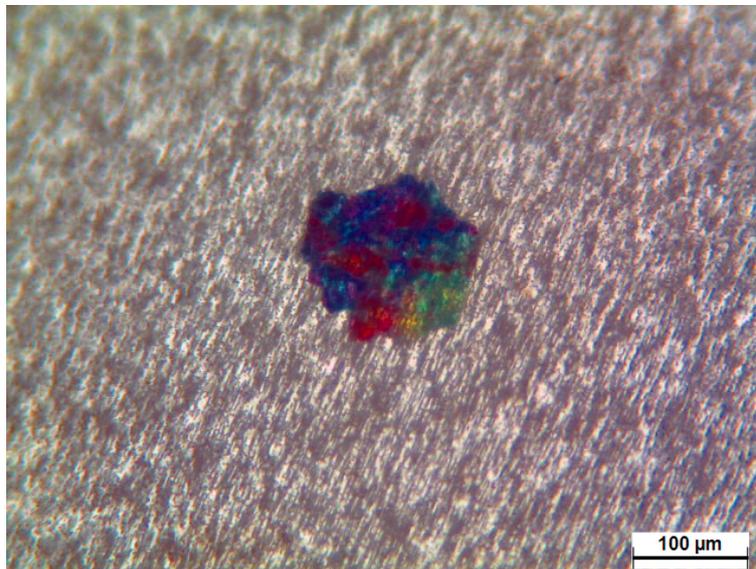


Methodenentwicklung zur Analyse und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln in Mischwasserproben

Masterarbeit im Fach Geoökologie



Vorgelegt von: **Julia Lauer**
julia_lauer@icloud.com
Matrikel-Nr.: 1490740

Betreut durch: **Dr. Ing. Stephan Fuchs**
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (KIT IWG)
Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
Prof. Dr. Stefan Norra
Institut für Angewandte Geowissenschaften (KIT AGW)
Abteilungen Aquatische Geochemie

Abgegeben am: 03. März 2016

Erklärung

"Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine weiteren als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Des Weiteren erkläre ich mich damit einverstanden, dass meine Masterarbeit in die Bibliothek des Instituts für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergü-
tewirtschaft eingestellt und zu Zwecken von Forschung und Lehre vervielfältigt werden darf."

Karlsruhe, den 03. März 2016

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Für die Ermöglichung und die gute Betreuung dieser Masterarbeit bedanke ich mich bei Herrn Dr. Ing. Stephan Fuchs, Herrn Prof. Dr. Stefan Norra und Herrn Dipl. Geoökol. Steffen Kittlaus.

Bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Siedlungswasserwirtschaft bedanke ich mich für die Unterstützung. Dem Laborpersonal, insbesondere Frau Emanoil Schwertner und Herrn Patrick Oeder, danke ich für die ein oder andere Unterstützung rund um die Analytik und dass immer ein Plätzchen im Labor für mich bereit gehalten wurde. Frau Dipl.-Ing. Rebecca Eyckmanns-Wolters danke ich für die Einführung in die Mikroskopie und Herrn Dipl. Geoökol. Mike Kemper für die Probenahme an der Kläranlage.

Herrn Stefan Heißler (KIT IFG, Campus Nord) danke ich für die Bereitstellung der IR- und Raman-Mikrospektrometer und für die Hilfe bei den Messungen und Interpretationen der Spektren.

Danken möchte ich allen meinen Freunden, die auch während der Zeit der Masterarbeit immer für mich da waren. Ein großes Dankeschön geht an Sarah und Joscha, die in ihrer freien Zeit meine Masterarbeit Korrektur gelesen haben und den ein oder anderen komplexen Gedankengang entwirrt haben. Dankeschön!

Zutiefst zu Dank verpflichtet bin ich meinen Eltern, die mich nicht nur während der Masterarbeit, sondern während meines gesamten Studiums tatkräftig unterstützt und ermutigt haben. Danke, dass ihr nie die Geduld und den Glauben an mich verloren habt!

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner kleinen Familie (Daniel und Alexander) für die liebevolle Unterstützung während der nicht immer leichten Zeit der Anfertigung meiner Masterarbeit. Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meinem Mann Daniel, der mich während der gesamten, teilweise sehr stressigen Zeit meines Studiums und Masterarbeit unterstützt hat, mir immer den Rücken frei gehalten und mir soviel Liebe und Kraft gegeben hat. Ohne dich hätte ich das hier nicht geschafft!

Schließlich gilt mein Dank all denen, die auf die ein oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und noch nicht genannt wurden.

Themenstellung im Originaltext:

Titel (dt.): Methodenentwicklung zur Analyse und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln in Mischwasserproben

Titel (engl.): Method development for analysis and quantification of microplastic particles in combined wastewater samples

Die Belastung der Oberflächengewässer und Ozeane mit Mikro- und Makroplastikpartikeln ist ein bekanntes Problem. Neueste Studien befassen sich immer intensiver mit potentiellen Quellen für Plastikpartikel. Insbesondere der Bereich des Mikroplastiks ist in den letzten Jahren mehr und mehr in den Fokus der Untersuchungen gerückt. Einheitliche Definitionen, sowie eine Norm zum Vorgehen zur Identifizierung von Mikroplastikpartikeln gibt es bis dato nicht. In den meisten Fällen wird von Partikeln <5 mm bzw. <1 mm ausgegangen. Aus diesem Grund besteht auch weiterhin Forschungsbedarf im Bereich der Methodenentwicklung und der Herkunftsbestimmung von Mikroplastikpartikeln.

Mischwasserüberläufe könnten bei der Kontamination von Oberflächengewässern mit Mikroplastik eine bedeutende Rolle spielen. Grund der Annahme sind mögliche Quellen wie diverse Kosmetika (z.B. Peeling-Produkte), Synthetikfasern aus Waschmaschinenabflüssen oder auch sekundäre Partikel (z.B. Brems- und Reifenabrieb) aus dem Regenwasser. Das IWG möchte die laufenden Monitoring-Vorhaben an Mischwasserüberläufen mit einer Untersuchung auf Plastikpartikel ergänzen.

Im Rahmen der Masterarbeit sollen bekannte Verfahren zur Separation und Analyse von Mikroplastikpartikeln aus Sediment- und Wasserproben auf ihre Übertragbarkeit auf die Mischwassermatrix geprüft werden.

Dafür soll im ersten Schritt eine Literaturobwertung zum Stand der Forschung zu den Themen Mikroplastik, Trennungs- und Analyseverfahren durchgeführt werden. Anhand der daraus gezogenen Erkenntnisse soll eine Methode zur Trennung der Partikel aus Mischwasserproben entwickelt werden. Dabei müssen sowohl mineralische als auch organische Störsubstanzen abgetrennt werden. Zur genauen Identifizierung der separierten Partikel soll die Probe mithilfe der FT-IR-Mikrospektroskopie und/oder der Raman-Mikrospektroskopie analysiert werden. Das entwickelte Verfahren soll anhand von echten Mischwasserproben getestet werden.

Untersucht werden dabei folgende Fragestellungen:

- Wie lassen sich Mikroplastikpartikel in Mischwasserproben quantitativ nachweisen?
- Wie hoch sind die Mikroplastikgehalte in Mischabwässern?
- Welche Plastikpartikelarten sind in Mischwasserproben vorzufinden?

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	2
1. Einleitung	3
1.1. Motivation	3
1.2. Ziel und Rahmen der Untersuchung	4
2. Stand der Forschung	5
2.1. Mikroplastik	5
2.1.1. Größeneinteilung Mikroplastik	6
2.1.2. Konzentrationseinheiten für Mikroplastikpartikel	7
2.2. Vorkommen von Mikroplastikpartikeln in der Umwelt	7
2.3. Quellen und Pfade von Mikroplastikpartikeleinträgen	8
2.4. Aufbereitungs- und Nachweismethoden für Mikroplastikpartikel	11
2.4.1. Probenkontamination	12
2.4.2. Probenahme	12
2.4.3. Probenaufbereitung	13
2.4.4. Organikbehandlung	14
2.4.5. Dichtentrennung als Trennverfahren	16
2.4.6. Identifizierungs- und Quantifizierungsmethoden	19
3. Material und Methoden	25
3.1. Kriterien zur Methodenentwicklung	25
3.2. Definitionen	26
3.3. Allgemeiner Versuchsaufbau	27
3.4. Geräte und Chemikalien	27
3.4.1. Probenahme von Mischwasserproben	27
3.4.2. Aufbereitung von Mischwasserproben	29
3.4.3. Organikbehandlung bei Mischwasserproben	30
3.4.4. Dichtentrennverfahren	30
3.4.5. Filtration	32

3.4.6.	Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln aus Mischabwässern	32
3.5.	Vermeidung einer Probenkontamination	34
3.6.	Versuche	34
3.6.1.	Versuch V1: Festlegung der Methodenreihenfolge	34
3.6.2.	Versuch V2: Organikbehandlung nach Masura et al. (2015)	35
3.6.3.	Versuch V3: Organikbehandlung verändert nach Masura et al. (2015)	35
3.6.4.	Versuch V4: Organikbehandlung und Dichtentrennung nach Masura et al. (2015)	35
3.6.5.	Versuch V5: Test verschiedener Varianten der Organikbehandlung	36
3.6.6.	Versuch V6: Test Zugabemenge von H ₂ O ₂ bei WPO	36
3.6.7.	Versuch V7: Reduzierung des Probevolumens	37
3.6.8.	Versuch V8: Blindprobe	37
3.6.9.	Versuch V9: Herkunft transparenter, körniger Partikel	37
3.6.10.	Versuch V10: IR- oder Raman-Mikrospektroskopie	38
3.6.11.	Versuch V11: Filterauswahl für die IR-Mikrospektroskopie	38
3.6.12.	Versuch V12: IR-Imaging	39
4.	Ergebnisse und Auswertungen	41
4.1.	Ergebnisse und Auswertungen der Versuche	41
4.1.1.	Ergebnis V1: Festlegung der Methodenreihenfolge	41
4.1.2.	Ergebnis V2: Organikbehandlung nach Masura et al. (2015)	42
4.1.3.	Ergebnis V3: Organikbehandlung verändert nach Masura et al. (2015)	43
4.1.4.	Ergebnis V4: Organikbehandlung und Dichtentrennung nach Masura et al. (2015)	45
4.1.5.	Ergebnis V5: Test verschiedener Varianten der Organikbehandlung	46
4.1.6.	Ergebnis V6: Test Zugabemenge von H ₂ O ₂ bei WPO	49
4.1.7.	Ergebnis V7: Reduzierung des Probevolumens	50
4.1.8.	Ergebnis V8: Blindprobe	51
4.1.9.	Ergebnis V9: Herkunft transparenter, körniger Partikel	53
4.1.10.	Ergebnis V10: IR- oder Raman-Mikrospektroskopie	54
4.1.11.	Ergebnis V11: Filterauswahl für die FTIR-Mikrospektroskopie	55
4.1.12.	Ergebnis V12: IR-Imaging	57
4.1.13.	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	59
4.2.	Methodenanleitung	60
4.2.1.	Apparaturen und Materialien	60
4.2.2.	Probenahme	62
4.2.3.	Nasssieben	62

4.2.4. Trocknen der Probe	62
4.2.5. „Wet Peroxide Oxidation“ (WPO)	63
4.2.6. Nasssieben	63
4.2.7. Dichtentrennung	64
4.2.8. Filtration	64
4.2.9. Optische Analyse mittels Mikroskop	65
5. Diskussion und Ausblick	67
5.1. Allgemeine Diskussion der Ergebnisse	67
5.2. Kritische Betrachtung der Methodik	69
5.3. Schlussfolgerung und Ausblick	75
Literaturverzeichnis	77
Anhang	87
A. Ergänzende Angaben zur Analytik	88
A.1. Ansatz von Lösungen	88
A.1.1. Ansatz Fe(II)-Lösung	88
A.1.2. Ansatz ZnCl ₂ -Lösung	88
A.1.3. Ansatz NaCl-Lösung	88
A.2. Datenblatt Calciumfluorid-Träger	89
B. Versuchsprotokolle	92
B.1. Versuch V1 - Reihenfolge methodisches Vorgehen	92
B.2. Versuch V2 - Organikbehandlung nach Masura et al. (2015)	95
B.3. Versuch V3 - Organikbehandlung verändert nach Masura et al. (2015)	100
B.4. Versuch V4 - Organikbehandlung und Dichtentrennung nach Masura et al. (2015)	105
B.5. Versuch V5 - Test verschiedener Varianten der Organikbehandlung	110
B.6. Versuch V6 - Test Zugabemenge von H ₂ O ₂ bei WPO	119
B.7. Versuch V7 - Reduzierung des Probevolumens	130
B.8. Versuch V8 - Blindprobe	138
B.9. Versuch V9 - Herkunft körnige, transparente Partikel	145
B.10. Versuch V10 - IR- oder Raman-Mikrospektroskopie	148
B.11. Versuch V11 - Filterauswahl für die IR-Mikrospektroskopie	152
B.12. Versuch V12 - IR-Imaging	155
C. Skizzen Filterhalter für IR-Mikrospektroskopie und optische Mikroskopie	159

Abbildungsverzeichnis

2.1. Klassifizierung von Plastikpartikeln nach ihrer Größe	6
2.2. Quellen und Pfade von Mikroplastikpartikeln in die aquatische Umwelt	10
2.3. Manta trawl als Probenahmegerät für Wasserproben	13
2.4. Glastrichter als Dichttrennapparatur	19
3.1. Aufbau Kläranlage Rastatt	27
3.2. Probenahmeimer für Mischwasserproben	28
3.3. Siebturm aus Edelstahl-Analysesieben	29
3.4. Aufbau Dichttrennapparatur	31
3.5. Filtriergerät	32
4.1. Versuch V1 - Dichttrennung	41
4.2. Versuch V2 - Dichttrennung	42
4.3. Versuch V2 - Filter nach Vakuumfiltration	43
4.4. Versuch V3 - Dichttrennung und Filter nach Vakuumfiltration	44
4.5. Versuch V4 - Dichttrennung und Filter nach Vakuumfiltration	46
4.6. Versuch V5.1 - Rötlich-brauner Niederschlag bei Dichttrennung	46
4.7. Versuch V5 - Dichttrennung und Filter nach Vakuumfiltration der Teilversuche V5.1-V5.3	48
4.8. Versuch V6 - Filter nach Vakuumfiltration der Teilversuche V6.1-V6.3 und Wasch- zwischen schritt V6.2	49
4.9. Versuch V6 - Mikroskopie des Teilversuchs V6.2	50
4.10. Versuch V7 - Filter nach Vakuumfiltration	51
4.11. Versuch V7 - Mikroskopie	52
4.12. Versuch V8 - Filter nach Vakuumfiltration	52
4.13. Versuch V8 - Mikroskopie	53
4.14. Versuch V9 - Mikroskopie	54
4.15. Versuch V10 - ATR-IR-Spektren ausgewählter Kunststoffsorten	55
4.16. Versuch V11 - ATR-IR-Spektren ausgewählter Filter	56
4.17. Versuch V12 - ATR-IR-Spektrenvergleich	57
4.18. Versuch V12 - Chemical Imaging ($1479-1426\text{ cm}^{-1}$)	58
4.19. Fließdiagramm der Methode zur Aufbereitung von Mischwasserproben	61

