



Analytische Methodenentwicklung für die qualitative und quantitative Detektion von Mikroplastik in Lebensmitteln

Projektvorstellung: *mikroplastic@food*

DI Dr. Gabriele Eder /

OFI - österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik



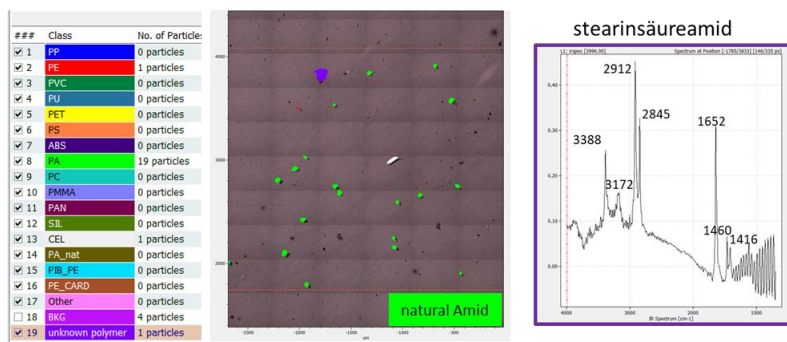
Projekt „mikroplastic@food“



Mikro-spektroskopische MP-Analytik: Methodenentwicklung

ZIEL:

Entwicklung einer analytischen Methode basierend auf Vibrations-Spektroskopie (IR und Raman Mikroskopie und Spektroskopie) für die Detektion und Identifikation von Mikroplastik



Parameteroptimierung (Messzeit, spektrale Auflösung, örtliche Auflösung der Images, Filtermaterial und Porengröße....)

Aufnahme von Spektren und Images von bekannten Referenz-Mikroplastik-Partikeln als Trainingsdaten für die Machine-Learning Auswerte-Software

Vergleich der Ergebnisse der MP-Analyse der unterschiedlichen analytischen Ansätze bzw. Laboratorien (-> Ringversuch)

Qualitative und quantitative Bestimmung von Mikroplastik Partikeln an Verpackungsmaterialien und in Getränkeproben der Industriepartner (= Realproben)

Was bisher geschah....

- Einsendung von **Verpackungsmaterialien als Referenzproben** der Industriepartner
- Analyse der Referenzproben mit FTIR und Raman-Spektroskopie
 - Erstellung von FTIR- und Raman-Datenbanken
 - Auswahl von Materialien für die Herstellung von MP-Partikeln
- Herstellung von MP-Partikel von 16 ausgewählten Polymeren (Kryovermahlung) und Aufnahme von FTIR-Images der Referenz-MP-Partikel
 - als Input für Erstellung der automatisierte Datenanalyse-Methode durch Machine Learning
- **Methodenvergleich Spektroskopie und interner „Ringversuch“**
 - OFI: FTIR Imaging / Perkin Elmer FTIR-Mikroskop / Transmission
 - IPF: partikelbasierte Raman-Messung / Witec
 - IPF: partikelbasierte FTIR-Messung und Imaging / Perkin Elmer
 - UBT: FTIR Imaging / Bruker FTIR Mikroskope
- **Realprobenmessungen – erste Erfahrungen**



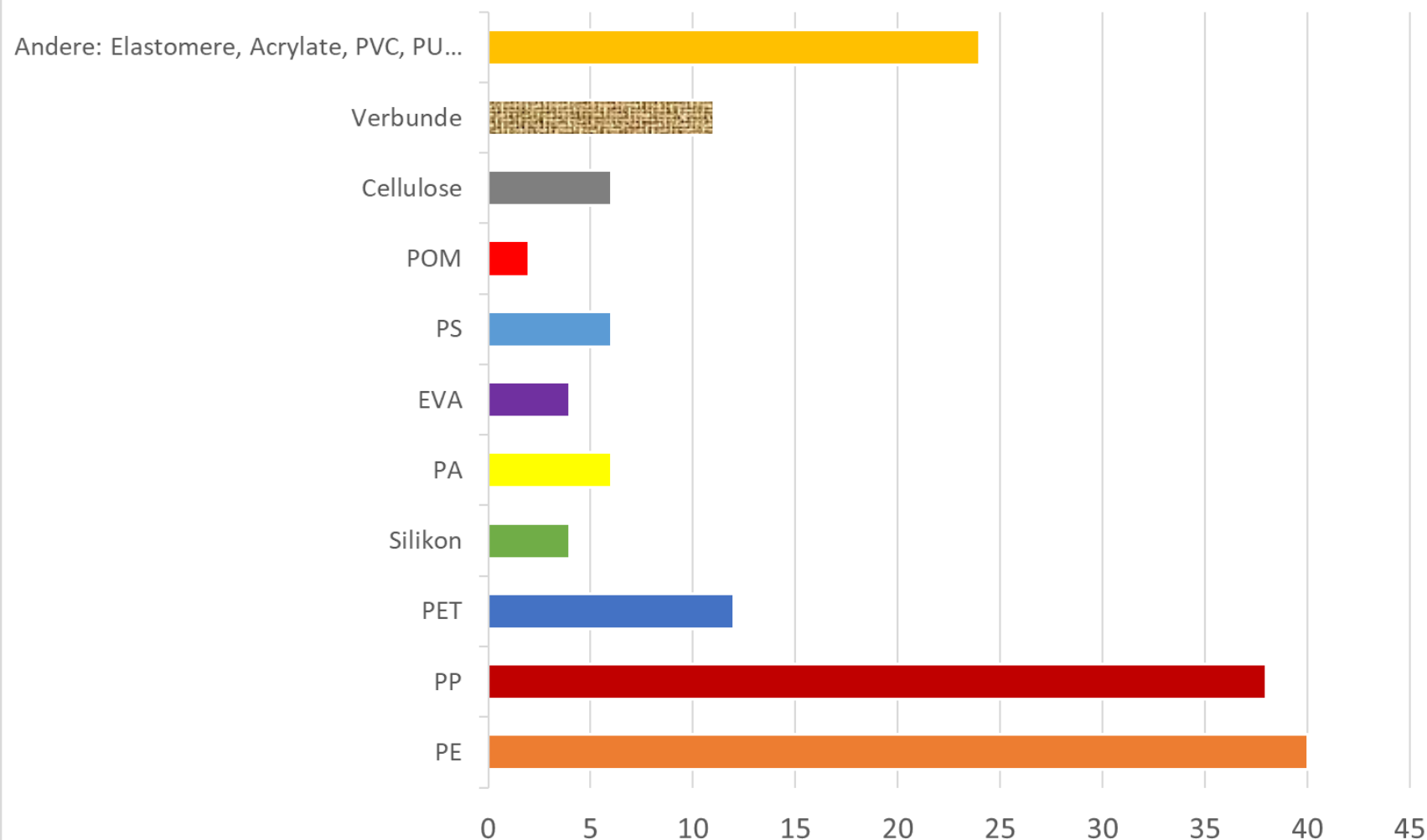
Verpackungsmaterialien der Projekt-Teilnehmer

