2 L	1	0,5	18.03.2022
	17	HPW Blank	25 mm		1	1	06.03.2022
Test 3	18	Flasche G_4.1	25 mm	5x0,2 L	1	1	06.03.2022
	19	Flasche G_4.1	25 mm	5x0,2 L	1	1	06.03.2022
	20	Flasche G_4.1	25 mm	5x0,2 L	1	1	06.03.2022
	21	HPW Blank	25 mm		1	1	07.03.2022
	22	Flasche G_4.2	25 mm	5x0,2 L	1	1	07.03.2022
	23	Flasche G_4.2	25 mm	5x0,2 L	1	1	07.03.2022
	24	Flasche G_4.2	25 mm	5x0,2 L	1	1	07.03.2022
	25	HPW Blank	25 mm		1	1	09.03.2022
	26	Flasche G_4.3	25 mm	5x0,2 L	1	1	09.03.2022
	27	Flasche G_4.3	25 mm	5x0,2 L	1	1	09.03.2022
	28	Flasche G_4.3	25 mm	5x0,2 L	1	1	09.03.2022

Tabelle 10: Ergebnisse (Partikelkonzentration, mittlerer Durchmesser der Partikel und die Standardabweichung (STABW) der Partikeldurchmesser vom Mittelwert) für jede Flasche der Testreihe III

Testreihe III - PP Flaschen (schütteln)			Konz. [Partikel/L]	mitt. Durchmesser [μm]	STABW
1	Flasche K6.1	Blindwert	5.7E+04	1.93	1.91
2	Flasche K6.1	1. Liter	-	-	-
3	Flasche K6.1	2. Liter	-	-	-
4	Flasche K6.1	3. Liter	-	-	-
5	Flasche K6.2	Blindwert	1.8E+05	1.30	1.41
6	Flasche K6.2	1. Liter	1.7E+08	2.13	1.50
7	Flasche K6.2	2. Liter	1.7E+08	2.01	1.36
8	Flasche K6.2	3. Liter	1.4E+08	2.07	1.30
9	Flasche K6.3	Blindwert	1.3E+05	1.53	1.61
10	Flasche K6.3	1. Liter	1.6E+08	2.23	1.59
11	Flasche K6.3	2. Liter	1.4E+08	2.12	1.46
12	Flasche K6.3	3. Liter	1.3E+08	2.08	1.32
Testreihe III - PP Flaschen (schwenken)					
13	Flasche K7.1	Blindwert	7.7E+04	1.22	1.16
14	Flasche K7.1	1. Liter	4.3E+07	1.87	1.42
15	Flasche K7.1	2. Liter	3.0E+07	1.90	1.32
16	Flasche K7.1	3. Liter	2.3E+07	1.84	1.28
Testreihe III - Glasflaschen					
17	Flasche G4.1	Blindwert	2.2E+05	1.30	1.76
18	Flasche G4.1	1. Liter	2.1E+06	1.45	0.95
19	Flasche G4.1	2. Liter	1.2E+06	1.46	1.04
20	Flasche G4.1	3. Liter	1.9E+06	1.55	1.36
21	Flasche G4.2	Blindwert	5.9E+05	1.53	1.49
22	Flasche G4.2	1. Liter	1.2E+06	1.50	1.47
23	Flasche G4.2	2. Liter	1.3E+06	1.55	1.53
24	Flasche G4.2	3. Liter	1.3E+06	1.36	0.86
25	Flasche G4.3	Blindwert	2.4E+05	1.33	1.43
26	Flasche G4.3	1. Liter	1.6E+06	1.16	0.80
27	Flasche G4.3	2. Liter	5.5E+05	1.25	0.90
28	Flasche G4.3	3. Liter	4.0E+05	1.30	0.92

Tabelle 11: Ergebnisse der Gravimetrischen Analyse. Masse 1 entspricht dem leeren Filter vor der Filtration und Masse 2 entspricht dem beladenen Filter nach der Filtration.

	Masse 1 [mg]	Masse 2 [mg]	Differenz [mg]
Flasche K_5.1			
BP_1	4.919	4.911	-0.008
F_1.1	4.813	4.958	0.145
F_1.2	4.676	4.731	0.055
F_1.3	4.766	4.824	0.058
F_1.4	4.819	4.86	0.041
F_1.5	4.871	4.91	0.039
		Mittelwert	0.338
Flasche K_5.2			
BP_2	4.791	4.809	0.018
F_2.1	4.910	4.959	0.049
F_2.2	4.769	4.826	0.057
F_2.3	4.941	5.000	0.059
F_2.4	4.914	4.966	0.052
F_2.5	4.922	4.966	0.044
		Mittelwert	0.261
Flasche K_5.3			
BP_3	4.655	4.655	0.000
F_3.1	4.659	4.714	0.055
F_3.2	4.857	4.907	0.050
F_3.3	4.795	4.834	0.039
F_3.4	4.845	4.888	0.043
F_3.5	4.845	4.885	0.040
		Mittelwert	0.227