B.1. Anhang Versuch V1 - Dichtentrennung	94
B.2. Anhang Versuch V2 - Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	99
B.3. Anhang Versuch V3 - WPO, Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	104
B.4. Anhang Versuch V4 - Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	109
B.5. Anhang Versuch V5.1 - Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	116
B.6. Anhang Versuch V5.2 - Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	117
B.7. Anhang Versuch V5.3 - WPO, Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	118
B.8. Anhang Versuch V6 - Filter nach Vakuumfiltration der Teilversuche V6.1-V6.3	124
B.9. Anhang Versuch V6.1 - Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	126
B.10. Anhang Versuch V6.2 - Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	127
B.11. Anhang Versuch V6.3 - Waschzwischen schritt, Dichtentrennung und Filter nach Vakuumfiltration	128
B.12. Anhang Versuch V6 - Mikroskopie des Teilversuchs V6.2	129
B.13. Anhang Versuch V7 - WPO und Filter nach Vakuumfiltration	136
B.14. Anhang Versuch V7 - Mikroskopie	137
B.15. Anhang Versuch V8 - Filter nach Vakuumfiltration	143
B.16. Anhang Versuch V8 - Mikroskopie	144
B.17. Anhang Versuch V9 - Mikroskopie: Körnige, transparente Partikel	147
B.18. Anhang Versuch V9 - Mikroskopie: Rötliche Partikel	147
B.19. Anhang Versuch V10 - ATR-IR-Spektren Polymere	150
B.20. Anhang Versuch V10 - ATR-IR-Spektrum Cellulose	151
B.21. Anhang Versuch V11 - ATR-IR-Spektren Filter	154
B.22. Anhang Versuch V12 - Chemical Imaging ($2946-2830\text{ cm}^{-1}$)	158
C.1. Anhang Filterhalter für Identifizierung und Quantifizierung	159

Tabellenverzeichnis

2.2. Häufigste Plastiksorten und ihre spezifische Dichte	17
3.1. Probandaten	28
3.2. Allgemeiner Versuchsaufbau	34
3.3. Proben zur Vergleichsmessung von IR- und Ramanspektren	38
3.4. Auflistung der untersuchten Filtertypen und ihre Preise	39
B.1. Anhang Versuch V2 - Erhobene Daten	97
B.2. Anhang Versuch V3 - Erhobene Daten	102
B.3. Anhang Versuch V4 - Erhobene Daten	107
B.4. Anhang Versuch V5 - Erhobene Daten	114
B.5. Anhang Versuch V6 - Erhobene Daten	122
B.6. Anhang Versuch V6.2: Auswertung Mikroskopie - Fasern	124
B.7. Anhang Versuch V6.2: Auswertung Mikroskopie - Partikel	125
B.8. Anhang Versuch V7 - Erhobene Daten	133
B.9. Anhang Versuch V7: Auswertung Mikroskopie - Fasern	135
B.10. Anhang Versuch V7: Auswertung Mikroskopie - Partikel	135
B.11. Anhang Versuch V8 - Erhobene Daten	141
B.12. Anhang Versuch V8: Auswertung Mikroskopie - Fasern	143
B.13. Anhang Versuch V8: Auswertung Mikroskopie - Partikel	143
B.14. Anhang Versuch V9 - Erhobene Daten	146
B.15. Anhang Versuch V9: Auswertung Mikroskopie - Körnige, transparente Partikel .	146

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Abk.	Abkürzung
AOP	'Advanced Oxidation Process'
CaF ₂	Calciumfluorid
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf (engl.: chemical oxygen demand (COD))
CSO	Mischwasserentlastungsanlagen (engl.: combined sewer overflow)
dest.	destilliertes (Wasser)
EU MSFD	Europäische Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (engl.: European Marine Strategy Framework Directive)
FPA micro-FTIR	'focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging'
FTIR	Fourier-transform infrared (spectroscopy)
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HCl	Salzsäure
HDPE	'high density Polyethylene'
HNO ₃	Salpetersäure
IR	Infrarot
L-MPP	große Mikroplastikpartikel (engl.: 'large microplastic particles'; 1-5 mm)
LDPE	'low density Polyethylene'
MPSS	'Munich Plastic Sediment Separator'
NaCl	Natriumchlorid
NaI	Natriumiodid

NaOH	Natriumhydroxid
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PE	Polyethylene
PES	Polyester
PET	Polyethylenterephthalate
PLA	Polymilchsäuren
POM	Polyoxymethylene
PP	Polypropylene
PS	Polystyrole
PUR	Polyurethane
PVC	Polyvinylchloride
Pyr-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
ρ	Dichte [g cm ⁻³]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RM	Raman-Mikrospektroskopie
S-MPP	kleine Mikroplastikpartikel (engl.: 'small microplastic particles'; 1-1000 μm)
SPT	Natriumpolywolframat (engl.: sodium polytungstate)
Tab.	Tabelle
VE	demineralisiertes/deionisiertes/vollentsalztes (Wasser)
WGK	deutsche Wassergefährungsklasse
WPO	Nassoxidation mit Wasserstoffperoxid (engl.: 'wet peroxide oxidation')
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Zusammenfassung

Die Masterarbeit „Methodenentwicklung zur Analyse und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln in Mischwasserproben“ beschäftigt sich mit der Aufgabenstellung eine Methode zu entwickeln, Mikroplastikpartikel (1 µm bis 5 mm) von einer Mischwasserprobe zu separieren und anschließend zu identifizieren und quantifizieren. Dazu wurden in einem iterativen Prozess mittels einer Versuchsreihe verschiedene Verfahren aus bereits veröffentlichten Studien auf ihre Anwendbarkeit auf eine Mischwassermatrix untersucht. Aufgrund der langen Trockenwetterperiode im Sommer 2015 wurden die Versuche größtenteils an reinen Schmutzwasserproben durchgeführt.

Das Ergebnis der Versuche ist eine Methode zur Probenaufbereitung, welche insgesamt aus sechs Teilschritten besteht: (1.) Probenahme einer 1 L Mischwasserprobe, (2.) Nasssieben mit einem 63 µm Analysesieb unter Laborbedingungen und anschließendem Trocknen bei 60 °C, (3.) 24 h Organikbehandlung mittels „Wet Peroxide Oxidation“ (WPO) mit einer Fe(II)-Lösung als Katalysator, (4.) Waschwischenschritt, (5.) Dichtentrennung mit einer ZnCl₂-Lösung (Dichte = 1,6-1,7 g cm⁻³) und (6.) Filtration der Mikroplastikpartikel auf einen Polycarbonatfilter. Aufgrund der Wahl der Maschenweite liegt die untere Nachweisgrenze des Verfahrens bei 63 µm.

Darüber hinaus wurden drei in der Literatur häufig verwendete Identifizierungsmethoden auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Die optische Untersuchung durch ein Lichtmikroskop ermöglichte eine erste Betrachtung von „potentiellen“ Mikroplastikpartikeln auf einer Filteroberfläche. Das Ergebnis zeigte, dass insbesondere Fasern eine wichtige Rolle in Abwässern spielen. Eine eindeutige Charakterisierung der Kunststoffsorten war damit nicht möglich. Aus diesem Grund wurden zusätzlich die Raman- (RM) und die Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Mikrospektroskopie als mögliche Verfahren näher betrachtet. Die Untersuchung der RM-Mikrospektroskopie zeigte, dass bereits kleinste Mengen an organischem Material auf der Filter- oder Partikeloberfläche zur Fluoreszenz führt und die Methode somit für Mischwasserproben nicht geeignet ist. Die FTIR-Mikrospektroskopie hingegen zeigte großes Potential im Bereich der Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln. Mit dem „chemical imaging“ konnten nicht nur ein einziger Partikel, sondern eine Filterfläche von 170x170 µm in einer Messung erfasst und anschließend ausgewertet werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass einer der nächsten Schritte die Vereinheitlichung der Probenahme, ihrer Aufbereitung und der Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln sein muss, um eine Vergleichbarkeit der einzelnen Studien zu gewährleisten.

Abstract

This master thesis deals with the development of a method for separation, identification and quantification of microplastic particles (1 μm to 5 mm) in combined wastewater samples. In an experimental series already existing treatments were tested for their applicability on combined wastewater matrices by using an iterative process. Due to a long dry weather period in summer 2015 pure effluent samples were mostly used for the tests.

As a result of the experiments a method for sample preparation was developed consisting of six sub-steps: (1.) sampling of 1 L combined wastewater, (2.) wet sieving of the sample through a 63 μm stainless steel mesh sieve and drying of the solids at 60 $^{\circ}\text{C}$, (3.) „wet peroxide oxidation“ (WPO) with Fe(II) solution as a catalyst, (4.) intermediate washing step, (5.) density separation by using a ZnCl_2 solution (density = 1,6-1,7 g cm^{-3}) and (6.) filtration of the microplastic particles on a polycarbonate filter. Due to the used mesh size the lower detection limit of the method is 63 μm .

Furthermore, three identification methods described in literature were tested on their applicability. The optical assessment via microscope allowed for a first identification of potential microplastic particles and synthetic fibers in combined wastewater samples, however, a precise characterization was not possible. The trial with micro-Raman spectroscopy as an identification method displayed high fluorescence during the measurements caused by small amounts of natural organic material on the filter or particle surface. For this reason, micro-Raman was unsuitable for analyzing combined wastewater samples. In contrast, the Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy showed great potential for the identification and quantification of microplastic particles. Especially the FPA-based micro-FTIR imaging could characterize individual particles on a filter or a filter surface of 170x170 μm in a single run.

In summary it can be concluded that there is urgent need for a standardized method to identify and quantify microplastic particles in various types of samples and to allow for better comparability between studies. This is also confirmed by scientific literature.

1. Einleitung

1.1. Motivation

Seit der Einführung von synthetisch erzeugten, organischen Polymeren in die Wirtschaft ist die Plastikproduktion exponentiell von anfänglich 0,5 Millionen Tonnen in den 1950ern auf über 299 Millionen Tonnen im Jahr 2013 gestiegen (Rochman, 2015; PlasticsEurope, 2015). Heutzutage sind Plastikprodukte aus unserem täglichen Leben kaum noch wegzudenken. Aufgrund ihrer positiven Eigenschaften (z.B. geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit, Langlebigkeit, günstiger Werkstoff) finden sie in zahlreichen Industriezweigen Verwendung (z.B. Verpackungsindustrie, Kosmetika) (Andrady, 2011; van Cauwenberghe et al., 2015a). Ein Teil des dabei jährlich entstehenden Plastikmülls (12,7 Millionen Tonnen in 2010) endet in der marinen Umwelt (van Cauwenberghe et al., 2015a).

Die Bedeutung von Mikroplastikpartikeln (Kunststoffpartikel <5 mm) in aquatischen Ökosystemen spielt zunehmend eine wichtige Rolle, sowohl in der Wissenschaft, als auch in der Gesellschaft. Die Partikel wurden bereits in Fließgewässern (z.B. Lechner et al., 2014), Süßwasserseen (z.B. Free et al., 2014), Küstensedimenten (z.B. Claessens et al., 2011), Ozeanen (z.B. Thompson et al., 2004) und in der Tiefsee (z.B. van Cauwenberghe et al., 2013) nachgewiesen. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass Mikroplastikpartikel für marine Organismen, wie z.B. *Mytilus edulis* (Gemeine Miesmuschel) oder *Arenicola marina* (Wattwurm), bioverfügbar sind und somit auch in die menschliche Nahrungskette Eingang finden (Browne et al., 2008; van Cauwenberghe et al., 2015b; van Cauwenberghe und Janssen, 2014). In den letzten Jahren ist in diesem Zusammenhang der Einfluss von toxischen Chemikalien (z.B. Persistente organische Schadstoffe (POPs) oder persistente, bioakkumulative und toxische Stoffe (PBTs)) als Kontaminanten an Plastikpartikeln auf die Organismen untersucht worden (Engler, 2012; Rochman, 2015; Teuten et al., 2009; Thompson, 2015).

Insbesondere die Erforschung potentieller Quellen von Mikroplastikpartikeln ist in den letzten Jahren mehr und mehr in den Fokus der Untersuchungen gerückt. Mischwasserüberläufe stehen unter Verdacht, bei der Kontamination von Oberflächengewässern eine bedeutende Rolle zu spielen (Eriksen et al., 2013; Leslie et al., 2013; Verschoor et al., 2014)). Grund der Annahme sind mögliche Quellen, wie diverse Kosmetika (BUND, 2015) und Synthetikfasern aus Waschmaschinenabflüssen (Browne et al., 2011) im Schmutzwasserabfluss oder Brems- und Reifenabriebe aus dem Regenwasserabfluss (Verschoor et al., 2014).

Ein großes Problem im Bereich der Analyse von Mikroplastikpartikeln in der Umwelt liegt darin, dass es bis dato keine einheitlichen Definitionen oder Methoden zur Probenaufbereitung, Partikelidentifizierung und -quantifizierung gibt (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Aus diesem Grund besteht auch weiterhin Forschungsbedarf im Bereich der Methodenentwicklung und der Herkunftsbestimmung von Mikroplastikpartikeln.

1.2. Ziel und Rahmen der Untersuchung

Aus dem beschriebenen Problemfeld ergeben sich die folgenden Fragestellungen für die Masterarbeit:

- Wie lassen sich Mikroplastikpartikel in Mischwasserproben quantitativ nachweisen?
- Wie hoch sind die Mikroplastikgehalte in Mischabwässern?
- Welche Plastikpartikelarten sind in Mischwasserproben vorzufinden?

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung einer Methode zur Analyse und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln in Mischwasserproben (vgl. Kapitel 4.2).

In einem ersten Schritt wird eine Literaturlauswertung zum Stand der Forschung erfolgen und erarbeitet werden, welche bereits vorhandenen Verfahren auf eine Mischwassermatrix anwendbar sein könnten (vgl. Kapitel 2). Diese werden in verschiedenen Versuchen an Realproben überprüft und weiterentwickelt (vgl. Kapitel 3 und 4). Für die Separierung der Partikel von der Probe müssen sowohl mineralische als auch organische Störstoffe eliminiert werden. Nach der erfolgreichen Trennung der Mikroartikel werden diese zunächst optisch untersucht und anschließend mithilfe geeigneter Identifizierungsmethoden, wie bsp. FTIR- oder Raman-Mikrospektroskopie, eindeutig bestimmt.

2. Stand der Forschung

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick zum aktuellen Stand der Forschung im Bereich „Mikroplastik“. Zunächst erfolgt eine kurze Definition des Begriffs „Mikroplastikpartikel“ (vgl. Kapitel 2.1), sowie eine Beschreibung ihres Vorkommens (vgl. Kapitel 2.2). Des Weiteren werden potentielle Quellen und Pfade von Mikroplastikeinträgen in die Umwelt vorgestellt (vgl. Kapitel 2.3). Anschließend wird der Schwerpunkt auf die Forschung in dem Gebiet der Separation von Mikroplastikpartikeln aus Realproben und mögliche Identifizierungs- und Quantifizierungsmethoden gelegt (vgl. Kapitel 2.4).

