

SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH · Postfach 1261 14 65220 Taunusstein

Auftrag Nr.: 5376676
Kunden Nr.: 1238300

Wasserbeschaffungsverband Usingen
Wasserwerk Usatal
(Nähe Quarzitwerk)
Nauheimer Str.
61250 Usingen

Frau Susanne Bürgel
Tel. +49 6128-744-709
Fax. +49 6128-744-9499
susanne.buergel@sgs.com

Environment, Health and Safety

Taunusstein, 12.06.2020

SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH
Im Maisel 14
D-65232 Taunusstein

Ihr Auftrag/Projekt: Untersuchung von Wasserproben
Ihr Bestellzeichen: Angebot 20215785
Ihr Bestelldatum: 29.04.2020

Prüfberichts-Nr.: 4821845
Untersuchung: Mikroplastik-Untersuchung von Wasserproben
Auftraggeber: Wasserbeschaffungsverband Usingen
SGS-IF-Probennummer: 200484545
Probenahme: Frau Bürgel
Probeneingang: 26.05.2020
Untersuchungsmethode: Lichtmikroskopie, Raman-Spektroskopie
Prüfzeitraum: 27.05. – 11.06.2020
Gesamtumfang: 8 Seiten

i.V. Susanne Bürgel

Projektleitung

1. Aufgabenstellung / Proben

Trinkwasser sollte Raman-spektroskopisch auf das Vorkommen von Mikroplastik-Partikeln untersucht werden.

Es wurden insgesamt 4 Flaschen (je 1 l) mit Trinkwasser und 2 Flaschen als Blindproben zur Verfügung gestellt (siehe Tab. 1).

Bei der Analyse fand eine Filtration der wässrigen Proben statt. Die auf dem Probenfilter zurück gehaltenen Partikel wurden lichtmikroskopisch ausgewertet (Partikelanzahl, Größenverteilung) und Raman-spektroskopisch auf die Anwesenheit von Kunststoffen untersucht.

Tab. 1: Probenbezeichnungen und -beschreibungen

| Flasche | SGS-IF-Proben-Nr. | Probenbezeichnung | Probenbeschreibung |
|-----------|-------------------|------------------------------|--|
| Flasche 1 | 200484545_1 | „Probe ohne Spülispülung“ | Wasserprobe in einer grünen Glas-Flasche |
| Flasche 2 | 200484544_1 | „Probe mit Spülispülung“ | Wasserprobe in einer grünen Glas-Flasche |
| Flasche 3 | 200484544_2 | „Probe mit Spülispülung“ | Wasserprobe in einer grünen Glas-Flasche |
| Flasche 4 | 200484545_2 | „Probe ohne Spülispülung“ | Wasserprobe in einer grünen Glas-Flasche |
| Flasche 5 | BW vorgespült | „Blindprobe – 5x vorgespült“ | grüne Glas-Flasche (fast leer) |
| Flasche 6 | BW nicht gespült | „Blindprobe – nicht gespült“ | grüne Glas-Flasche (leer) |

2. Experimentelles

2.1. Probennahme (SGS IF Taunusstein)

- Die Wasserproben wurden in grüne Glas-Flaschen (1 l) abgefüllt.
- Vor dem Befüllen wurden die Glas-Flaschen 5x mit dem zu untersuchenden Trinkwasser gespült und der Inhalt verworfen. Dadurch sollten anhaftende Fremdpartikel aus der Glasflasche beseitigt werden. Die Spülung wurde bei zwei Flaschen mit (Flasche 2 +3) und bei zwei Flaschen (Flaschen 1 + 4) ohne Spülmittel durchgeführt.
- Danach erfolgte die eigentliche Probennahme (1l).
- Zusätzlich wurden zwei leere Glasflaschen als Blindproben geliefert. Eine Flasche (Flasche 5) wurde 5x mit dem zu probenden Wasser ausgespült und dann entleert. Bei einer weiteren Flasche (Flasche 6) handelte es sich um eine nicht gespülte, neue Flasche.