Gesamt: ~300 Proben

Verschiedenfarbige oder unterschiedlich bedruckte, aber von der Materialbasis idente Muster wurden zu Gruppen zusammengefasst

-> 153 Referenzproben

Verpackungen - Referenzproben (153): Materialzusammensetzung

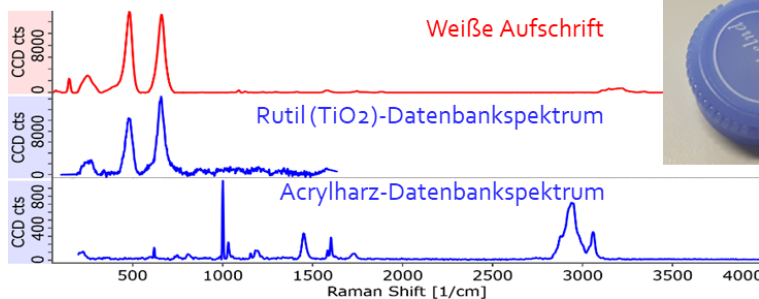
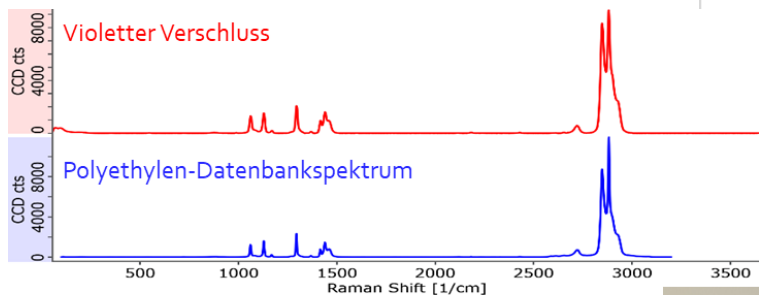
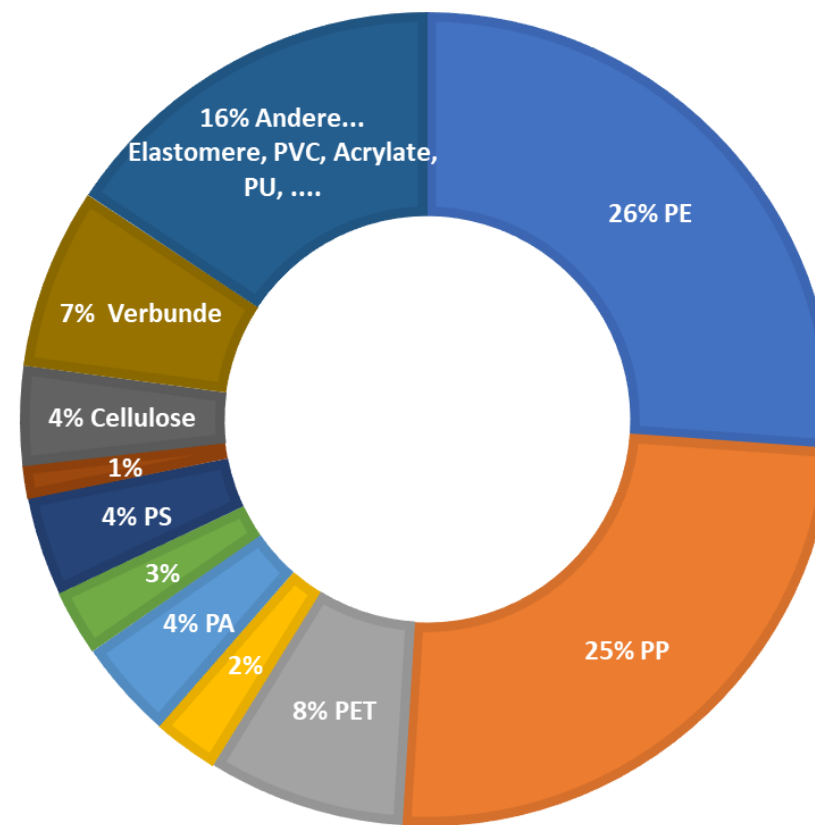