2.1. Mikroplastik

Unter Kunststoffen versteht man „hoch molekulare organische Verbindungen [sog. Polymere], die entweder durch Abwandeln hochmolekularer Naturstoffe oder durch chemische Aneinanderlagerungen niedermolekularer Grundbausteine, sog. Monomere, durch verschiedenartige chemische Reaktionen entstehen“ (Eyerer und Wolf, 2012). Aufgrund ihrer Eigenschaften, wie Formbarkeit, Härte, Elastizität, Temperaturbeständigkeit und chemischer Beständigkeit werden Kunststoffe in zahlreichen Bereichen eingesetzt (Schröder, 2014). Um die für ein Produkt gewünschten Eigenschaften und Funktionen zu erhalten, werden den Materialien zusätzliche Chemikalien, Füllstoffe oder Additive, wie beispielsweise Weichmacher oder Flammschutzmittel, beigemischt (Essel et al., 2015). Zu den am weitesten verbreiteten Kunststoffsorten zählen Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Polyamide (PA), Polystyrole (PS), Polyvinylchloride (PVC) und Polyethylentheraphtalate (PET) (PlasticsEurope, 2015). Neben diesen gibt es eine große Anzahl weiterer Kunststoffe. Auch synthetische Stoffe wie die Kunststoffharze (Polykondensate) und Polymerisate werden zu dem Überbegriff der Kunststoffe gezählt (Hagspiel, 2014). Die immer weiter steigende Kunststoffproduktion führt zu immer größeren Kunststoffabfällen, die ihren Weg in die Ozeane finden und durch physikalische, chemische und biologische Prozesse zu kleinen Partikeln zerkleinert werden (Essel et al., 2015). Häufig wird in der Literatur der Begriff Plastik gleichbedeutend mit dem Begriff Kunststoff verwendet. Die Erforschung von Mikroplastikpartikeln in der Umwelt ist ein relativ neues Forschungsfeld. Ersten Befunden zu Plastikmüll in Ozeanen in den frühen 1980er Jahren durch z.B. Carpenter et al. (1972) wurde wenig Beachtung geschenkt.

2.1.1. Größeneinteilung Mikroplastik

Der Begriff „Mikroplastik“ (engl. microplastic) wurde 2004 das erste Mal von Thompson et al. (2004) in Zusammenhang mit kleinen Plastikpartikeln ($\sim 50 \mu\text{m}$) verwendet. 2009 schlug Arthur et al. (2009) vor, alle Partikel $< 5 \text{ mm}$ als Mikroplastik zu bezeichnen. Bis heute gibt es keine einheitliche Definition und Verwendung des Begriffs. Einige Autoren definieren die Obergrenze bei $< 5 \text{ mm}$ (z.B. Cole et al., 2014; Eerkes-Medrano et al., 2015; Free et al., 2014; Löder et al., 2015; Yonkos et al., 2014), andere wiederum setzen die Grenze der Partikel bei $< 1 \text{ mm}$ (z.B. Browne et al., 2011; Nuelle et al., 2014; van Cauwenberghe et al., 2013). Obwohl die Verwendung des Wertes $< 5 \text{ mm}$ häufiger verwendet wird, ist der Wert von 1 mm intuitiver („mikro“ verweist auf den Mikrometerbereich) (Claessens et al., 2013; van Cauwenberghe et al., 2013).

Die uneinheitliche Verwendung des Begriffs „Mikroplastik“ führt dazu, dass Ergebnisse einzelner Studien nicht mit einander vergleichbar sind. Aus diesem Grund wird im Rahmen der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (EU MSFD) von der Europäischen Arbeitsgruppe zu marinem Müll (Technical subgroup on Marine Litter) eine neue verständlichere Klassifizierung vorgeschlagen (vgl. Abbildung 2.1) (JRC, 2013). Sie unterscheiden dabei zwischen kleinen (S-MPP: $< 1 \text{ mm}$ (= small microplastic particles)) und großen Mikroplastikpartikeln (L-MPP: $1\text{-}5 \text{ mm}$ (= large microplastic particles)). Die Unterteilung von S-MPPs und L-MPPs findet teilweise schon Verwendung in einzelnen Studien (z.B. Dris et al., 2015a; Vianello et al., 2013). Häufiger wird jedoch eine Unterteilung der Größe in $< 0,5 \text{ mm}$ und $0,5\text{-}5 \text{ mm}$ vorgenommen (z.B. Löder et al., 2015). Diese Grenze ist in Zusammenhang mit der Methodik zur Identifizierung zu sehen. Studien, welche diese Grenze wählen, identifizieren Partikel $> 500 \mu\text{m}$ häufig nur mittels eines Mikroskops und verzichten auf weitere Analysen (vgl. Kapitel 2.4.6).

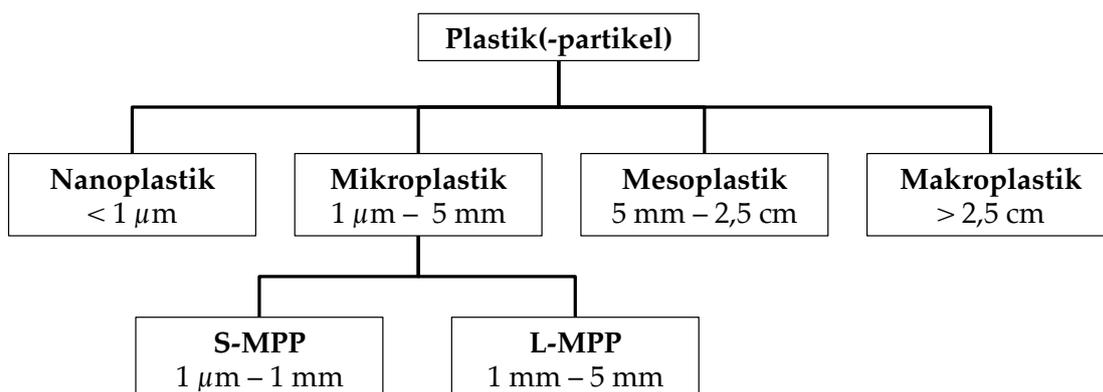


Abb. 2.1.: Von der Europäischen Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (JRC (2013)) vorgeschlagene Klassifizierung von Plastikpartikeln nach ihrer Größe (verändert nach van Cauwenberghe et al. (2015a))

Wie bereits dargestellt, beschäftigen sich viele Autoren mit der Frage der Obergrenze. Wenig

ge Studien weisen jedoch auf die Problematik der Untergrenze hin, welche in direktem Zusammenhang mit der gewählten Methode zur Probenahme und der Probenaufbereitung steht. Bisher wurde keine Minimumgröße für Nachweisversuche von Mikroplastikpartikeln festgelegt, was ebenfalls ein großes Problem für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse darstellt (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Thompson, 2015; Zampoukas et al., 2010). Nach der Definition von JRC (2013) liegt die Untergrenze von Mikroplastikpartikeln bei 1 µm und alle Partikel <1 µm sind als Nanoplastikpartikel zu bezeichnen.

2.1.2. Konzentrationseinheiten für Mikroplastikpartikel

Wie schon bei der Größeneinteilung der Mikroplastikpartikel gibt es keine einheitliche Verwendung der Einheit bei der Darstellung der Ergebnisse. Die zwei meist verwendeten Einheiten sind „Partikel pro Fläche“ (z.B. Partikel/m²) für Sedimentproben und „Partikel pro Volumen“ (z.B. Partikel/m³) für Wasserproben (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Neben diesen beiden Einheiten tauchen noch zahlreiche weitere Konzentrationseinheiten auf. Yonkos et al. (2014) verwenden beispielsweise „Gramm pro Quadratkilometer“ (g/km²) und Hidalgo-Ruz et al. (2012) dokumentieren in ihrem Review weitere Einheiten wie „Partikel pro Meter Strandlinie“ (Partikel/m), „Partikel pro Kilogramm Sediment“ (Partikel/kg Sediment) und „Gramm pro Gramm Sediment“ (g/g Sediment). Die verwendete Einheit ist abhängig von der Ausgangsprobe (Sediment- oder Wasserprobe), sowie von den erhobenen Parametern bei der Probenaufbereitung.

Eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist aufgrund dieser Heterogenität der erhobenen Daten und den unterschiedlich gewählten Einheiten ebenfalls nicht ohne Weiteres möglich.

2.2. Vorkommen von Mikroplastikpartikeln in der Umwelt

Zahlreiche Studien belegten bereits das Vorkommen von Mikroplastikpartikeln in aquatischen Ökosystemen, wie beispielsweise in Fließgewässern, Süßwasserseen, Küstensedimenten, Ozeanen und in der Tiefsee (Lechner et al., 2014; Free et al., 2014; Claessens et al., 2011; Thompson et al., 2004; van Cauwenberghe et al., 2013). Auch gibt es einige Studien, die den Nachweis erbracht haben, dass sich Plastikpartikel bereits in Nahrungsmitteln aus dem Wasser befinden und somit den Weg in die menschliche Nahrungskette finden können (Browne et al., 2008; van Cauwenberghe et al., 2015b; van Cauwenberghe und Janssen, 2014; Yang et al., 2015). Obwohl bisher noch nicht quantitativ nachgewiesen, gibt es wenig Zweifel, dass neben Mikroplastikpartikeln auch Nanoplastikpartikel, beispielsweise durch Degradation von größeren Partikeln entstanden, in der Umwelt vorkommen (Andrady, 2011). Erste Studien untersuchen die Auswirkungen von Nanoplastikpartikeln auf Organismen (z.B. Besseling et al., 2014; Della Torre et al., 2014).

Die Zusammensetzung der einzelnen untersuchten Proben zeigt, dass der Großteil der ge-

fundenen Plastikpartikel Polyethylene (PE) und Polypropylene (PP) darstellen (z.B. Andrady, 2011; Gasperi et al., 2014; Vianello et al., 2013). Diese Erkenntnis ist nicht weiter verwunderlich, da diese beiden Kunststoffsorten mit insgesamt 48,5 % (davon 29,6 % PE und 18,9 % PP) im Alltag am meisten verwendet werden (PlasticsEurope, 2015). Weitere bisher identifizierte Mikroplastikpartikel in der Umwelt bestehen aus Polyethylen-Terephthalaten (PET), Polystyrolen (PS), Polyurethanen (PUR), Polyvinylchloriden (PVC) und anderen weniger gebräuchlichen Kunststoffsorten wie Polyamiden (PA), Polycarbonaten (PC), Polyestern (PEST), Polyoxymethylen (POM), Styrol-Acrylnitrilen (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrolen (ABS), Polyvinylacetaten (EVA), Polyvinylalkoholen (PVAL), Polymilchsäure (PLA) und Polyacrylnitrilen (PAN) (Gasperi et al., 2014; Nuelle et al., 2014; Mintening et al., 2014; Vianello et al., 2013).

2.3. Quellen und Pfade von Mikroplastikpartikeleinträgen

Die Betrachtung von Mikroplastikpartikeln wirft insbesondere die Frage auf, was die Hauptquellen für diese Partikel darstellen. Yonkos et al. (2014) stellen für alle bisher veröffentlichten Studien über US amerikanische Gewässer und anderswo eine positive Korrelation zwischen der Quantität von Mikroplastik und der Nähe zu dicht besiedelten oder industriellen Gebieten fest. Dieser Zusammenhang ist in Anbetracht des anthropogenen Ursprungs des Plastiks nicht verwunderlich (Yonkos et al., 2014).

Allgemein wird zwischen **primären** und **sekundären Mikroplastikpartikeln** unterschieden (Hidalgo-Ruz et al., 2012).

Primäre Partikel (von van Cauwenberghe et al. (2015a) auch als „microplastics by design“ bezeichnet) werden bereits in mikroskopisch kleiner Größe hergestellt und finden in vielen Bereichen, wie in Körperpflegeprodukten (Hautpeelings), Kosmetikprodukten oder in Wasch- und Reinigungsmitteln („Sandblasen“) Anwendung (Dris et al., 2015a; Eriksen et al., 2013; Mintening et al., 2014). Gouin et al. (2011) gehen davon aus, dass der Pro-Kopf-Konsum von Mikroplastik aus Körperpflegeprodukten in den USA durchschnittlich bei 2,4 mg pro Person pro Tag liegt. Demzufolge emittiert die US-Bevölkerung 263 t Mikroplastik pro Jahr (Gouin et al., 2011). Insbesondere im Bereich der Körperpflege hat das deutlich günstigere Mikroplastik natürliche Produkte ersetzt. So wurden früher natürliche Peelingmaterialien wie beispielsweise Bimsstein, Haferflocken oder Aprikosenkernspreu verwendet (Fendall und Sewell, 2009). Diese Materialien sind heutzutage kaum noch in Peelingprodukten zu finden.

Sekundäres Mikroplastik entsteht durch die Degradation von größeren Plastikpartikeln durch UV-Strahlung und andere physikalische und chemische Prozesse (Mintening et al., 2014; Cole et al., 2011). Auch Fasern von synthetischer Kleidung werden beim Waschen in die Umwelt abgegeben und zählen zu den sekundären Partikeln (Dris et al., 2015a; Habib et al., 1998). Bei

jedem Waschgang werden so über 1900 Fasern ins Abwasser abgegeben (Browne et al., 2011).

Verschoor et al. (2014) schätzen in ihrer Studie die Mengen primärer und sekundärer Mikroplastikpartikel in Deutschland auf einen Zeitraum von einem Jahr betrachtet (vgl. Tab. 2.1). Ihre Schätzungen beruhen auf einer vorangegangenen Literaturrecherche und Auswertung von bereits veröffentlichten Daten. Verschoor et al. (2014) kommen zu dem Ergebnis, dass „Mikroplastikpartikel aus Kunststoff in kosmetischen Produkten [...] eine wichtige, aber in der Gesamtbeurteilung der Umweltbelastung mit Kunststoffabfällen eher untergeordnete Rolle [spielen]“.

Tab. 2.1.: Tabellarische Darstellung der Quellen von primären und sekundären Mikroplastikpartikeln in Deutschland (aus Verschoor et al., 2014)

Quellen von Mikroplastikpartikeln in D		Quantifizierung der Quellen [Tonnen Mikroplastik pro Jahr]
Primäre Mikroplastikpartikel	Kosmetische Produkte	500
	Wasch-, Reinigungs- und Pflegemittel im Gewerbe und der Industrie	<100
	Strahlmittel zum Entgraten von Oberflächen	<100
	Mikronisierte Kunststoffwachse in technischen Anwendungen	100.000
Sekundäre Mikroplastikpartikel	Fragmentierung von Kunststoffabfällen	unbekannt
	Synthetische Chemiefasern aus Kleidungsstücken und sonstigen Textilien	80 bis 400
	Verlust von Pellets in der Herstellung und Weiterverarbeitung von Kunststoffen	21.000 bis 210.000
	Reifenabrieb	60.000 bis 111.000

Im Folgenden soll der Eintragspfad in die aquatische Umwelt beleuchtet werden. Eriksen et al. (2013) beschreiben wie Yonkos et al. (2014) den Zusammenhang zwischen Mikroplastikvorkommen und der urbanen Bevölkerungsdichte. Verschoor et al. (2014) definieren dabei insgesamt fünf Hauptquellen der Emission von Mikroplastikpartikeln in unsere Umwelt: (1) über direkte Abgabe in Oberflächengewässer, (2) über atmosphärische Deposition, (3) über Regen- und Mischwasserentlastungen, (4) über den Kläranlagenabfluss und (5) über Austragung und Auswehung von landwirtschaftlichen und natürlichen Böden (vgl. Abb. 2.2).

Direkte Abgabe in Oberflächengewässer: Trotz teilweise guter Recyclingquoten (Plastics-Europe, 2015) kommt es zu einem direkten Eintrag von Plastikmüll (auch Mikroplastikpartikel) in die

aquatische Umwelt (Verschoor et al., 2014).

Atmosphärische Deposition: Dem Eintrag von Mikroplastikpartikeln durch atmosphärische Deposition wird derzeit in der Forschung nur wenig Beachtung geschenkt. Die bisher erste und einzige Studien zu dieser Thematik veröffentlichten Dris et al. (2015a), welche Messungen in Paris durchgeführt haben. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass der totale atmosphärische Niederschlag zwischen 29 bis 280 Partikeln pro Quadratmeter pro Tag liegt. Die große Bandbreite zeigt, dass in diesem Bereich noch weiterer Forschungsbedarf besteht.