2.2 Vorbehandlung und Filtration (SGS IF Dresden)

- Zur Vermeidung von Fremdkontaminationen wurde die Filtration in einer Laminar-Flow-Box (EN DIN ISO 14644-1, ISO class 5) durchgeführt.
- Die Probenflaschen wurden mit Reinstwasser abgewaschen und mit einem Cellulose-Tuch von außen abgewischt, bevor sie in die Laminar-Flow-Box gestellt wurden.
- Proben:
 - Es wurden die Flaschen 1, 2 und 4 filtriert.
 - Vor der Filtration wurden die Flaschen zum Homogenisieren vorsichtig geschüttelt
 - Es wurde jeweils das gesamte Volumen filtriert.
 - Die Flaschen wurden jeweils mit 100 ml Labor-Reinstwasser (0,055 µS/cm bei 25°C) nachgespült.
 - Die Filtration erfolgte auf einen zuvor gereinigten Si-Filter (Porendurchmesser: 6 µm).
- Blindproben:
 - Das Restwasser aus der Flasche „Blindprobe - 5x vorgespült“ wurde verworfen.
 - Die Blindprobe-Flaschen wurden jeweils mit 100 ml Reinstwasser aufgefüllt.

2.3 Lichtmikroskopie und Ramanspektroskopie

- Von den filtrierten Proben wurde ein Übersichtsbild durch automatisches Zusammensetzen von mehreren Einzelbildern („Stitching“) mit Fokuskorrektur erstellt.
- Die lichtmikroskopischen Aufnahmen erfolgten im Hellfeld (20x-Objektiv) und im Dunkelfeld (20x Objektiv) mit dem Raman-Mikroskop inVia Qontor, Renishaw.
- Die Bildauswertung (Gesamtpartikelanzahl, Größenverteilung) erfolgte anhand des Dunkelfeldbildes. Für die Bestimmung der Partikelgrößen wurde der Feret-Durchmesser verwendet. Die untere Größengrenze der Partikelauswertung betrug 6 µm (entspricht der Porengröße der Si-Filter).
- von ca. 500 Partikeln der mittels Bildauswertung ermittelten Partikel wurde je ein Raman-Spektrum aufgenommen, die Auswahl der untersuchten Partikel erfolgte zufällig (unter Berücksichtigung der Häufigkeit je Größenklasse).
- Die Proben wurden mit folgenden Parametern vermessen:
 - Laser: 532 nm; Objektiv: 20x, Gitter: 600 l/mm, Laserleistung: 5 %, Scans: 10
- Es wurden Raman-Spektren von dem Flaschendeckel sowie dessen Dichtungseinlage als Referenz aufgenommen.
- Die Auswertung der Raman-Spektren erfolgte mit Hilfe von Spektrenbibliotheken und auf Basis von Erfahrungswerten. Es erfolgte eine Einstufung hinsichtlich „Kunststoff ja/nein“, wenn „ja“ wurde die Kunststoffart bestimmt.
- Die Proben 200484545_1 (Flasche 1), 200484545_2 (Flasche 4) wurden lichtmikroskopisch und Raman-spektroskopisch untersucht, bei der Probe 200484544_1 (Flasche 2) wurde nur die Lichtmikroskopie durchgeführt.

Tab. 2: Verwendete Methoden

| Methode | Abk. | Gerätetyp | Norm / SOP |
|--|-------|--|------------|
| Filtration wässrige Systeme | Filt | Si-Filter (6 µm Poren) in partikelarmer Flow-Box | - |
| Lichtmikroskopische Bildaufnahme | LiMi | inVia Qontor, Renishaw | - |
| Ramanspektroskopische Partikelidentifikation | Raman | inVia Qontor, Renishaw | - |

3. Resultate

3.1. Lichtmikroskopische Untersuchung

Die lichtmikroskopischen Übersichtsbilder (Dunkelfeld) der filtrierten Proben und Blindproben sind in den Abb. 1 bis Abb. 5 dargestellt. Die anhand des Dunkelfeld-Bildes ermittelten Partikelparameter (Partikelanzahl und Größenverteilung) sind in den Tab. 3 und Tab. 4 zusammengefasst.