Spektroskopie an Referenzproben

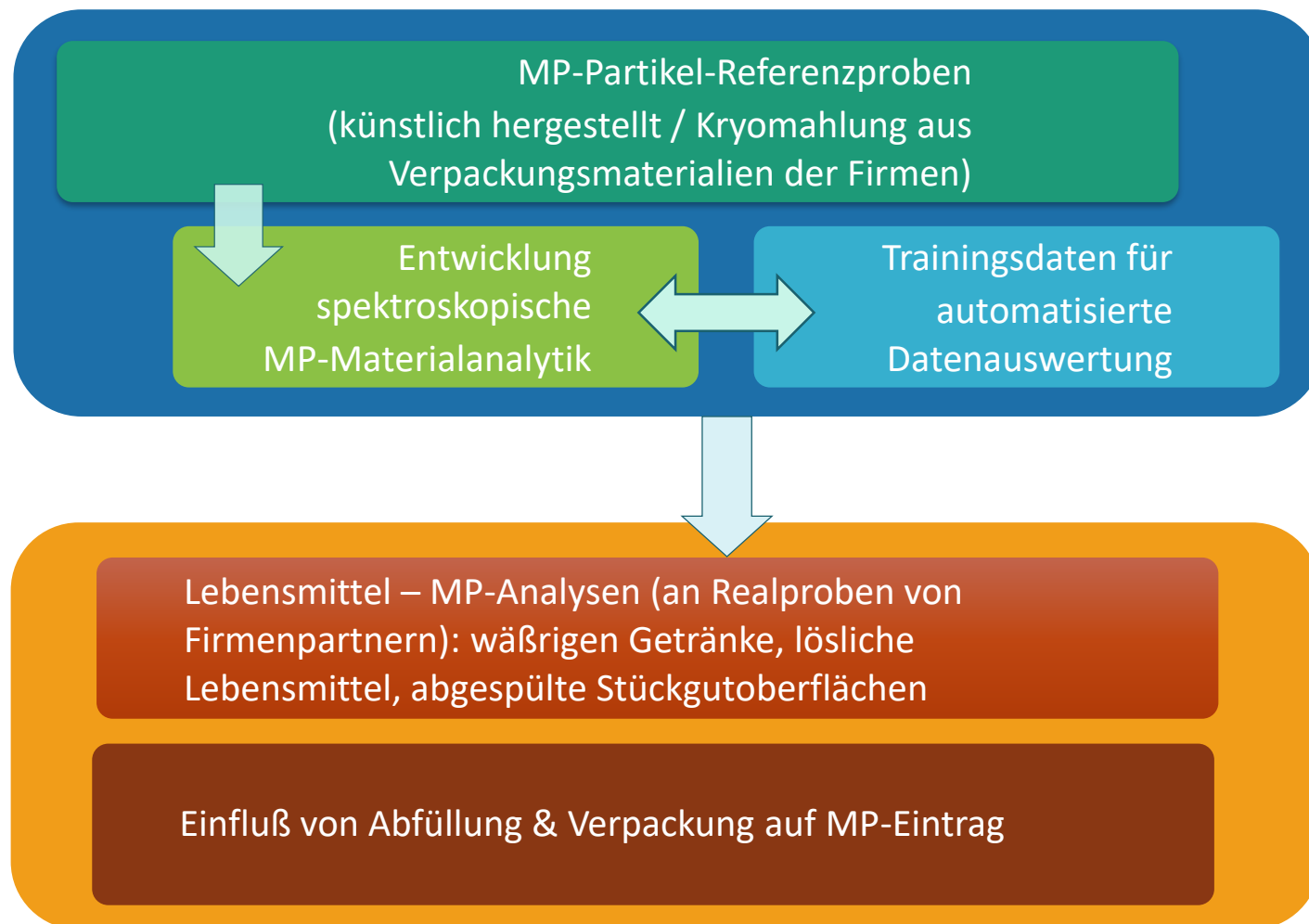
-> Raman und FTIR-Datenbank der Verpackungsmaterialien und Verarbeitungshilfsmittel (z.B. Dichtungen, Förderbandmaterialien, usw....)

VERPACKUNGEN - REFERENZPROBEN (153): MATERIALZUSAMMENSETZUNG

■ PE ■ PP ■ PET ■ Silikon ■ PA ■ EVA ■ PS ■ POM ■ Cellulose ■ Verbunde ■ Andere: Elastomere, Acrylate, PVC, PU...