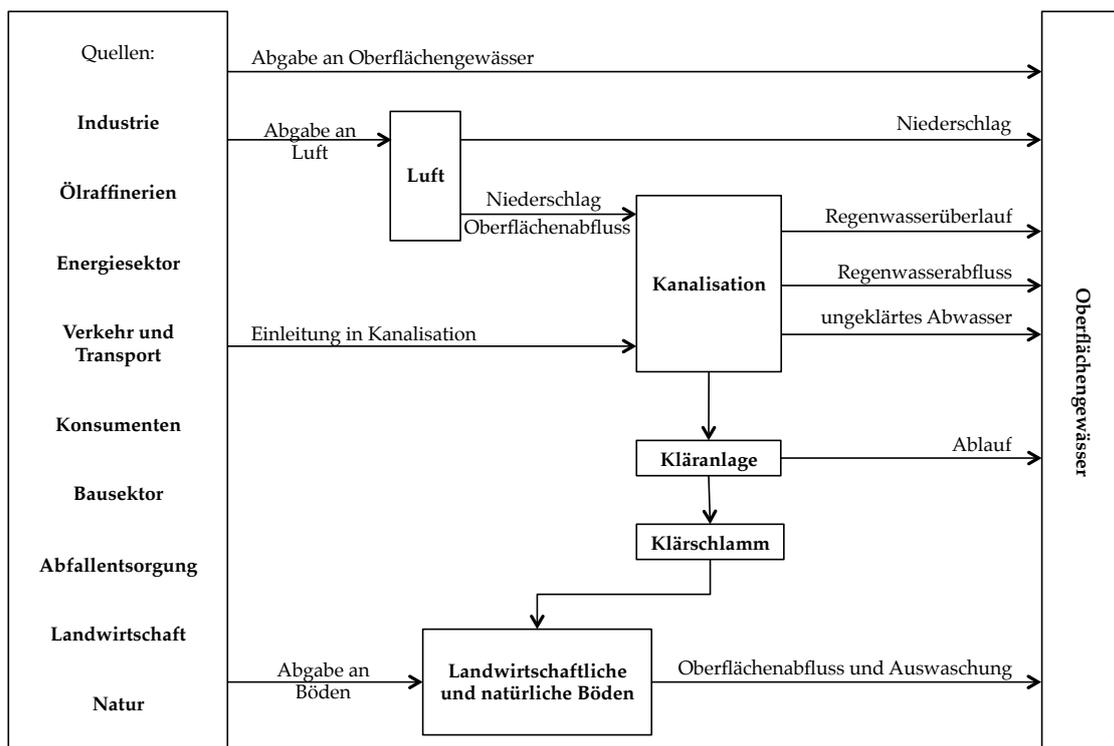


Abb. 2.2.: Systemdarstellung von potentiellen Quellen und Pfaden von Mikroplastikpartikeln in die aquatische Umwelt, verändert nach Verschoor et al. (2014)

Kläranlagenabfluss: Insbesondere primäre Partikel, als auch synthetische Fasern, gelangen über die Haushalte in das öffentliche Abwassersystem (Trenn- und Mischsysteme) und werden in der Regel über dieses zu Kläranlagen transportiert. Die kleinen Partikel werden bei der Abwasseraufbereitung allerdings nicht vollständig aus dem Abwasser entfernt und können über den Kläranlagenauslass in Fließgewässer gelangen. So werden im unbehandelten Abwasser zwischen 260-320 Plastikpartikel/L gezählt (fast ausschließlich Fasern im Millimeterbereich), wohingegen am Kläranlagenauslass noch 14-50 Partikel/L gemessen werden (davon keine Partikel in Größe >1 mm (Dris et al., 2015a). Diese Zahlen verdeutlichen, dass insbeson-

dere lange Fasern und größere Partikel fast vollständig (83-95 %) im Klärschlamm abgelagert werden, jedoch kleinere Partikel über diesen Weg in die Umwelt gelangen (Dris et al., 2015a). So wiesen bereits mehrere Studien nach, dass Kläranlagenabflüsse eine Punktquelle für Mikroplastikpartikel darstellen (Brandsma et al., 2013; Dris et al., 2015b; Magnusson und Norén, 2014; McCormick et al., 2014; Mintening et al., 2014; Leslie et al., 2013).

Landwirtschaftliche und natürliche Böden: Die gute Eliminationsquote von Mikroplastikpartikeln und -fasern in Kläranlagen führt dazu, dass insbesondere der Klärschlamm hohe Konzentrationen dieser Partikel aufweist (besonders lange Fasern). 25 % des anfallenden Klärschlammes werden jedoch in Deutschland in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt (Mintening et al., 2014). Durch Auswaschung und/oder Auswehungen des Bodens können auch so Mikroplastikpartikel und -fasern in die aquatische Umwelt gelangen. In der EU sind es sogar mehr als ein Drittel des Schlammes (Leslie et al., 2013). Des Weiteren können auch durch atmosphärische Deposition Mikropartikel auf landwirtschaftliche und natürliche Böden gelangen.

Regen- und Mischwasserentlastungen: Eine weitere mögliche Punktquelle stellt die Mischwasserentlastung dar. In Perioden von Starkregenereignissen oder Schneeschmelzen kann die Kapazität von Mischwassersystemen und ihren Kläranlagen überschritten werden. In solchen Fällen kann unbehandeltes Abwasser zusammen mit Regenwasser über sogenannte „Mischwasserentlastungsanlagen“ (CSO = combined sewer overflow) direkt in Oberflächengewässer, wie z.B. Seen oder Flüsse, gelangen (EPA, 1999; Leslie et al., 2013; Passerat et al., 2011). CSOs stellen im Bereich des Gewässerschutzes eine Hauptquelle für Wasserverschmutzungen dar (EPA, 1999) und stehen unter Verdacht neben „prioritären Schadstoffen“ (Gasperi et al., 2008) auch Quellen für Mikroplastikpartikel in die aquatische Umwelt zu sein (Eriksen et al., 2013; Leslie et al., 2013). Neben der Mischwasserentlastung in Mischwassersystemen kann es auch in Trennsystemen zu einem Eintrag von Mikropartikeln kommen. Insbesondere das unbehandelte Regenwasser, welches direkt in Oberflächengewässer eingeleitet wird, kann Kontaminationen durch abgeschwemmtes Material von z.B. Straßen enthalten (Verschoor et al., 2014).

2.4. Aufbereitungs- und Nachweismethoden für Mikroplastikpartikel

In den letzten Jahren haben sich einige Studien damit beschäftigt, welche Arbeitsschritte von der Probenahme bis hin zur Identifizierung und Quantifizierung sinnvoll und in welcher Reihenfolge sie durchzuführen sind (z.B. Baker et al., 2011; Masura et al., 2015). Ein Review von über 60 Studien von 2004 bis 2015 ergab, dass im Allgemeinen folgende 5 Schritte durchgeführt

werden, wobei die Reihenfolge der Schritte 3 und 4 je nach Probe und Verfahren getauscht werden kann:

1. Probenahme (Sediment- oder Wasserprobe)
2. Probenaufbereitung (z.B. Sieben und Trocknen)
3. Organikbehandlung (z.B. H₂O₂)
4. Trennverfahren für Mikroplastikpartikel von Sedimenten (z.B. Dichtentrennung)
5. Identifizierung (z.B. IR-Spektroskopie)

Masura et al. (2015) beispielsweise behandeln die Proben vor dem Trennverfahren, um Organikreste zu entfernen. Die Studie empfiehlt diese Vorgehensweise insbesondere für stark organikhaltige Proben. Imhof et al. (2012) hingegen führen erst eine Dichtentrennung durch und schalten eine Wasserstoffperoxidbehandlung nach. Da ihre Proben aus fast reinem Sediment bestehen, gehen sie demnach von einer relativ kleinen Menge an organischen Reststoffen aus, welche im Nachhinein behandelt werden müssen. Vorteil bei dieser Methode ist, dass nicht die gesamte Probe mit H₂O₂ behandelt werden muss, sondern nur noch ein kleiner Teil. Dies ermöglicht eine Minimierung der eingesetzten Chemikalien und des Zeitaufwandes.

Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitsschritte näher erläutert, der aktuelle Stand der Forschung dargestellt und die Vor- und Nachteile näher beleuchtet.

2.4.1. Probenkontamination

Probenkontamination durch Partikel und Fasern aus der Laborluft, der Kleidung, schlecht gereinigten Versuchsgläsern und vielem mehr ist ein großes Problem bei der Probenbehandlung (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Die große Anzahl an Kontaminationsquellen bei Probenahme, ihrer Aufbereitung und bei der Identifizierung und Quantifizierung kann unter Umständen zu einer Überschätzung der Ergebnisse führen. Insbesondere Synthetikfasern haben ein hohes Kontaminationspotential (Löder et al., 2015). Eines der Ziele bei der Untersuchung von Mikroplastikpartikeln sollte also die Vermeidung einer Kontamination durch äußere Quellen sein. In den Studien wurde die Kontamination durch zahlreiche Präventionsmaßnahmen, wie beispielsweise das ausschließliche Verwenden von Glasgefäßen, das Tragen von 100 % Baumwollkiteln und/oder das Abdecken der Proben durch Aluminiumfolie oder Uhrgläser während der Behandlung, deutlich reduziert (z.B. Dris et al., 2015a; van Cauwenberghe und Janssen, 2014).

2.4.2. Probenahme

Desforges et al. (2014) und Norén (2007) zeigen auf, dass die Probenahme eine entscheidende Rolle dabei spielt, wie viele Mikroplastikpartikel in der Probe gefunden werden. Bei der Art

der Proben kann grob zwischen Sediment- und Wasserproben unterschieden werden.

Bei den Sedimentproben handelt es sich vorwiegend um Küstensedimentproben (z.B. Browne et al., 2011). Da in der folgenden Arbeit Mischwasserproben betrachtet werden, wird hier nicht weiter auf die Vorgehensweise der Probenahme und der weiteren Behandlung bei Sedimentproben eingegangen (weiterführende Literatur: Baker et al. (2011); Browne et al. (2011); Hidalgo-Ruz et al. (2012); Nuelle et al. (2014); van Cauwenberghe et al. (2013)).

Die Probenahme von Wasserproben erfolgt größtenteils mithilfe von Netzen. Diese sind in der Regel 3-4,5 m lang und weisen eine Maschenweite von rund 300 μm auf (Löder et al., 2015). Zu diesen Netzen zählen sogenannte Neustonnetze (z.B. Manta trawls, vgl. Abb. 2.3), die fast ausschließlich für die Beprobung von Oberflächenwasser eingesetzt werden (Dris et al., 2015b; Song et al., 2014). Mithilfe dieser Methode können Mikroplastikpartikel $<300 \mu\text{m}$ nicht betrachtet werden, da nur ein geringer Anteil der kleineren Partikel im Netz an größeren Partikeln durch Zufall hängen bleiben. Dies kann zu einer Unterschätzung des Mikroplastikvorkommens in der Umwelt führen (Song et al., 2014). Das Filtern von großen Wassermengen ist jedoch insbesondere bei Proben mit geringem Mikroplastikanteil von Vorteil, da somit die Repräsentativität der Ergebnisse steigt (Löder et al., 2015; Mintening et al., 2014).

Eine andere Variante der Probenahme ist die Verwendung eines Edelstahlkerzenfilters. Mintening et al. (2014) verwenden diesen um Kläranlagen und ihre Abläufe zu beproben. Je nach Verschmutzungsgrad des Wassers können hier bis zu 1000 L über einen 10 μm feinen Filter gefiltert werden, was ebenfalls zu einer guten Repräsentativität führt (Mintening et al., 2014).

Für eine kleine benötigte Probemenge können Proben auch in Behältern genommen und erst unter Laborbedingungen weiter behandelt werden. Browne et al. (2011) verwenden beispielsweise eine 750 ml Glasflasche mit einer Metallkappe als Verschluss für eine Abwasserprobe. Diese Art von Beprobung ist nur sinnvoll bei Wasserproben, die einen hohen Anteil an organischen und anorganischen Feststoffen enthalten, da eine große Probemenge die weitere Behandlung behindern würde. Vorteil bei dieser Methode ist, dass nicht bereits durch die Art der Probenahme die Untergrenze der zu betrachtenden Mikroplastikpartikel festgelegt wird.



Abb. 2.3.: Manta trawl mit einer Maschenweite von rund 300 μm als Probenahmegerät für Wasserproben (Masura et al., 2015)

2.4.3. Probenaufbereitung

Nach der Probenahme von Wasserproben in einem Behälter müssen die Feststoffe von der Flüssigphase getrennt werden. Dies wird im Allgemeinen über die Arbeitsschritte Sieben und

Trocknen erreicht.

Sieben

Die Aufbereitung der Proben über Siebe ermöglicht die Unterteilung der gefundenen Partikel in verschiedene Größen. Dazu werden größtenteils Analysesiebe aus Edelstahl verwendet (Baker et al., 2011). Bisher unbehandelte Wasserproben werden hierbei über verschiedene Siebgrößen nassgesiebt und der Rückstand auf dem Sieb mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen (Baker et al., 2011; Desforgues et al., 2014). Die kleinste Siebgröße definiert dabei die Untergrenze der später auffindbaren Mikroplastikpartikel.

Trocknen

Nach dem Nasssieben der Probe werden die Feststoffe für 24 h getrocknet. Die Trockentemperatur spielt dabei eine wichtige Rolle. Proben werden in der Regel zwischen 60 und 90 °C getrocknet (Dekiff et al., 2014; Baker et al., 2011; Löder und Gerdts, 2015; Masura et al., 2015). Grund dafür sind einige Plastiksarten, wie beispielsweise Polystyrol, welche nicht hitzebeständig sind und ab Temperaturen von über 90 °C ihre Struktur ändern (Claessens et al., 2013).

2.4.4. Organikbehandlung

Insbesondere der Arbeitsschritt Organikbehandlung der Proben weist in den Studien große Unterschiede auf. Sowohl die Frage, an welcher Stelle der Probenaufbereitung die Behandlung durchgeführt werden sollte, als auch die Fragen, ob die Entfernung überhaupt notwendig ist und wenn ja, mithilfe welcher Chemikalien, ist umstritten. Nuelle et al. (2014) veröffentlichten 2014 eine Studie darüber, welche verschiedenen Methoden es zur Entfernung von Organik in Proben gibt und welche Auswirkungen diese auf das Plastik und damit das Ergebnis haben können. Die Autoren weisen darauf hin, dass die Behandlung der Proben zum Organikabbau nur an organikreichen Proben durchgeführt werden sollte.

Insgesamt gibt es 4 verschiedene, bisher praktizierte Vorgehensweisen:

- Behandlung mit H₂O₂
- „Wet Peroxide Oxidation“ (WPO) mit Eisen(II) als Katalysator
- Behandlung durch Säuren und Laugen
- Enzymatischer Abbau

Die folgenden Unterkapitel werden die einzelnen Verfahren näher erläutern. Die letzten beiden Punkte werden dabei nur kurz umrissen, da diese für die Arbeit keine weitere Relevanz haben.

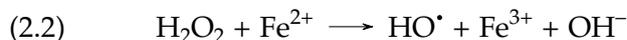
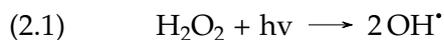
Behandlung mit H₂O₂

Die Behandlung von Proben mittels Wasserstoffperoxid (H₂O₂) ist eine häufig angewandte Methode für den Organikabbau. Verwendet werden zwischen 30 %-tigem (z.B. Löder und Gerdt, 2015) bis 35 %-tigem (z.B. Cole et al., 2014; Mintening et al., 2014) H₂O₂, wobei das H₂O₂ als Oxidationsmittel wirkt und im Optimalfall die Organik vollständig zersetzt. Die Zugabe von H₂O₂ erfolgt entweder vor (z.B. Löder et al., 2015) oder nach (z.B. Imhof et al., 2012) dem Trennverfahren. Auch die Reaktionszeit schwankt stark zwischen wenigen Stunden (z.B. Liebezeit und Dubaish, 2012) bis zu 2 Wochen (Song et al., 2014).