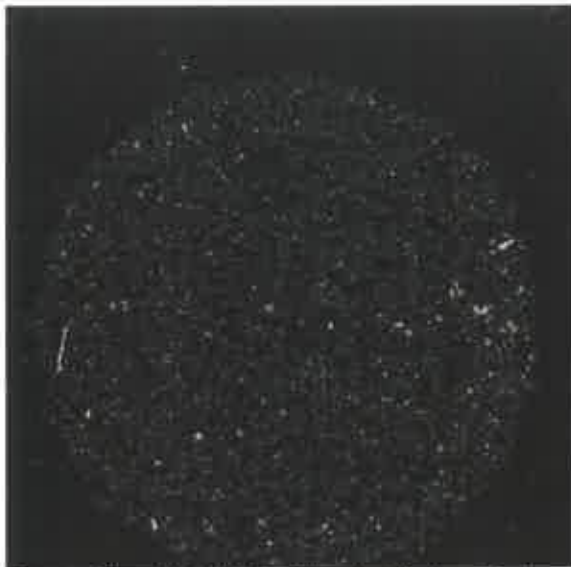


Abb. 1: Übersichtsbild der Filteroberfläche – Probe 200484545_1 (Flasche 1 – „ohne Spüli“)



Abb. 2: Übersichtsbild der Filteroberfläche – Probe 200484545_2 (Flasche 4 – „ohne Spüli“)

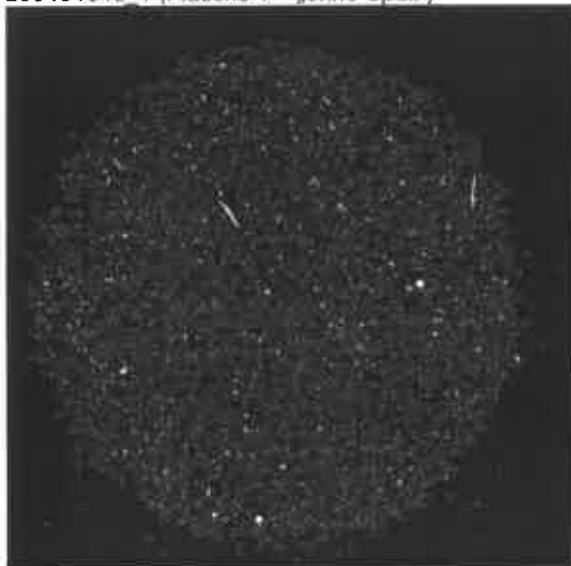


Abb. 3: Übersichtsbild der Filteroberfläche – Probe 200484544_1 (Flasche 2 – „mit Spüli“)



Abb. 4: Übersichtsbild der Filteroberfläche – Blindprobe BW vorgespült (Flasche 5)



Abb. 5: Übersichtsbild der Filteroberfläche – Blindprobe BW nicht gespült (Flasche 6)

Tab. 3: Gesamtpartikelanzahl und Median der Partikelgrößen [µm] aller untersuchter Proben

| Probenbezeichnung | SGS IF Nr. | Partikelanzahl (total) | Median der Partikelgrößen [µm] |
|-------------------|------------------|------------------------|--------------------------------|
| Flasche 1 | 200484545_1 | 5171 | 15 |
| Flasche 2 | 200484544_1 | 7052 | 15 |
| Flasche 3 | 200484544_2 | nicht untersucht | nicht untersucht |
| Flasche 4 | 200484545_2 | 4536 | 16 |
| Flasche 5 | BW vorgespült | 492 | 12 |
| Flasche 6 | BW nicht gespült | 1708 | 13 |

Tab. 4: Größenverteilung aller Partikel pro Probe

| SGS IF Nr. | Partikelgrößenverteilung [µm] | | | | | |
|------------------|-------------------------------|---------|------------------|----------|-----------|-------|
| | 6 – 10 | 10 – 20 | 20 – 50 | 50 – 100 | 100 – 500 | > 500 |
| 200484545_1 | 685 | 2838 | 1461 | 153 | 33 | 1 |
| 200484544_1 | 1005 | 3902 | 1963 | 166 | 16 | 0 |
| 200484544_2 | | | nicht untersucht | | | |
| 200484545_2 | 523 | 2497 | 1355 | 146 | 14 | 1 |
| BW vorgespült | 114 | 302 | 73 | 3 | 0 | 0 |
| BW nicht gespült | 341 | 878 | 401 | 46 | 41 | 1 |