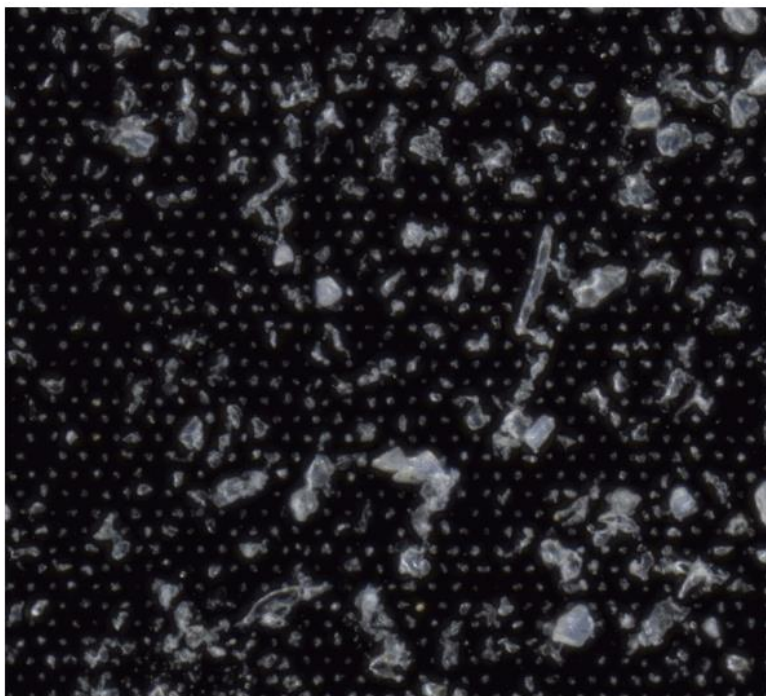
Referenz- und Realproben Analyse im Projekt



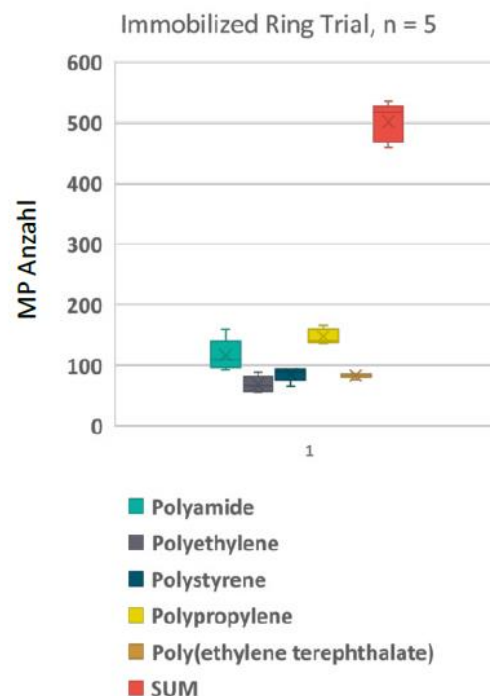
**Analytische Methodenentwicklung
mit Referenzproben (Jahr 1)**

**Anwendung auf Realproben;
Identifizierung von Quellen und
Erarbeitung von Gegenmaßnahmen
(Jahr 2)**

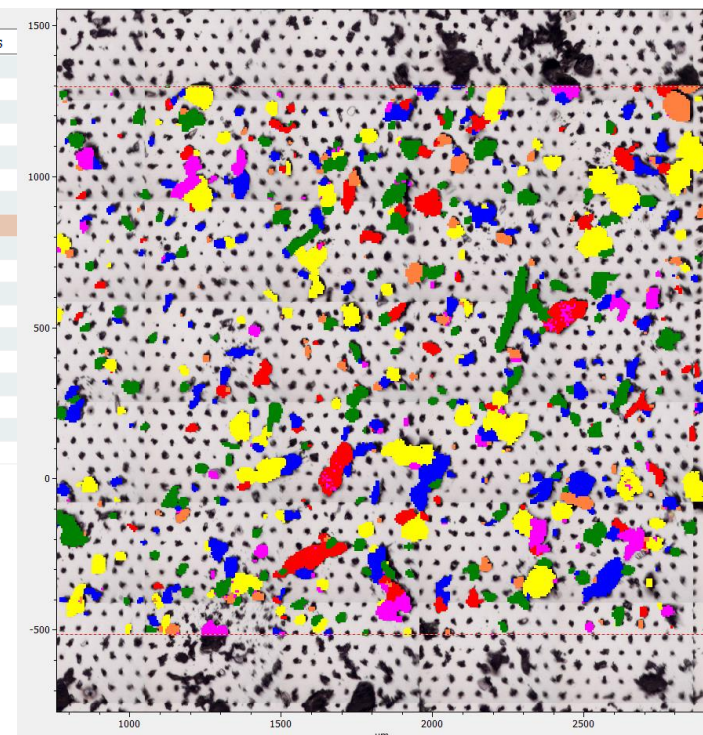
Immobilisierter Ringversuch (3 Laboratorien)



Bilder: IPF, UBT, OFI



###	Class	No. of Particles
✓ 1	PP	166 particles
✓ 2	PE	93 particles
✓ 3	PVC	0 particles
✓ 4	PU	0 particles
✓ 5	PET	90 particles
✓ 6	PS	92 particles
✓ 7	ABS	0 particles
✓ 8	PA	129 particles
✓ 9	PC	0 particles
✓ 10	PMMA	0 particles
✓ 11	PAN	0 particles
✓ 12	SIL	0 particles
✓ 13	CEL	0 particles
✓ 14	PA_nat	0 particles
✓ 15	PIB_FE	0 particles
✓ 16	PE_CARD	0 particles
✓ 17	Other	133 particles
□ 18	BKG	15 particles



Beispiel: Lichtmikroskopisches Bild des Filterauschnitts, von dem ein IR-Image gemessen wurde; überlagert mit den Ergebnissen des Machine – Learning Programs “Microplastics Finder”/Purity

Fazit:

- Rein analytische Streuung: 6% relative Standardabweichung
→ Geringe Schwankungen zw. den 3 Analyseinstituten/spektroskopischen Techniken!
- Gewisse Polymere führen zu höherer Ergebnisvarianz (z.B. PA)
→ Verbesserung der spektroskopischen Erkennung nötig!