Nuelle et al. (2014) untersuchten die Resistenz einzelner Kunststoffsorten bei der Verwendung von H₂O₂. Dabei wurden offensichtliche, optische Veränderungen einzelner Partikel dokumentiert, wie beispielsweise eine Entfärbung bis hin zur vollständigen Transparenz oder Gasblasenbildung auf der Partikeloberfläche, welche auf eine chemische Reaktion zwischen H₂O₂ und den Polymeren hinweist. Betroffen sind vor allem Plastikarten wie PET, PUR und PA. PP und PE wiesen nur minimale Veränderungen auf. Ein weiterer Nachteil ist die sehr langsame und oft auch unvollständige Entfernung von Organikpartikeln (Wu und Englehardt, 2012; Nuelle et al., 2014).

„Wet Peroxide Oxidation“

Insbesondere organikreiche Proben können mittels der Verwendung von H₂O₂ ohne Hilfsmittel nicht vollständig behandelt werden. Aus diesem Grund entwickelten Baker et al. 2011 die „Wet Peroxide Oxidation“, kurz WPO. Dabei handelt es sich um die Entfernung von Organik durch 30 %-tige H₂O₂ mithilfe einer Fe(II)-Lösung als Katalysator. Das Fe(II) dient als vorübergehendes Reduktionsmittel und führt bei der Reaktion zu der schnelleren Ausbildung von HO[•]-Radikalen (Modrzejewska et al., 2007). Die folgenden Gleichungen zeigen die ablaufenden Reaktionen und die Auswirkung von Fe(II) auf den Prozess (Modrzejewska et al., 2007):



Das Verfahren wird in ähnlicher Form auch zur Behandlung von persistenten organischen Komponenten und dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) bei Abwässern eingesetzt. Dieser „Fenton process“ (H₂O₂/Fe²⁺) gehört zu den sogenannten „Advanced Oxidation Processes“ (AOPs) (Wu und Englehardt, 2012). Der von Baker et al. (2011) veröffentlichte Entwurf zum WPO wurde 2015 von Masura et al. (2015) in leicht abgewandelter Form publiziert. Bereits einige Studien, wie z.B. Free et al. (2014) oder Yonkos et al. (2014), gehen bei der Behandlung von teilweise auch sehr organikhaltigen Proben nach dieser Methode erfolgreich vor. Des Wei-

teren soll der Prozess keine negativen Auswirkungen auf Plastikpartikel aufweisen (Free et al., 2014).

Behandlung durch Säuren und Basen

Zu Beginn der Forschung wurden häufiger Säuren und Basen zum Abbau von Organik in den Proben eingesetzt. Zu den dabei verwendeten Säuren gehören Salzsäure (HCl) (z.B. Cole et al., 2014) oder Salpetersäure (HNO₃) (z.B. Claessens et al., 2013). Insbesondere bei der Betrachtung von Mikroplastikpartikeln in Organismen kommt HNO₃ aufgrund der guten Organikentfernung zum Einsatz (van Cauwenberghe und Janssen, 2014). Mintening et al. (2014) behandeln Klärschlammproben mit der Base Natriumhydroxid (NaOH). Insbesondere NaOH und HCl weisen eine schlechtere Organikbehandlung auf als 30 %-tiges H₂O₂ (Nuelle et al., 2014). HNO₃ hingegen kann zu einer vollständigen Zerstörung von Polyamidfasern führen und ist damit in Bezug auf die Analyse von Mikrofasern nicht geeignet (Claessens et al., 2013). Aus diesen Gründen wird die Behandlung der Proben mittels Säuren und Basen für diese Arbeit ausgeschlossen und nicht weiter verfolgt.

Enzymatischer Abbau

Ein bisher wenig erforschter Zweig im Bereich des Organikabbaus ist die Behandlung der Proben durch Enzyme (Cole et al., 2014; Mintening et al., 2014). 2014 untersuchten Mintening et al. Abwasserproben auf Mikroplastikpartikel. „Der Einsatz von spezifisch arbeitenden Enzymen [...] hat den Vorteil, dass Pflanzenmaterial (Cellulase, [...]), Fette (Lipase, [...]), Proteine (Protease, [...]), Insektenpanzer (Chitinase, [...]) abgebaut und Kunststoffe nicht angegriffen werden“ (Mintening et al., 2014, S.9). Bisher weisen die Proben nach der enzymatischen Behandlung noch einen hohen Rückstand an organischem Material auf (Mintening et al., 2014). Die Anwendung der Methode ist im Vergleich zu den anderen bereits erwähnten Varianten sehr zeitaufwendig (4 Wochen) und teuer. Zurzeit befindet sich das Verfahren in der Weiterentwicklung, wobei die Daten noch nicht veröffentlicht sind (persönliche Mitteilung Löder (2015)).

2.4.5. Dichtentrennung als Trennverfahren

Ein wichtiger Schritt für die Analyse von Mikroplastikpartikeln ist die vorher stattfindende Trennung der Plastikpartikel von Sedimentpartikeln. Damit soll gewährleistet werden, dass für spätere Identifizierungsmethoden möglichst wenig andere Störstoffe in der Probe vorhanden sind. 65 % aller Studien verwenden die Dichteseperation als Trennverfahren (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Ein weiteres, jedoch sehr selten angewandtes Trennverfahren ist beispielsweise die Flotation (Claessens et al., 2013; Imhof et al., 2012), welche im Folgenden nicht weiter betrachtet wird.

Allgemeiner Aufbau Dichtentrennung

Das Dichtentrennverfahren macht sich die Dichteunterschiede der einzelnen Kunststoffsorten im Vergleich zu Sand bzw. Sedimenten zu Nutzen. Die Dichte von Sand oder anderen Sedimenten liegt bei rund $2,65 \text{ g cm}^{-3}$. Der Dichteunterschied zu dem leichteren Mikroplastik (vgl. Tabelle 2.2) kann zur Separation der Partikel verwendet werden (Rocha-Santos und Duarte, 2015). Eingesetzt wird dazu ein Trennmedium (s.u.), welches eine höhere Dichte als die zu untersuchenden Plastikpartikel, aber eine niedrigere Dichte als Sand aufweist. Dadurch kann der Sand sedimentieren, wohingegen die Plastikpartikel an die Oberfläche aufschwimmen. Eventuelle Organikpartikel schwimmen aufgrund ihrer geringen Dichte zusammen mit dem Plastik an der Oberfläche auf (Dris et al., 2015b). Da sie weitere Analyseschritte stören können, werden sie wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben vorher oder nachher aus der Probe entfernt.

Tab. 2.2.: Häufigste Plastiksorten und ihre spezifische Dichte sortiert nach aufsteigender Dichte (nach Hidalgo-Ruz et al., 2012)

Plastiksorten	Abk.	spezifische Dichte [g cm^{-3}]
Polypropylen	PP	0,9-0,91
Polyethylen	PE	0,917-0,965
Polyamide	PA	1,02-1,05
Polystyrol	PS	1,04-1,1
Polyvinylchlorid	PVC	1,16-1,58
Polyurethan	PUR	1,2
Polyester	PES	1,24-2,3
Polyethylen-Terephthalat	PET	1,37-1,45
Polyoxymethylen	POM	1,41-1,61

Trennmedium

Als Trennmedium kommen verschiedene Salzlösungen in Frage. Zu ihnen gehören Lösungen aus Natriumchlorid (NaCl) (z.B. Browne et al., 2011), Zinkchlorid (ZnCl_2) (z.B. Imhof et al., 2012), Natriumiodid (NaI) (z.B. Claessens et al., 2013) oder Natriumpolywolframat (engl. sodium polytungstate = SPT) (z.B. Corcoran et al., 2009). Die Trennmittel werden häufig nach der Behandlung aufgefangen und wieder aufbereitet (z.B. durch einen Edelstahlkerzenfilter) (Dris et al., 2015b).

NaCl ist mit 77 % das in der Literatur am häufigsten angewendete Trennmittel bei der Dichteseperation (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Eine gesättigte NaCl-Lösung weist eine Dichte von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ auf (Leslie et al., 2013). Obwohl die Dichtentrennung mit einer NaCl-Lösung ein günstiges und umweltfreundliches Vorgehen ist, ist es insbesondere für Plastikpartikel mit einer hohen Dichte, wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC) oder Polyethylen-Terephthalat (PET) (vgl.

Tab. 2.2), nicht geeignet. Die beiden Plastikarten machen rund 17 % des weltweiten Plastikverkaufs aus (PlasticsEurope, 2015). Da PVC und PET bei der Verwendung von NaCl als Trennmedium nicht an die Oberfläche aufschwimmen würden, sondern wie der Sand sedimentieren, könnte es zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Mikroplastikvorkommens in den Proben kommen (Rocha-Santos und Duarte, 2015). Trotz der Nachteile wird NaCl von der MSFD als Standardtrennmittel für das Verfahren vorgeschlagen (Rocha-Santos und Duarte, 2015).

ZnCl₂: Im Gegensatz zu NaCl besitzt eine ZnCl₂-Lösung eine deutlich höhere Dichte (1,6-1,7 g cm⁻³; maximal dokumentierte Dichte: 2,0 g cm⁻³) (Imhof et al., 2012). Mittels diesem Trennmedium können auch Plastikpartikel mit hoher Dichte vom Rest der Probe getrennt werden. ZnCl₂ wirkt stark korrodierend und dispergierend, was die Trennung von Sediment- und/oder Organikpartikeln begünstigen kann (Imhof et al., 2012). Im Vergleich zu NaCl ist die Verwendung von ZnCl₂ zur Dichtentrennung kostenintensiver und umweltschädlicher. Nach den deutschen Wassergefährdungsklassen (WGK) ist ZnCl₂ in der höchsten Gefährdungsklasse „stark wassergefährdend“ (WGK3) einzustufen (ROTH, Sicherheitsdatenblatt ZnCl₂).

NaI: Mit einer Dichte von 1,6 g cm⁻³ ist NaI genau wie ZnCl₂ auch für die Trennung von Plastiksorten mit hoher Dichte geeignet (Claessens et al., 2013). Der Kontakt von NaI mit H₂O₂ sollte bei den einzelnen Aufbereitungsschritten vermieden werden, da er zu einer starken exothermen Reaktion mit starker Gasentstehung führt. Auch NaI wirkt „schwach wassergefährdend“ (WGK1) und ist ein relativ teures Salz (ROTH, Sicherheitsdatenblatt NaI). In der Praxis wird NaI selten für die Dichtentrennung eingesetzt (z.B. Claessens et al., 2013).

Natriumpolywolframat (SPT) wird nach der Literatur sehr selten verwendet (z.B. Corcoran et al., 2009). Typische Dichten für SPT liegen zwischen 1,4 und 2,8 g cm⁻³, wobei eine gesättigte Lösung eine Dichte von bis zu 3,1 g cm⁻³ aufweisen kann (Vianello et al., 2013). SPT wird als „wassergefährdend“ (WGK2) eingestuft (ROTH, Sicherheitsdatenblatt SPT).

Dichtentrennapparatur

Der Aufbau der Dichtentrennapparatur spielt eine wichtige Rolle bei der Wiederfindungsrate der Mikroplastikpartikel. Insbesondere kleine Mikropartikel (<500 µm) sind schwer von einer Realprobe zu separieren (Löder et al., 2015). So bietet der klassische Extraktionsaufbau zwar Wiederfindungsraten zwischen 80 und 100 % (Fries et al., 2013), allerdings beträgt die mittlere Rate von S-MPPs (insbesondere Partikel zwischen 40-300 µm) gerade einmal 40 % (Imhof et al., 2012). Klassische Apparaturen sind beispielsweise Erlenmeyerkolben, bei denen mittels Dekantieren des Überstandes die aufschwimmenden Plastikpartikel extrahiert werden

(Brandsma et al., 2013). Alternativ werden Glastrichter verwendet (z.B. Yonkos et al., 2014). Dabei werden die Glastrichter unten verschlossen und nach der Dichtentrennung wird erst das abgesetzte Sediment und danach der Überstand abgelassen, welcher direkt auf einen Filter vakuumfiltriert werden kann (vgl. Abb. 2.4).

Neuere Vorgehensweisen erzielen mittlerweile höhere Wiederfindungsraten von 68-99 % (Nuelle et al., 2014), 96-100 % (Imhof et al., 2012) und 98-100 % (Claessens et al., 2013). Claessens et al. (2013) und Nuelle et al. (2014) müssen für die hohen Raten jedoch zeitaufwändige Extraktionsschritte wiederholen. Nur Imhof et al. (2012) entwickelten 2012 den sogenannten „Munich Plastic Sediment Separator“ (MPSS), der mit einem einzigen Separationsschritt auch bei S-MPPs eine Wiederfindungsrate von 96 % erreicht. Des Weiteren ermöglicht er die Aufbereitung von großen Probenvolumina (bis zu 6 L) in einem Durchlauf. Durch die in der gleichen Apparatur direkt nachgeschaltete Organikbehandlung kommt es zu einer deutlich geringeren Kontamination der Probe durch äußere Einflüsse und einer Minimierung des Verlustes von Plastikpartikeln. Die Untergrenze der messbaren Partikel ist durch den verwendeten Filter festgelegt und beträgt 0,3 μm .



Abb. 2.4.: Dichtentrennapparatur nach Yonkos et al. (2014)

2.4.6. Identifizierungs- und Quantifizierungsmethoden

Nach der Probenaufbereitung und Trennung der leichteren Partikel von den schweren folgt der Analyseschritt. Wie bereits bei den anderen Verfahrensschritten gibt es auch hier keine einheitliche Verwendung einer einzigen Methode. Die drei am häufigsten angewandten Verfahren sind (1) die optische Analyse, (2) die FTIR-Mikrospektroskopie und (3) die Raman-Mikrospektroskopie. Neben diesen drei Methoden gibt es weitere, wie die Identifizierung nach der Dichte (Corcoran et al., 2009; Morét-Ferguson et al., 2010), die Rasterelektronenmikroskopie (REM) (Eriksen et al., 2013) oder die Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Pyr-GC/MS) (Nuelle et al., 2014). Im Folgenden werden nur die ersten drei Methoden näher dargestellt, da diese eine Relevanz für die weitere Arbeit haben.

Optische Analyse

Eine in der Literatur häufig angewandte Methode zur Analyse der Mikroplastikpartikel ist die visuelle Identifizierung (z.B. Claessens et al., 2013; Dris et al., 2015a; Nuelle et al., 2014). Mittels eines Stereomikroskops (z.B. einem Leica MZ12 (Dris et al., 2015a)) werden die in den vorherigen Schritten auf einen Filter extrahierten Partikel nach bestimmten Kriterien analysiert. Um eine Fehlinterpretation der Ergebnisse zu vermeiden, schlug Norén (2007) folgende, standardisierte Kriterien zur Identifizierung vor:

- Keine Strukturen organischen Ursprungs sollten erkennbar sein.
- Fasern sollten gleichmäßig dick sein und eine dreidimensionale Krümmung aufweisen, um organischen Ursprung auszuschließen.
- Partikel sollten deutlich und homogen farblich sein.
- Transparente oder weißliche Partikel müssen zum Ausschließen eines biologischen Ursprungs unter hoher Vergrößerung oder mittels Fluoreszenzmikroskopie näher untersucht werden.