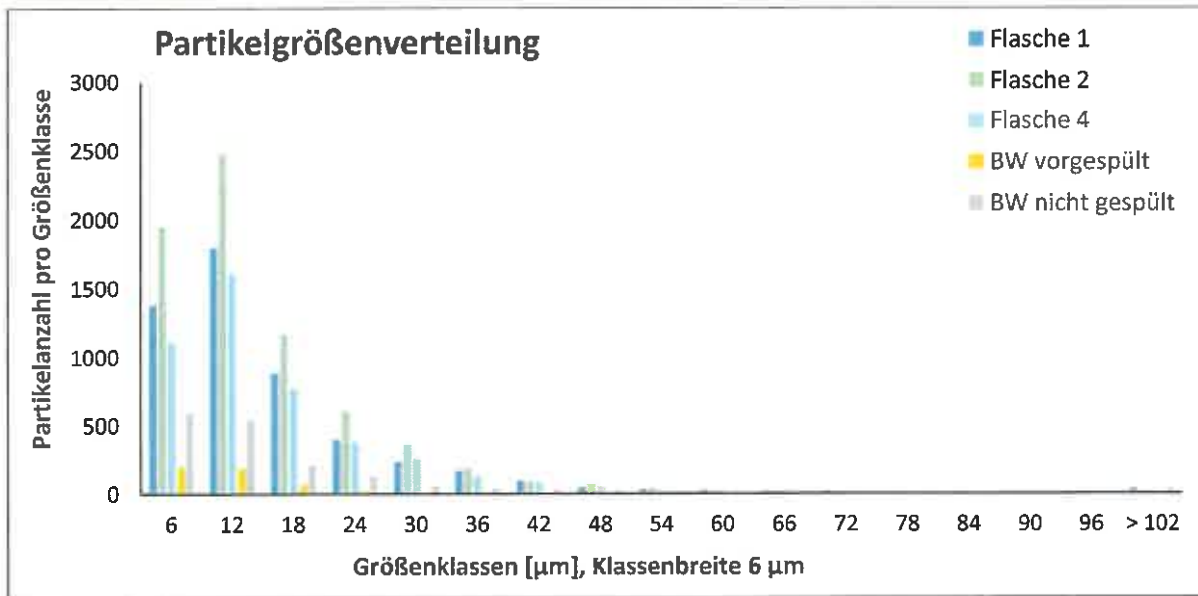


Abb. 6: Grafische Darstellung der Partikelgrößenverteilung aller Partikel für die Proben 200484545_1 (Flasche 1, „ohne Spül“), 200484544_1 (Flasche 2, „mit Spül“), 200484545_2 (Flasche 4, „ohne Spül“), BW vorgespült, BW nicht gespült

3.2. Raman-Spektroskopische Partikelidentifikation

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchung hinsichtlich der Identifizierung von Kunststoffpartikel (d.h. Mikroplastik) zusammengefasst.

Da nicht alle lichtmikroskopisch identifizierten Partikel aus Zeitgründen Raman-spektroskopisch gemessen werden konnten, wurden jeweils ca. 500 Partikel zufällig ausgewählt und vermessen. In den Spalten 4 – 7 sind die tatsächlich gemessenen Ergebnisse aufgelistet. In der Spalte 8 wurden unter Annahme einer Binomialverteilung die tatsächlich ermittelten Werte auf die lichtmikroskopisch bestimmten Gesamtpartikelanzahlen linear hochgerechnet. Die Konfidenzintervalle wurden nach der Beta-Verteilung berechnet.