Ringversuch / Methodenvergleich

Konkrete Zielsetzung:

Entwicklung einer validen Methodik von MP-Quantifizierungsverfahren (für Lebensmittelproben)
Überprüfung und Sicherstellung der Interkomparabilität

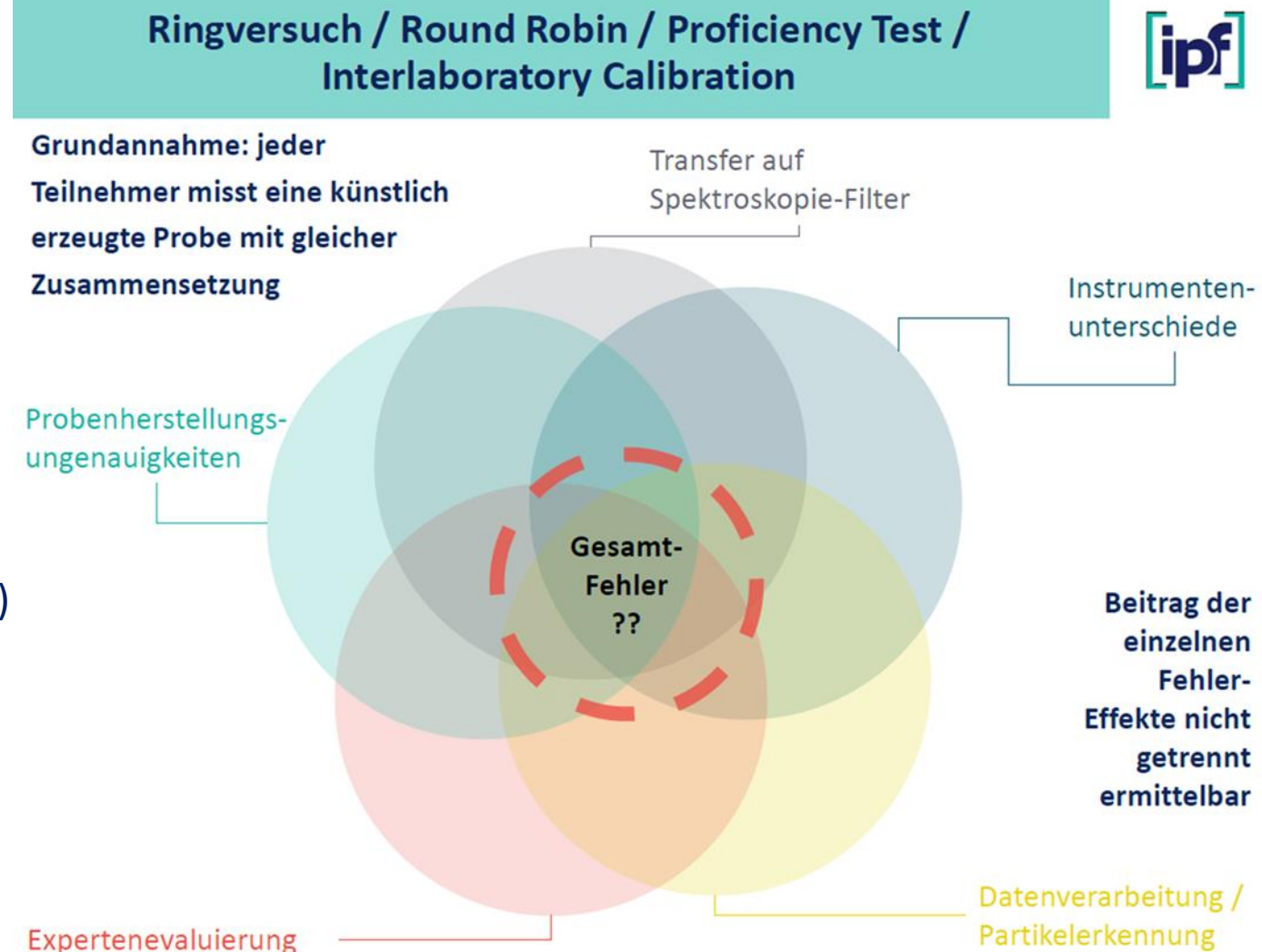
unterschiedlicher Analyseverfahren
(μ Raman, μ FTIR)

mit je

unterschiedlicher Auswertesoftware

(Gepard/ParticleScout; Purity/Microplastics Finder)
um robuste verfahrensunabhängige Ergebnisse zu generieren

-> Ermittlung der analytischen Schwankungsbreite
als Grundlage für die realen Lebensmittel-MP-Messungen



Erste Realproben für MP-Messungen: Probenvorbereitung

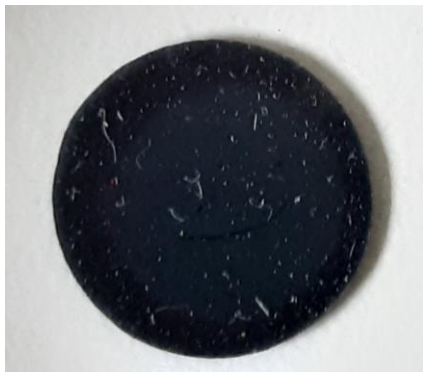
- Verpackungen mit Reinstwasser abspülen
 - Flaschen, Becher, Eimer, Schalen (innere Oberfläche = Kontaktfläche zu Lebensmittel)
 - Schraubverschlüsse, Preforms (alle Oberflächen)
- Flüssigkeitsanalyse : (Mineral)wasser oder klare Getränke aus Glasflaschen, Kunststoffflaschen oder Getränkekartons