Die Qualität der damit erhobenen Daten hängt stark von der (1) Qualität und Vergrößerung des Mikroskops, (2) der Probematrix (Plankton, Sediment, etc.) und (3) der subjektiven Einschätzung der Untersuchungsperson ab (Löder und Gerdts, 2015). Ein weiterer Nachteil ist die Größenbeschränkung der zu analysierenden Partikel. Ab einer Größe von 100 μm ist es schwer die Partikel zu identifizieren und auszuzählen (Dris et al., 2015a; Löder und Gerdts, 2015). Der durch optische Analyse verursachte Fehler schwankt in der Literatur zwischen 20 (Eriksen et al., 2013) und 70 % (Hidalgo-Ruz et al., 2012) und steigt mit abnehmender Partikelgröße (Löder et al., 2015). Dekiff (2014) schlägt aus diesem Grund vor, alle Partikel, die optisch als Mikroplastik identifiziert wurden, das Ergebnis aber nicht durch chemische Analysen (z.B. IR-Spektroskopie) bestätigt wurde, „potentielle Mikroplastikpartikel“ zu nennen.

Trotz der großen Fehlerrate wird die visuelle Identifizierung und Quantifizierung häufig angewandt, da für diese Methode nur ein Lichtmikroskop benötigt wird.

Fourier-transformierte Infrarot-Mikrospektroskopie

Die Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) bietet die Möglichkeit der eindeutigen Identifikation von Plastikpolymeren anhand ihres charakteristischen IR-Spektrums (Thompson et al., 2004; Vianello et al., 2013). Das Grundprinzip der IR-Spektroskopie beruht darauf, dass durch die Infrarotstrahlung Molekülschwingungen (z.B. Streck- oder Deformationsschwingungen) in den zu untersuchenden Partikeln angeregt werden (Hannah und Mayo, 2004). Diese Schwingungen hängen von der molekularen Struktur der Substanz ab und sind

wellenlängenspezifisch (Löder und Gerdts, 2015). Bei dieser Anregung wird wellenlängenabhängig ein bestimmter Anteil der Strahlungsenergie absorbiert, was es ermöglicht ein charakteristisches IR-Spektrum für jedes Molekül zu messen (Löder und Gerdts, 2015). Plastikpolymere weisen sehr spezifische IR-Spektren mit deutlichen Bandenmustern auf, was die IR-Spektroskopie zu einer optimalen Methode zur Identifizierung von Mikroplastikpartikeln macht (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Wichtig dabei ist nur, dass die zu messende Probe keine Restfeuchte aufweist, da Wasser stark IR-aktiv ist (Löder und Gerdts, 2015).

Die eindeutige Charakterisierung eines Partikels erfolgt über den Vergleich des gemessenen Spektrums mit einem Referenzspektrum (Löder und Gerdts, 2015). Eine Referenzspektrdatenbank kann beispielsweise selbst erstellt werden (Löder und Gerdts, 2015) oder es können bereits vorhandene Spektrenatlanten (z.B. Bruker Optics ATR-Polymer Library) verwendet werden (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Die „attenuated total reflection“ (ATR) Technik ermöglicht es, die Spektren größerer Partikel ($>500\ \mu\text{m}$) direkt ohne Hintergrundrauschen und mit hoher Präzision zu messen (Käppler et al., 2015; Mintening et al., 2014). Die Messung kleinerer Partikel $<500\ \mu\text{m}$ wird durch die FTIR-Mikrospektroskopie durchgeführt. Sie bietet die Möglichkeit Partikel bis zu einer Größe von $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ (je nach Einstellungen) zu detektieren (Song et al., 2015).

Messungen mittels Infrarotspektroskopie können in zwei verschiedenen Modi stattfinden: Reflexion und Transmission.

Bei der Messung von Proben in **Reflexion** wird die IR-Strahlung fast parallel auf die Probe geschickt. Ein Teil der Strahlung regt die Probe zur Schwingung an, wird also von der Probe absorbiert. Der reflektierte Teil der IR-Strahlung wird anschließend gemessen. Bei der Reflexion kann das Problem von nicht interpretierbaren Spektren durch Streuung der Reflexion auftreten, verursacht durch unregelmäßige Oberflächen der Partikel (Harrison et al., 2012).

Im **Transmissionsmodus** wird die Durchlässigkeit eines Partikels gemessen. Voraussetzung für eine solche Messung ist ein in einem großen Spektrenbereich IR-transparenter Filter oder eine IR-transparente Trägerplatte und eine begrenzte Dicke der Mikroplastikprobe (Löder und Gerdts, 2015). Unter IR-transparent versteht man ein Material, welches in einem bestimmten Wellenlängenbereich keine Eigenabsorption aufweist und es damit zu keiner Überlagerung der Spektren mit der zu messenden Probe kommt (Käppler et al., 2015). Gut geeignet als Trägerplatte ist ein Calciumfluoridträger (CaF_2), welcher in den zu messenden Wellenlängen eine zu vernachlässigende IR-Aktivität aufweist (Löder et al., 2015; Mintening et al., 2014) (vgl. Anhang A.2). Löder et al. (2015) untersuchten 2015 eine Reihe von verschiedenen Filtern in Bezug auf ihre Verwendung für die IR-Spektroskopie im Transmissionsmodus. Ergebnis bei dieser Untersuchung war, dass kein Filter über den komplett benötigten Wellenlängenbereich ($4000\text{-}600\ \text{cm}^{-1}$) IR-transparent ist. Insbesondere der für jede Verbindung charakteristische Finger-

printbereich zwischen $1400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Käppler et al., 2015) kann wegen der Filter nicht dargestellt werden. Es wird empfohlen Aluminiumoxid-Filter zu verwenden, da diese die größte IR-Transparenz aufweisen. Alternativ können als kostengünstigere Variante auch Polycarbonat-Filter verwendet werden (Löder et al., 2015).

IR-Imaging Die komplette Messung eines Filters mittels FTIR-Mikrospektroskopie ist teuer und sehr zeitaufwändig (Song et al., 2015). Aus diesem Grund versuchen Löder et al. (2015) derzeit eine Methode zu entwickeln, die es ermöglicht, einen kompletten Filter mittels IR auf Mikroplastikpartikel zu untersuchen, ohne jeden Partikel einzeln analysieren zu müssen. Das „IR-Imaging“ bietet eine solche Möglichkeit (Harrison et al., 2012). Die dazugehörige Analyse-methode ist die „focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging“ (FPA micro-FTIR) (Löder et al., 2015). Gemessen werden dafür größere Flächen des Probefilters im Transmissionsmodus (Käppler et al., 2015). Anschließend erfolgt ein „chemical Imaging“ mit den kunststoffcharakteristischen Bandenbereichen von z.B. $2980\text{-}2780\text{ cm}^{-1}$ für die C-H-Streckschwingungen. Weist ein gescannter Partikel in diesem Bereich eine erhöhte Absorption auf, wird er farblich markiert. Die Messung von großen Filterflächen führt jedoch zu einer Entstehung von großen Datenmengen und einer langen Messdauer. Insbesondere die großen Datenmengen sind ein großer Nachteil, da die häufig verwendete Kontrollsoftware OPUS auf ein Datenvolumen von 10 GB begrenzt ist (Löder et al., 2015). Die Veränderung bestimmter Messparameter, wie beispielsweise eine geringere Auflösung und die Verkleinerung des Wellenlängenbereichs, führt zu einer kürzeren Messdauer und einer Reduzierung der Datenmenge, jedoch auch zu einer Erhöhung der minimal zu analysierenden Partikel auf eine Größe von $>20\text{ }\mu\text{m}$ (Löder et al., 2015). Messungen für das IR Imaging können nur in Transmission stattfinden (Käppler et al., 2015). Dies hat zur Folge, dass als Probenträger nur IR-transparente Substanzen in Frage kommen. Löder et al. (2015) entschieden sich für die Verwendung von Aluminiumoxidfiltern, welche allerdings unter einer Wellenlänge von 1200 cm^{-1} IR-Aktivitäten aufweisen und somit das Spektrum ,insbesondere den Fingerprintbereich des zu messenden Partikels, überlagert. Aus diesem Grund entwickeln Käppler et al. (2015) derzeit einen neuen Filter aus Silizium (Si), welcher alle Anforderungen eines IR-transparenten Filters erfüllen soll und auch für die unteren Wellenlängenbereiche einsetzbar ist.

Raman-Mikrospektroskopie

Raman-Spektroskopie basiert auf dem Effekt der inelastischen Streuung von Licht (Raman-Streuung) an Molekülen (Imhof et al., 2012). Die Bestrahlung der Probe erfolgt durch eine monochromatische Laserquelle, üblicherweise im Wellenlängenbereich 500 bis 800 nm (Löder und Gerdt, 2015). Genau wie die FTIR-Spektroskopie ermöglicht die Raman-Spektroskopie

die eindeutige Identifizierung von Plastikpartikeln mittels charakteristischen Raman-Spektren und wurde bereits erfolgreich zur Messung von Mikroplastikpartikeln angewandt (z.B. van Cauwenberghe et al., 2013; Yonkos et al., 2014). Raman- und FTIR-Spektroskopie sind gegensätzliche Techniken. Molekülschwingungen, die IR-inaktiv sind, sind Raman-aktiv und umgekehrt (Löder und Gerdts, 2015).

Bei der **Raman-Mikrospektroskopie (RM)** wird die Raman-Spektroskopie mit der optischen Mikroskopie kombiniert (Imhof et al., 2012). Dadurch können Partikel bis zu einer Größe von 500 nm analysiert werden (Käppler et al., 2015; Salzer, 2014). Diese sehr gute Eignung im Bereich der Mikroanalyse und die Anwendbarkeit bei wässrigen Lösungen bzw. feuchten Proben ist ein Vorteil im Vergleich zu der IR-Spektroskopie (Günzler und Gremlich, 2003). Ein großer Nachteil der RM ist die auftretende Fluoreszenz bei geringen Anteilen fluoreszierender Fremdstoffe (z.B. biologischen Reste auf der Probe) (Günzler und Gremlich, 2003). Schon die Anwesenheit eines dünnen Biofilms kann das Raman-Signal des zu messenden Partikels überlagern und damit eine Identifizierung unmöglich machen (Käppler et al., 2015). Es ist somit notwendig, dass bei der Probenaufbereitung alle biologischen Komponenten eliminiert werden. Die Fluoreszenz kann durch die Verwendung von höheren Wellenlängen (>1000 nm) reduziert werden, was allerdings auch zu einem niedrigeren Raman-Signal führt (Löder und Gerdts, 2015).

3. Material und Methoden

Ziel der Masterarbeit ist die Entwicklung einer Methode, die es ermöglicht, Mischwasserproben auf Mikroplastikpartikel zu untersuchen, Kunststoffsorten zu identifizieren und eine Quantifizierung vorzunehmen. Für die Entwicklung werden ausgewählte Vorgehensweisen aus Kapitel 2 auf ihre Übertragbarkeit auf eine Mischwassermatrix untersucht. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den Fragestellungen,

- welche Kriterien eine solche Methode zu erfüllen hat (vgl. Kapitel 3.1),
- wie die einzelnen Parameter (z.B. Mikroplastik als Begriff) in dieser Arbeit definiert werden (vgl. Kapitel 3.2),
- wie der allgemeine Versuchsaufbau aussehen wird (vgl. Kapitel 3.3),
- welche Geräte und Chemikalien für die Versuche gebraucht werden (vgl. Kapitel 3.4),
- welche Maßnahmen ergriffen werden müssen, um eine Kontamination der Proben zu vermeiden (vgl. Kapitel 3.5)
- und welche Versuche zur Untersuchung der Anwendbarkeit auf Realproben durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 3.6).

3.1. Kriterien zur Methodenentwicklung

Eine Vielzahl der veröffentlichten Studien beschäftigen sich mit der Problematik, dass es keine einheitliche Vorgehensweise bei der Probenaufbereitung und -identifizierung gibt (z.B. Hidalgo-Ruz et al., 2012). Eerkes-Medrano et al. (2015) legen in ihrer Arbeit fest, dass folgende 4 Kriterien bei der Entwicklung einer Methode berücksichtigt und diskutiert werden sollten:

1. Die Methode sollte so einfach wie möglich gehalten werden, um eine Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten.
2. Die Kosten sollten möglichst gering gehalten werden, damit die Methode für jeden zugänglich ist.
3. Die Methode sollte dabei eine hohe Genauigkeit aufweisen.

4. Die Kontamination der Proben durch äußere Einflüsse und eine daraus resultierende Verfälschung der Ergebnisse sollte minimiert werden.

In dieser Arbeit werden die genannten Kriterien immer wieder aufgegriffen und es wird diskutiert, inwieweit sie einhaltbar sind und welchem Kriterium in einer bestimmten Situation eine höhere Priorität zugesprochen wird. Bei der Entwicklung der Methode handelt es sich um einen iterativen Prozess, bei dem Versuche immer nach dem gleichen Ablauf durchgeführt werden und auf Grundlage des Ergebnisses immer nur ein Parameter geändert wird. Mit diesem Vorgehen soll ein optimales Verfahren entwickelt werden, welches es ermöglicht, Mikroplastikpartikel zu identifizieren und zu quantifizieren.

3.2. Definitionen

Der Begriff „Plastik“ wird in dieser Arbeit gleichbedeutend mit dem Begriff „Kunststoff“ verwendet. Darunter verstanden werden alle synthetischen, festen Materialien petrochemischen Ursprungs.

Des Weiteren wird der Begriff „Mikroplastik“ gleichbedeutend mit dem Begriff „Mikroplastikpartikel“ verwendet. Unter dem Begriff „organisches Material“ und „Organik“ wird natürliches, organisches Material verstanden. Es fallen keine Kunststoffpartikel unter diesen Begriff.

Größeneinteilung von Mikroplastikpartikeln

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 dargestellt, gibt es bis dato keine festgeschriebene Definition für den Begriff Mikroplastik. In Anlehnung an JRC (2013) wird in dieser Arbeit folgende Definition angewendet (vgl. Abb. 2.1):

Der Begriff Mikroplastik beinhaltet alle Partikel im Größenbereich 1 μm bis 5 mm. Dabei wird zwischen „small microplastic particles“ (S-MPPs: <1 mm) und „large microplastic particles“ (L-MPPs: 1-5 mm) unterschieden. Die Nachweisuntergrenze der Partikel liegt aufgrund der Probenaufbereitung bei 63 μm (vgl. Kapitel 3.4.2).

Einheit der Ergebnisse

Da es sich bei den vorliegenden Proben um Mischwasserproben handelt, wird angestrebt die Ergebnisse in folgenden Einheiten darzustellen:

- Partikel pro Volumen (z.B. Partikel/L)
- Masse pro Volumen (z.B. mg Mikroplastik/L)

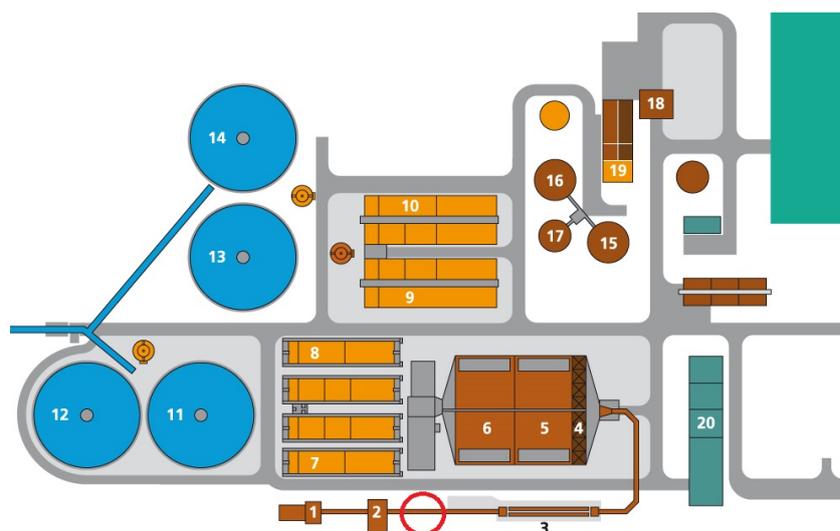
3.3. Allgemeiner Versuchsaufbau

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, lässt sich das methodische Vorgehen in 5 Teilschritte unterteilen: (1) die Probenahme, (2) die Probenaufbereitung, (3) die Organikbehandlung, (4) das Trennverfahren und (5) die Identifizierung. Für jeden der einzelnen Schritte gibt es eine Auswahl an Vorgehensweisen, welche in dieser Arbeit mithilfe von Versuchen kritisch auf ihre Anwendbarkeit bei Mischwasserproben untersucht werden sollen.