Tab. 5: Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchung hinsichtlich Mikroplastik-Partikel, inklusive Konfidenzintervalle; PET: Polyethylenterephthalat; PTFE: Polytetrafluorethylen; PP: Polypropylen; PE: Polyethylen

| SGS IF Nr. | Partikel-anzahl (total) | Anzahl mittels Raman gemessener Partikel | Anzahl identifizierte Kunststoff-Partikel (tatsächlich gemessen) | | | | Summe Kunststoff-Partikel (tatsächlich gemessen) | Anteil Kunststoff-Partikel | Summe Kunststoff-Partikel* (bezogen auf Gesamtpartikel) |
|------------------------------|-------------------------|--|--|-----|----|------|--|----------------------------|---|
| | | | PE | PET | PP | PTFE | | | |
| 200484545_1 („ohne Spül“) | 5171 | 518 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0,4 % (0 – 1,4 %) | 20 (0 - 72) |
| 200484545_2 („ohne Spül“) | 4536 | 505 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 % (0 – 0,7 %) | 0 (0 – 33) |
| BW vorgespült | 492 | 492 | 30 | 0 | 0 | 0 | 30 | 6,1 %** | 30 |
| BW nicht gespült | 1708 | 570 | 13 | 0 | 0 | 0 | 13 | 2,3 % (1,2 – 3,9 %) | 39 (21 – 66) |

* Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Gesamtpartikelanzahl und wurden linear hochgerechnet. Unter Annahme, dass die Mikroplastik-Partikel innerhalb der Gesamtpartikel binomialverteilt vorliegen, wurde das Konfidenzintervall der Stichprobe nach der Betaverteilung bestimmt.

** Bei der Probe „BW vorgespült“ wurden alle lichtmikroskopisch detektierten Partikel Raman-spektroskopisch vermessen. Daher entfällt der statistische Ansatz, ein Konfidenzintervall kann nicht berechnet werden.

4. Bewertung und Diskussion (nicht Bestandteil der Prüfung)

In den beiden Raman-spektroskopisch untersuchten Trinkwasserproben waren nur vereinzelt Mikroplastik-Partikel (MP) nachweisbar.

Der Gehalt wurde bei der Probe 200484545_1 zu 20 MP/l und bei der Probe 200484545_2 zu 0 MP/l bestimmt.

Da nicht alle lichtmikroskopisch detektierten Partikel Raman-spektroskopisch untersucht werden konnten, wurde ein statistischer Ansatz gewählt. Daher sind die Ergebnisse mit einem statistischen Konfidenzintervall versehen.

Bei der Probe 200484545_1 liegt dieses bei 0 – 72 MP/l und bei Probe 200484545_2 bei 0 – 33 MP/l.

Der MP-Gehalt der beiden untersuchten Blindproben lag mit 30 bzw. 39 (Konfidenzintervall: 21 - 66 MP) tendenziell etwas höher als die eigentlichen Proben. Dies deutet an, dass die Reinigung der Probennahmegefäße (grüne Glasflaschen) nicht ausreichte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Mikroplastik-Gehalt der untersuchten Trinkwasser-Proben unter Verwendung der hier durchgeführten Methode nicht über dem der Blindwerte lag. Demzufolge war in der untersuchten Trinkwasser-Proben mit der durchgeführten Methode kein MP nachweisbar.

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfgegenstände und den Zeitpunkt der Durchführung der Prüfung im Rahmen der Prüfvorgaben.

- Ende des Prüfberichtes -

Dieses Dokument wurde von der Gesellschaft im Rahmen ihrer Allgemeinen Geschäftsbedingungen für Dienstleistungen erstellt, die unter <http://www.sgsgroup.de/fach> zugänglich sind. Es wird ausdrücklich auf die darin enthaltenen Regelungen zur Haftungsbegrenzung, Freistellung und zum Gerichtsstand hingewiesen. Dieses Dokument ist ein Original. Wenn das Dokument digital übermittelt wird, ist es als Original im Sinne der UCP 600 zu behandeln. Jeder Besitzer dieses Dokuments wird darauf hingewiesen, dass die darin enthaltenen Angaben ausschließlich die im Zeitpunkt der Dienstleistung von der Gesellschaft festgestellten Tatsachen im Rahmen der Vorgaben des Kunden, sofern überhaupt vorhanden, wiedergeben. Die Gesellschaft ist allein dem Kunden gegenüber verantwortlich. Dieses Dokument entbindet die Parteien von Rechtsgeschäften nicht von ihren insoweit bestehenden Rechten und Pflichten. Jede nicht genehmigte Änderung, Fälschung oder Verzerrung des Inhalts oder des äußeren Erscheinungsbildes dieses Dokuments ist rechtswidrig. Ein Verstoß kann rechtlich geahndet werden.