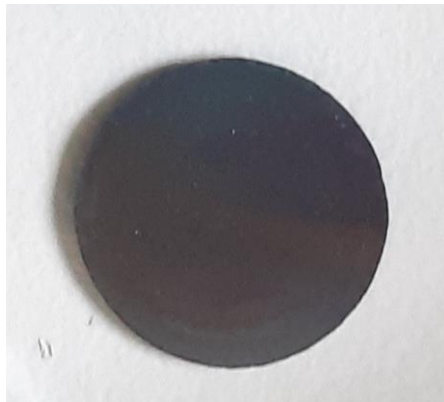
Filtration

- Flasche/Behälter schütteln, öffnen und gesamten Inhalt filtrieren
- Filtration der wässrigen Proben bzw. der Abspül-Lösung (wässrige Lösung mit potentiellen MP-Partikel) über Si-Filter bzw. Ano-Disk;
- Nachspülen der Apparatur mit Reinstwasser

Si-Filter, stark beladen



Si-Filter, sauber



Spektroskopie/Mikroskopie

IR-Transmission-Imaging und/oder partikelbasierte Raman-Messungen an Realproben

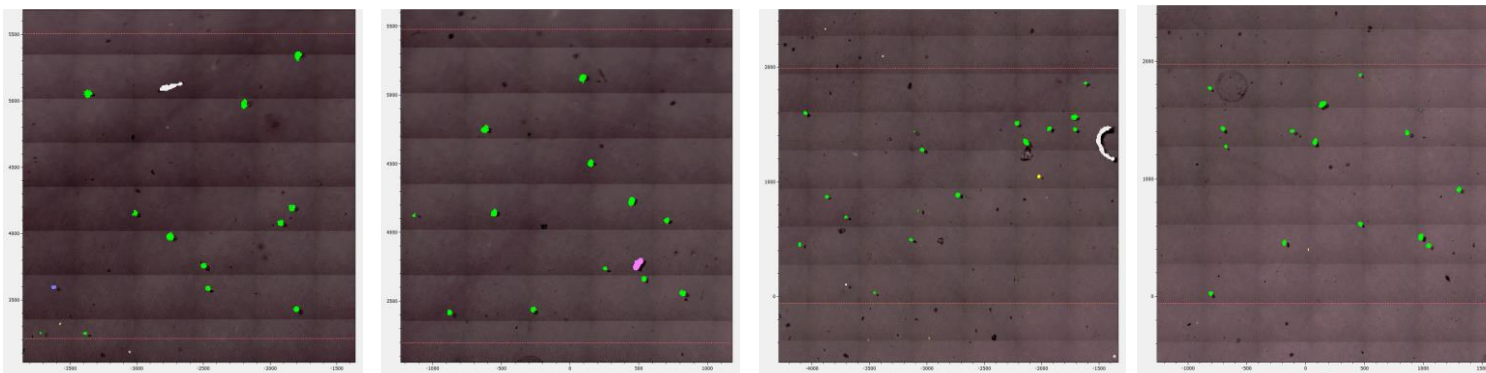
- 3 Filter / Probenart: Doppelbestimmung -> bei Abweichungen 3. Analyse
- bei jeder Probenserie wird eine Blankprobe (Reinstwasser) mitanalysieren

Spektroskopische Analyse:

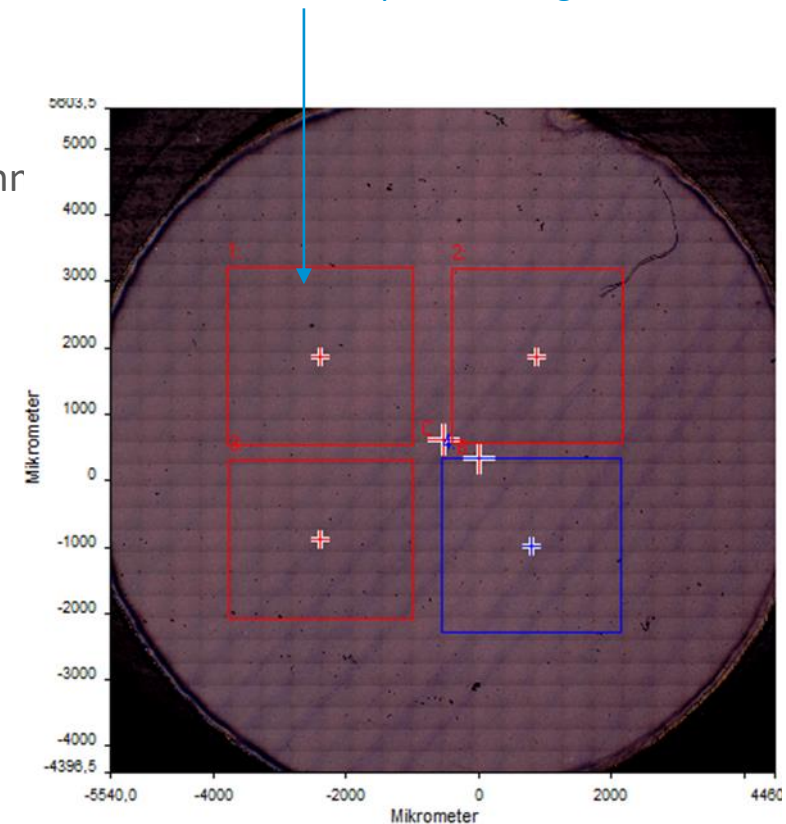
- FTIR – Mikroskopie/Spektroskopie (Imaging) ; ~22-28% analysiert-> auf 100% hochgerechnet
- Raman-Mikroskopie/Spektroskopie (Partikelbasierte Messung); 100% analysiert