3.4. Geräte und Chemikalien

Das folgende Unterkapitel beschreibt alle verwendeten Geräte und Chemikalien, die für die Versuche in Kapitel 3.6 benötigt werden.

3.4.1. Probenahme von Mischwasserproben



Schematische Darstellung der Kläranlage Rastatt

1 Zulauf mit Schneckenpumpwerk	6 Denitrifikation	12 Nachklärbecken 2	18 Schlammsilo
2 Rechen	7 Belebungsbecken 1	13 Nachklärbecken 3	19 Maschinenhaus mit Blockheizkraftwerk
3 Sand- und Fetttfang	8 Belebungsbecken 2	14 Nachklärbecken 4	20 Betriebsgebäude und Werkstatt
4 Grobschlammung	9 Belebungsbecken 3	15 Faulurturm 1	
	10 Belebungsbecken 4	16 Faulurturm 2	

Abb. 3.1.: Probenahme der Mischwasserproben wurde zwischen Rechen (2) und Sand-/Fetttfang (3) der Kläranlage Rastatt genommen (AVM, 2013)

Für die Versuche wurden Mischwasserproben von der Kläranlage Rastatt (Abwasserverband Murg) nach dem Rechen entnommen (vgl. Abb. 3.1). Es erfolgte also außer einer Grobsiebung noch keine Behandlung der Abwässer. Die Kläranlage Rastatt behandelt Mischabwässer von 140.000 Einwohnern, was einer jährlichen Zulaufmenge von rund 7,5 Mio m³ entspricht (AVM, 2013). Bei den Rechen handelt es sich um zwei Paternoster Feinsiebrechen von Noggerath (Typ

Aqua-Guard SK-S- T 6 mm W-1500) mit einer Spaltweite von 6 mm (persönliche Mitteilung Herr Thomas Buchta, Abwasserverband Murg). Durch die Entnahme nach dem Rechen folgt, dass grobe Verschmutzungen wie Laub, Steine, Hygieneartikel und Verpackungen bereits zurückgehalten wurden (Mintening et al., 2014) und daraus ergibt sich die spätere Einteilung der Siebgrößen (vgl. Kapitel 3.4.2). Weitere Bestandteile von Mischabwässern sind z.B. Fäkalien, Algen, Protozoen, Sande, Fette, Tier- und Pflanzenreste (Mintening et al., 2014). All diese sollen in dem folgenden Verfahren aus den Proben bestmöglich entfernt werden, um am Ende einzelne Mikroplastikpartikel betrachten zu können.



Abb. 3.2.: 5 L Probenahmeimer für Mischwasserproben nach dem Rechen

Die Probeentnahme erfolgte in einem 5 L Kunststoff-eimer, welcher bis zur weiteren Behandlung gut verschlossen im Kühlschrank bei 7 °C aufbewahrt wurde (vgl. Abb. 3.2). Da es sich in dieser Arbeit um eine Methodenentwicklung handelt und nicht um die Validierung eines bereits festgelegten Verfahrens, ist die Verwendung eines Probegefäßes aus Kunststoff vertretbar. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass die Kunststoffe aus dem Probegefäß nur in minimalem Umfang in das gesammelte Abwasser übergehen, da der Eimer keiner größeren mechanischen Belastung ausgesetzt wurde und das Abwasser die Eimerwand nicht chemisch zersetzt. Trotz-

dem muss eine mögliche Kontamination durch das Probenahmegefäß bei der Diskussion der Ergebnisse in Betracht gezogen werden. Insgesamt wurden sechs Proben an verschiedenen Tagen und Uhrzeiten genommen und in insgesamt sieben Versuchen (V1-V7) untersucht (vgl. Tabelle 3.1). Die Wahl von Datum und Uhrzeit der Probenahme unterliegt keinen bestimmten Vorgaben.

Tab. 3.1.: Aufgenommene Probendaten der Mischwasserproben von der Kläranlage Rastatt (Abwasserverband Murg) nach dem Rechen. Probennahme erfolgte jeweils in einem oder mehreren 5 L-Plastikeimern.

Probe	Versuch	Datum	Uhrzeit	Menge [L]	Regenwetter (RW)/ Trockenwetter (TW)
1	V1 & V2	18.06.2015	17:00	12,5	RW
2	V3	03.08.2015	18:30	7,1	TW
3	V4	04.08.2015	17:45	4,4	TW
4	V5	26.08.2015	11:30	13,4	TW
5	V6	10.09.2015	11:40	14,6	TW
6	V7	08.10.2015	17:30	5	TW

3.4.2. Aufbereitung von Mischwasserproben

Wie bereits in Kapitel 2.4.3 dargestellt, werden Wasserproben, welche in einem Behälter genommen und nicht schon vor Ort gesiebt wurden, erst im Labor weiter aufbereitet. Die Trennung der Fest- von der Flüssigphase erfolgt über zwei Arbeitsschritte: dem Nasssieben und der Probentrocknung.

Nasssieben

Im ersten Schritt der Probenaufbereitung wurden die Mischwasserproben gesiebt, um die im Wasser enthaltenen Partikel von der Wasserphase zu trennen. Das „Nasssieben“ der Mischwasserproben erfolgte über Edelstahlanalysesiebe (VWR International, Analysesiebe, 200x50 mm, ISO 3310, BS 410) mit Maschenweiten von 1 mm und 63 μm . Die Analysesiebe können je nach Versuch beliebig zu einem Siebturm gestapelt (vgl. Abb. 3.3) oder einzeln verwendet werden. Auf eine Grobsiebung der Probe bei 5 mm wurde verzichtet, da, wie in Kapitel 3.4.1 bereits er-

wähnt, die Mischwasserproben nach dem Rechen genommen wurden und damit bereits eine Grobsiebung bei 6 mm erfolgt ist. Beim Nasssieben muss besonders beachtet werden, dass das gesiebte Material vollständig zum nächsten Schritt überführt wird. Die Festlegung der Siebgrößen erfolgte anhand der in Kapitel 3.2 festgelegten Definition von Mikroplastikpartikeln. Die Fraktion $<63 \mu\text{m}$ wird in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Ein Vorversuch zeigte, dass eine Vakuumfiltration der Fraktion $<63 \mu\text{m}$ nicht möglich ist, da bereits kleinste Probemengen von wenigen Millilitern den Filter zusetzen und eine weitere Filtration verhindern.

Während des Siebens wurden die Proben mit reichlich vollentsalztem (VE-)Wasser gewaschen, um einerseits eine gute Auftrennung der Fraktionen zu gewährleisten und andererseits gelöste Stoffe in der Probe weitestgehend zu entfernen.

Probentrocknung

Die gesiebten Proben wurden vor der weiteren Behandlung in einem Trockenschrank getrocknet. In den ersten Versuchen wurden die Proben bei 100 °C getrocknet. Eine weiterführende Literaturrecherche zeigte, dass die Trocknungstemperatur zwischen 60 und 90 °C betragen sollte, da einige Kunststoffsorten (z.B. PS) bei höheren Temperaturen chemisch umgewandelt werden können (Claessens et al., 2013). Um eine Schädigung der potentiell vorhandenen Mikroplastikpartikel zu vermeiden, wurden aus diesem Grund ab V3 (vgl. Kapitel 3.6.3) die Proben bei 60 °C getrocknet. Die Richtigkeit der Maßnahme wurde durch persönliche Mitteilung



Abb. 3.3.: Siebturm aus Edelstahl-Analysesieben (1 mm und 63 μm)

von Herrn Dr. Martin Löder (Löder, 2015) bestätigt.

3.4.3. Organikbehandlung bei Mischwasserproben

Die Literaturlauswertung zeigte, dass eine Organikentfernung mit H_2O_2 auch für sehr organikhaltige Proben vielversprechend ist und im Vergleich zu einem enzymatischen Abbau einen geringen zeitlichen und finanziellen Aufwand erfordert. Aus diesem Grund wurde der Fokus dieser Arbeit auf die Behandlung von organischem Material in den Mischwasserproben mittels H_2O_2 gelegt. Es wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um zu testen, ob eine Behandlung ausschließlich mit H_2O_2 durchgeführt werden kann oder ob wie bei Masura et al. (2015) eine 0,05 molare Fe(II)-Lösung als Katalysator (vgl. Anhang A.1.1) zusammen mit Hitze (75 °C) hinzugefügt werden muss, um eine möglichst vollständige Entfernung der Organik zu erreichen (vgl. Kapitel 2.4.4). Für alle Versuche wurde 30 %-tiges H_2O_2 von der Firma AppliChem verwendet.

Des Weiteren wurden für die Versuche ein Magnetprüher mit Heizfunktion (IKA Labortechnik, RCTbasic), ein hitzebeständiges 1 L-Becherglas und ein Thermometer eingesetzt. Um weitere Kontaminationen der Proben aus der Luft zu vermeiden wurden die Bechergläser mit einem Uhrglas abgedeckt. Auch die Verwendung von Rotilabo®-Glas-Magnetstäbchen aus Borosilikat-Glas statt der sonst üblich verwendeten PTFE-ummantelten Magnetstäbchen soll eine Kontamination der Probe durch Abrieb der Magnetstäbchenoberfläche vermeiden.

3.4.4. Dichtentrenverfahren

Die Entscheidung für die Trennung von Mikroplastikpartikeln von Sedimentpartikeln fiel für diese Arbeit auf das in der Literatur am häufigsten verwendete Verfahren, die Dichtentrennung. Dabei handelt es sich um ein leicht durchzuführendes Verfahren, welches ohne größere Anschaffungen in jedem Labor durchgeführt werden kann (vgl. Kapitel 2.4.5).

Dichtentrennapparatur

Die Wahl der Dichtentrennapparatur stellte sich als schwierig heraus. Das Gerät musste mehrere Anforderungen erfüllen:

- Die Dichtentrennung soll ohne Störungen von außen durchgeführt werden können.
- Die oben aufschwimmenden Mikroplastikpartikel sollten im Anschluss ohne große Verwirbelungen auf einen Filter übertragen werden können.
- Die Apparatur sollte eine gute Wiederfindungsrate aufweisen.

In der Literatur werden häufig einfache Bechergläser oder Erlenmeyerkolben verwendet, welche zwar eine ungestörte Dichttrennung, aber eine Überführung der Partikel nur durch Dekantieren oder Absaugen ermöglichen (z.B. Brandsma et al., 2013). Aufgrund des dabei möglichen Verlustes durch unvollständiges Überführen der Partikel sind beide Varianten nach eigener Einschätzung stark fehlerbehaftet und werden für diese Arbeit ausgeschlossen.

Obwohl der von Imhof et al. (2012) entwickelte MPSS (vgl. Kapitel 2.4.5) große Vorteile bietet, wird er aufgrund folgender Gründe nicht für die Versuche verwendet: Das Gerät erfordert in bisher veröffentlichter Größe ein für die vorhandenen Proben zu großes Probevolumen. Ein Umbau der Apparatur auf ein kleineres Volumen war aus konstruktionstechnischen Gründen nicht möglich. Des Weiteren hätte der zeitliche Aufwand für den Bau und die Kosten den Rahmen der Masterarbeit überschritten.

In Anlehnung an Baker et al. (2011), Masura et al. (2015) und Yonkos et al. (2014), welche einen Glastrichter als Trennapparatur verwenden, wurde für die Versuche ein Imhofftrichter aus Glas mit einem Volumen von 1 L verwendet (vgl. Abb. 3.4). Das Trennmedium wird zusammen mit der Probe von oben in den Trichter gegeben, wobei die Apparatur unten mit einem Glasventil (Durchmesser: 6 mm) verschlossen ist. Zur Vermeidung von Kontamination während des Dichttrennprozesses wurde der Trichter mit einem Uhrglas abgedeckt. Nach erfolgter Trennung wurde erst der untere Teil der Lösung durch das Ventil abgelassen und verworfen (vorher Probe auf sichtbare Plastikpartikel). Im zweiten Schritt wurde der obere Teil der Lösung mit den aufgeschwommenen Partikeln abgelassen und für die weitere Behandlung in einem sauberen 500 mL-Becherglas aufgefangen. Der Trichter wurde gründlich mit VE-Wasser nachgespült, um Partikelreste von der Wand in das Becherglas zu übertragen und den Verlust von Partikeln so gering wie möglich zu halten.



Abb. 3.4.: Aufbau Dichttrennapparatur bestehend aus einem Imhofftrichter mit Glasventil und einem Uhrglas

Trennmedium

Um eine gute Dichttrennung von Plastikpartikeln und Sedimenten zu gewährleisten, wurde für die Versuche eine Zinkchlorid-Lösung (ZnCl_2) mit einer Dichte von $1,6-1,7 \text{ g cm}^{-3}$ verwendet (vgl. Anhang A.1.2). Bei ZnCl_2 handelt es sich um einen kristallinen, weißen Feststoff, der Reizungen auf der Haut auslösen kann und bei oraler Einnahme akut toxisch wirkt. Des Weiteren wirkt er stark wassergefährdend und muss separat über den Sondermüll entsorgt wer-

den. Zum Ansetzen der Lösung wurde 97 %-tiges kristallines ZnCl_2 von der Firma Carl Roth verwendet. Die Lösungsdichte wurde mittels eines Aräometers der Firma Bender & Hobein überprüft und wenn nötig auf die geforderte Dichte eingestellt.

Für die in V4 verwendete Natriumchlorid-Lösung (NaCl) (vgl. Anhang A.1.3) mit der maximal möglichen Dichte von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ wurde 99,9 %-tiges NaCl (CELLPURE®) der Firma Carl Roth verwendet.

3.4.5. Filtration

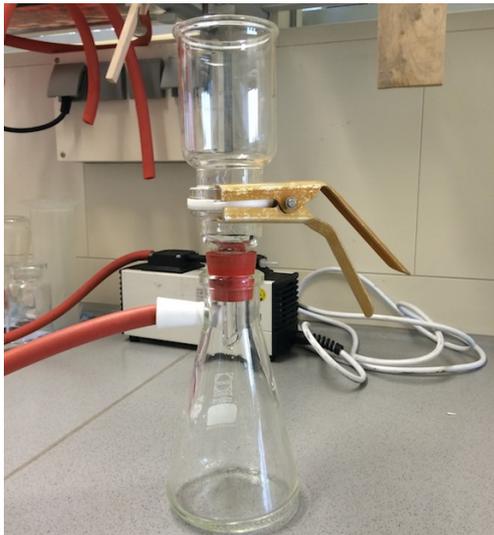


Abb. 3.5.: Verwendetes Filtriergerät von DURAN® für $\text{Ø}47\text{-}50 \text{ mm}$

Die Vakuumfiltration erfolgte über ein Filtriergerät von DURAN®. Das Gerät besteht aus einer vakuumfesten 500 mL Saugflasche, einer Saugflaschen-Gummidichtung, einer PTFE-Adapterplatte und einer dazugehörigen Siebplatte, auf welche Filter mit einem Durchmesser von 47-50 mm gelegt werden. Fixiert wird der Filter mit einem Aufsatz aus Glas, welcher durch eine Metallklammer mit den anderen Teilen zusammengehalten wird. Die Filtration selbst fand mit einer Vakuumpumpe statt.