Datenauswertung (automatisiert; mit Visualisierung):

- Purency „Microplastics Finder“ (Machine Learning Software)
- Software GEPARD (Gepard-Enabled PARTicle Detection): open source



pro IR-image (~2x2mm) werden
~100.000 Einzelspektren aufgenommen



Beladener Filter mit 4 Messbereichen (25-30%
der Fläche) für FTIR –Imaging (Transmission)

Automatisierte Datenauswertung

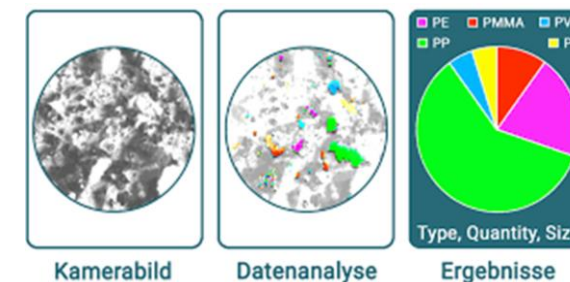
State of the Art: Mit IR- und Raman-Spektroskopie/Mikroskopie können MP-Partikel eindeutig identifiziert werden. Beide Methoden erstellen von den zu untersuchenden Partikeln ein Spektrum, das – einem Fingerabdruck ähnlich – für jede Kunststoffart charakteristisch ist. Durch den Abgleich mit geeigneten Referenzspektren in spektralen Datenbanken können die Kunststoffpartikel identifiziert werden kann.

Innovative Datenverarbeitungsmethode: Machine Learning Software

-> Schwierigkeiten für MP-Analytik

1. wenn man versucht, die Analysequalität durch Erweiterung der Referenzdatenbank zu erhöhen, steigt damit auch die Rechenzeit enorm an
1. auf Grund der geringen Größe der MP-Partikel, und der Anwesenheit unzähliger Störstoffe, unterscheidet sich die spektralen Information der Messung eines MP-Partikels von der der Referenzspektren. Da MP-Partikel in verschiedenen Größen und Formen vorkommen, sieht der Fingerabdruck (Spektrum) je Polymer nicht immer gleich aus.

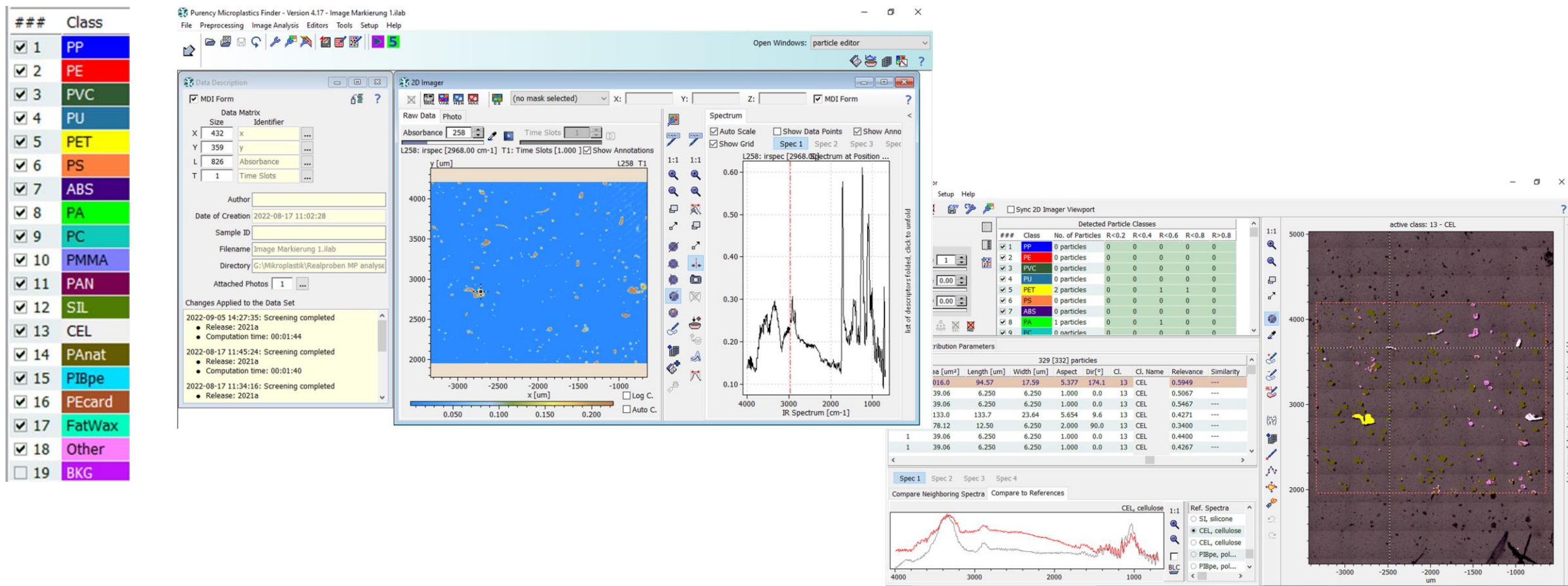
→ Purency hat neue Datenanalysemethoden basierend auf Machine Learning entwickelt, deren Vorteile für die MP-Analytik bereits in der Anwendung auf Umweltproben gezeigt wurde. Im Projekt mikroplastic@food wird dieser Ansatz für die Analyse von Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien erweitert: Microplastics Finder



Automatisierte Datenauswertung

Innovative Datenverarbeitungsmethode: Machine Learning Software / Microplastics Finder

Inzwischen wurde das System mit spektralen Daten (extrahiert aus den IR-Images) von MP-Partikeln und Fasern aus 18 Substanzklassen trainiert:

The screenshot displays the Purency Microplastics Finder software interface, version 4.17. The main window is titled "2D Imager" and shows a raw data image of a sample with detected particles. The interface is divided into several panels:

- Class List (Left):** A list of 19 classes with checkboxes and color-coded boxes:

###	Class
1	PP
2	PE
3	PVC
4	PU
5	PET
6	PS
7	ABS
8	PA
9	PC
10	PMMA
11	PAN
12	SIL
13	CEL
14	PANat
15	PIBpe
16	PEcard
17	FatWax
18	Other
19	BKG
- Data Description (Top Left):** Shows sample information including MDI Form, Data Matrix Size (X: 432, Y: 359, L: 826, T: 1), Author, Date of Creation (2022-08-17 11:02:28), Sample ID, Filename (Image Markierung 1.ilab), and Directory (G:\Mikroplastik\Realproben MP analyse). It also lists changes applied to the data set, such as screening completion and release dates.
- 2D Imager (Center):** Displays the raw data image with a color scale from 0.050 to 0.200. The image shows a blue background with scattered yellow and orange particles. The axes are labeled x [um] and y [um].
- Spectrum (Right):** Shows the IR spectrum of a selected particle. The x-axis is IR Spectrum [cm-1] (4000 to 1000) and the y-axis is Absorbance (0.10 to 0.60). The spectrum shows characteristic peaks, with a vertical red line indicating a specific wavenumber.
- Detected Particle Classes (Bottom Right):** A table showing the results of the classification:

###	Class	No. of Particles	R<0.2	R<0.4	R<0.6	R<0.8	R>0.8
1	PP	0	0	0	0	0	0
2	PE	0	0	0	0	0	0
3	PVC	0	0	0	0	0	0
4	PU	0	0	0	0	0	0
5	PET	2	0	0	1	1	0
6	PS	0	0	0	0	0	0
7	ABS	0	0	0	0	0	0
8	PA	1	0	0	1	0	0
9	PC	0	0	0	0	0	0
- Parameters (Bottom Right):** A table showing parameters for 329 detected particles:

sa [um²]	Length [um]	Width [um]	Aspect	Dir[°]	CL	CL Name	Relevance	Similarity
016.0	94.57	17.59	5.377	174.1	13	CEL	0.5949	---
39.06	6.250	6.250	1.000	0.0	13	CEL	0.5067	---
39.06	6.250	6.250	1.000	0.0	13	CEL	0.5467	---
133.0	133.7	23.64	5.654	9.6	13	CEL	0.4271	---
78.12	12.50	6.250	2.000	90.0	13	CEL	0.3400	---
39.06	6.250	6.250	1.000	0.0	13	CEL	0.4400	---
39.06	6.250	6.250	1.000	0.0	13	CEL	0.4267	---
- Comparison (Bottom):** A window for comparing neighboring spectra and references. It shows a reference spectrum for "CEL, cellulose" and a comparison with the detected particle's spectrum.
- Histogram (Far Right):** A histogram of class decision vectors for the active class "CEL". The x-axis is labeled "um" and ranges from -3000 to -1000. The y-axis ranges from 2000 to 5000.

Nächste Schritte

Einfluss Verpackung und Abfüllsysteme (mikroplastic@food)

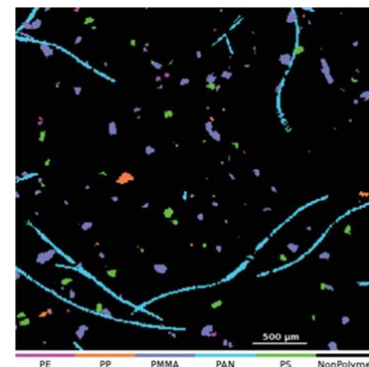
- Probenahme in Abfüll- und Verpackungsanlagen
- Analyse der etwaigen MP-Kontaminationen der Produkten in unterschiedlichen Verarbeitungsschritten
- Identifizierung von potentiellen Quellen der Entstehung oder Einbringung
- Erarbeitung eines Katalogs mit “Gegenmaßnahmen für Mikroplastik in Lebensmitteln, Getränken und Verpackungen”



Case Studies anhand definierter Lebensmittelproduktkategorien (mikroplastic@food)

- Wasser und filtrierte Getränke
- Lösliche Lebensmittel (Salz, Zucker,...)
- Abspülen von Lebensmitteloberflächen (Fleisch, Hartkäse, ...)

In Vorbereitung : Folgeprojekt MICROPLEXFOOD / MP-Analytik von komplexen Lebensmittelmatrices (2023)



Kontakt

Dr. Gabriele Eder

t: +43 1 798 16 01 – 250
gabriele.eder@ofi.at

OFI
1030 Wien, Franz-Grill-Straße 5, Objekt 213
office@ofi.at | www.ofi.at



lebensmittel cluster
niederösterreich



UNIVERSITÄT
BAYREUTH



Leibniz-Institut
für Polymerforschung
Dresden