Im Laufe der Arbeit wurde die Filtersorte insgesamt zweimal gewechselt. Da die Gründe für den Wechsel in Kapitel 3.6.11 noch detailliert dargelegt werden, wird an dieser Stelle nur kurz auf die einzelnen Filter eingegangen. Versuche V1 bis V3 (vgl. Kapitel 3.6.1 bis 3.6.3) verwendeten bei der Filtration Glasfaserfilter

der Firma Macherey-Nagel (MN 85/70, $0,6\text{-}1,2 \mu\text{m}$, $\text{Ø}50 \text{ mm}$). In V4 (vgl. Kapitel 3.6.4) wurde auf Cellulose-Nitrat-Membranfilter der Firma Sartorius Stedim biotech S.A. ($\text{Ø}50 \text{ mm}$, Porengröße $0,45 \mu\text{m}$) gewechselt. Ab V5 (vgl. Kapitel 3.6.5) kamen Polycarbonatfilter der Firma Whatman (Cyclopore Track Etched Membrane, $\text{Ø}47 \text{ mm}$, Porengröße $1,0 \mu\text{m}$) zum Einsatz.

3.4.6. Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln aus Mischabwässern

Auf Grundlage der Literaturrecherche (vgl. Kapitel 2.4.6) wurden in dieser Arbeit insgesamt drei Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln in Mischabwässern näher untersucht. Die Thematik der Identifizierungsverfahren ist ein sehr umfassender Bereich, welcher große Vorkenntnisse erfordert. Die Masterarbeit wird aufgrund des zeitlichen Rahmens nur einige wenige Ansätze aus veröffentlichten Studien auf ihre Übertragbarkeit auf behandelte Mischwasserproben überprüfen.

Mikroskopie

Für die optische Analyse der Mikroplastikpartikel wurde ein Durchlichtmikroskop (Leitz Bio-med Type 020-507-010) mit 10- und 20-facher Vergrößerung (Objektive: 160/-, 10/0,25, PHACO1; 160/-, 20/0,30, PHACO1) verwendet. Eine Leica EC3 Kamera war an das Mikroskop angeschlossen, welche Aufnahmen der einzelnen Partikel ermöglichte. Die Auswertung der Aufnahmen fand über die Software Leica LAS V4.7 statt.

Da keine eindeutige Identifizierung der chemischen Struktur und damit auch keine Zuordnung zu einer Kunststoffsorte erfolgt ist, wurden alle optisch nachgewiesenen Mikroplastikpartikel als „potentielle Mikroplastikpartikel“ eingestuft. Wie bereits in Kapitel 2.4.6 beschrieben, wurden die von Norén (2007) vorgeschlagenen Kriterien zur Identifizierung von Mikroplastikpartikeln berücksichtigt.

IR-Mikrospektroskopie

Die Infrarot- und Raman-Mikrospektroskopie fanden in Zusammenarbeit mit dem Institut für funktionelle Grenzflächen (IFG) am KIT Campus Nord statt.

Mittels eines „HYPERION“ FTIR-Mikrospektroskop der Firma Bruker wurden Infrarotspektren im Wellenbereich $350\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ einzelner Partikel in Reflexion und Transmission aufgenommen. Insbesondere die Messungen im Transmissionsmodus erforderten die Zuhilfenahme eines Calciumfluorid-Trägers (CaF_2). Dieser Träger wurde mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Dicke von 2 mm speziell für die Proben von der Firma Korth Kristalle GmbH hergestellt. CaF_2 ist im Vergleich zu anderen Materialien für den erforderlichen Wellenlängenbereich infrarot inaktiv (vgl. Kapitel 2.4.6).

Für die IR-Spektrenaufnahme von Partikeln $>500\text{ }\mu\text{m}$ und der Erstellung einer Referenzdatenbank wurde die ATR-IR-Spektroskopie angewendet. Die Messungen fanden mit einem „SENSOR 27“ mit einer Diamant-ATR-Einheit von Bruker statt.

Die beiden Geräte wurden über die Spektroskopie-Software OPUS 7.5 gesteuert. Mithilfe der Software können Daten erfasst, aufbereitet und analysiert werden.

Raman-Mikrospektroskopie

Die Raman-Mikrospektroskopie fand mit einem „SENTERRA“ dispersiven Ramanspektrometer der Firma Bruker statt, welches mit einem Olympus-Mikroskop gekoppelt war. Wie bei der IR-Spektroskopie wurden die Messungen über die Software OPUS 7.5 kontrolliert und ausgewertet. Die Messeinstellungen wurden dem Paper von van Cauwenberghe und Janssen (2014) entnommen.

3.5. Vermeidung einer Probenkontamination

Die in Kapitel 2.4.1 aufgeführten, potentiellen Kontaminationsquellen zeigen, dass Präventionsmaßnahmen zur Vermeidung oder Reduzierung der Kontamination von Mikroplastikpartikeln (insbesondere Fasern) notwendig sind. Daher wurden folgende Vorkehrungen getroffen:

1. Es wurden, soweit möglich, nur Glasgefäße verwendet und Materialien aus Plastik vermieden. Vor jedem Gebrauch wurden diese dreimal gründlich mit VE-Wasser gespült.
2. Proben wurden während der gesamten Aufbereitung und zwischen jedem Schritt mit Aluminiumfolie oder Uhrgläsern abgedeckt. Fertig aufbereitete Proben auf Filtern wurden bis zur Analyse im Exsikkator in Petrischalen aus Glas aufbewahrt.
3. Während der gesamten Laborarbeit wurden Laborkittel aus 100 % Baumwolle getragen.

Zusätzlich zu den vorbeugenden Maßnahmen wird eine Blindprobe mit VE-Wasser durchgeführt, anhand welcher die Kontaminationsrate ermittelt werden kann (vgl. V7, Kapitel 3.6.7).

3.6. Versuche

Das folgende Unterkapitel gibt einen Einblick in die einzelnen Versuche, welche im Zuge der Masterarbeit durchgeführt wurden. Versuche V1 bis V9 beschäftigten sich mit der Optimierung der Probenaufbereitung inklusive der optischen Mikroskopie. Dabei wurden größtenteils bereits bestehende Verfahren auf ihre Anwendbarkeit auf Mischwasserproben überprüft. In den Versuchen V10 bis V12 ging es um die Identifizierungs- und Quantifizierungsmethoden IR- und Raman-Mikrospektroskopie. Es werden kurz die Fragestellungen und eine grobe Versuchsdurchführung beschrieben. Die detaillierten Versuchsprotokolle können im Anhang B eingesehen werden.

3.6.1. Versuch V1: Festlegung der Methodenreihenfolge

Versuch V1 (vgl. Anhang B.1) beschäftigte sich mit der Fragestellung, in welcher Reihenfolge die Aufbereitungsschritte bei einer Mischwasserprobe durchgeführt werden sollten.

Tab. 3.2.: Methodisches Vorgehen zur Probenpräparation - 2 mögliche Reihenfolgen

Method 1	Method 2
1. Probenahme	1. Probenahme
2. Probenaufbereitung	2. Probenaufbereitung
3. Organikbehandlung	3. Trennverfahren
4. Trennverfahren	4. Organikbehandlung
5. Analyse	5. Analyse

In der Literatur werden zwei verschiedene Vorgehensweisen beschrieben (vgl. Tabelle 3.2, Kapitel 2.4). Da die vorliegenden Proben sehr organikhaltig waren, wurde davon ausgegangen, dass Methode 1 für das Verfahren geeignet ist.

3.6.2. Versuch V2: Organikbehandlung nach Masura et al. (2015)

Nach Festlegung der Reihenfolge der Aufbereitungsschritte (vgl. V1, Kapitel 4.1.1) untersucht Versuch V2 (vgl. Anhang B.2) die Fragestellungen, ob eine WPO mit Fe(II) als Katalysator nach Masura et al. (2015) auf Mischwasserproben übertragbar ist und ob Komplikationen bei einer nachgeschalteten Dichtentrennung mit ZnCl_2 auftreten.

Nach Kapitel 2.4.4 scheint die WPO zusammen mit einer Fe(II)-Lösung als Katalysator für stark organikhaltige Proben geeignet zu sein. Obwohl Masura et al. (2015) bei ihren Untersuchungen eine Dichtentrennung mit NaCl nachgeschaltet haben, wurde in diesem Versuch die Dichtentrennung, aufgrund der höheren Dichte und einer damit verbundenen vollständigeren Wiederfindungsrate, mit einer ZnCl_2 -Lösung durchgeführt (vgl. Kapitel 2.4.5 und 3.4.4).

Basierend auf den Ergebnissen von Masura et al. (2015) wird die Hypothese aufgestellt und getestet, dass die WPO zu einer vollständigen Entfernung des organischen Materials führt und es zu keinen Komplikationen bei der Dichtentrennung mit ZnCl_2 kommen wird.

3.6.3. Versuch V3: Organikbehandlung verändert nach Masura et al. (2015)

Nachdem es in Versuch V2 (vgl. Kapitel 4.1.2) zu Komplikationen bei der Dichtentrennung gekommen ist und die Organikentfernung unvollständig abgelaufen ist, wurden in V3 (vgl. Anhang B.3) Änderungen an der WPO nach Masura et al. (2015) vorgenommen. Durch die Änderung einzelner Parameter sollte untersucht werden, ob eine Verlängerung der Organikbehandlung und die Erhöhung der Temperatur zu einer besseren bzw. vollständigen Entfernung aller organischen Restpartikel führt. Des Weiteren wurde die Trocknungstemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ reduziert. Zusätzlich wurde untersucht, ob es immer noch zu Reaktionen der Probe durch die Verwendung von ZnCl_2 bei der Dichtentrennung kommen kann.

In Anbetracht der in den Ergebnissen (vgl. 4.1.2) erläuterten Vermutungen für die in V2 aufgetretenen Komplikationen wird angenommen, dass eine Änderung der Behandlungsdauer und der Einstellung der empfohlenen Temperatur zu einer Beseitigung der auftretenden Schwierigkeiten führen sollte.

3.6.4. Versuch V4: Organikbehandlung und Dichtentrennung nach Masura et al. (2015)

Die Ergebnisse aus V3 (vgl. Kapitel 4.1.3) zeigen, dass eine Verlängerung der Organikbehandlung und das Einstellen der optimalen Temperatur zu einer optisch vollständigen Entfernung

von organischen Feststoffen führt. Es kommt jedoch immer noch zu einer Flockenbildung bei der Dichtentrennung mit ZnCl_2 . Masura et al. (2015) berichten in ihrer Studie von keinen Komplikationen bei der Dichtentrennung mit einer NaCl -Lösung. Dies wurde durch persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Martin Löder bestätigt (Löder, 2015). Aus diesem Grund wurde in Versuch V4 (vgl. Anhang B.4) untersucht, ob die Verwendung von NaCl statt ZnCl_2 zu einer erfolgreichen Dichtentrennung führt. In diesem Zug wurde gleichzeitig die maximal mögliche Dichte einer NaCl -Lösung getestet. Laut Literatur liegt diese bei $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ (vgl. Kapitel 2.4.5).

3.6.5. Versuch V5: Test verschiedener Varianten der Organikbehandlung

In den letzten Versuchen wurde davon ausgegangen, dass eine mit ausschließlich H_2O_2 durchgeführte Organikbehandlung für die stark organikhaltigen Mischwasserproben nicht ausreichend ist. Nachdem die vorangegangenen Versuche jedoch gezeigt haben, dass es zu Komplikationen bei der Dichtentrennung mit ZnCl_2 nach der WPO mit Fe(II) kommt und NaCl als Dichtentrennmittel ausgeschlossen wurde, muss nun eine Möglichkeit gefunden werden, welche sowohl eine optimale Elimination der organischen Feststoffe erreicht, als auch eine vollständige Dichtentrennung mit einem für alle Kunststoffe geeigneten Trennmedium ermöglicht. Aus diesem Grund wurden in Versuch V5 (vgl. Anhang B.5) drei Teilversuche gestartet. Die Teilversuche wurden nach dem gleichen Vorgehen durchgeführt und unterscheiden sich lediglich in der Art und Weise der Organikbehandlung. Ab V5 wurden Polycarbonat-Membranfilter für die Filtration verwendet. Durch die Verwendung der gleichen Ausgangsprobe für alle drei Teilversuche wird eine direkte Vergleichbarkeit der einzelnen Vorgehensweisen gewährleistet. In den einzelnen Teilversuchen werden folgende Fragestellungen untersucht:

- **Versuch V5.1:** Reicht eine 24 stündige Organikbehandlung mit 30 %-tiger H_2O_2 für eine vollständige Organikentfernung aus?
- **Versuch V5.2:** Läuft die Organikbehandlung mit zusätzlicher Hitze besser ab?
- **Versuch V5.3:** Können durch zusätzliches Nasssieben mit reichlich VE-Wasser Komplikationen bei einer nachgeschalteten Dichtentrennung mit ZnCl_2 verhindert werden?

3.6.6. Versuch V6: Test Zugabemenge von H_2O_2 bei WPO

Wie die Versuche V5.1 und V5.2 (vgl. Kapitel 4.1.5) zeigten, reicht eine Organikbehandlung ausschließlich mit H_2O_2 nicht für eine vollständige Entfernung von organischem Material aus. Die Verwendung von Fe(II) als Katalysator ermöglicht eine deutlich bessere Eliminierung auf eine kurze Behandlungsdauer gesehen. Aber auch mit dieser Methode konnte keine vollständige Organikentfernung erzielt werden. Aus diesem Grund wurde in Versuch V6 (vgl. Anhang B.6) untersucht, ob eine Änderung der H_2O_2 -Zugabemenge zu einer Verbesserung des Ergebnisses

führt. Wie in V5 wurden drei Teilversuche gestartet, welchen jeweils die gleiche Ausgangsprobe zu Grunde gelegt wurde. In Versuch V6.1 wurde insgesamt fünfmal jeweils 20 mL H₂O₂ zu der Probe gegeben, in V6.2 siebenmal und in V6.3 neunmal.

Nach der Probenaufbereitung wurde der Filter der Teilprobe V6.2 optisch unter dem Mikroskop untersucht um erste Ansätze für die optische Untersuchung zu erarbeiten.

3.6.7. Versuch V7: Reduzierung des Probevolumens

Nachdem V6 (vgl. Kapitel 4.1.6) gezeigt hat, dass die Belegung des Filters mit Organik und Mikroplastikpartikeln nach der Behandlung einer rund 5 L Mischwasserprobe immer noch sehr hoch ist, wurde nun in Versuch V7 (vgl. Anhang B.7) eine Reduzierung des Probevolumens auf 1 L vorgenommen. Es wird angenommen, dass die Reduzierung des Probevolumens zu einer schwächeren Filterbelegung, insbesondere mit organischen Partikeln, führt und die anschließende Identifizierung und Quantifizierung erleichtert wird. Des Weiteren wird angenommen, dass auch ein kleineres Probevolumen nachweisbare, potentielle Mikroplastikpartikel und synthetische Fasern aufweisen wird. Die Probe wurde nach dem gleichen Verfahren wie in V6.1 (vgl. Anhang B.6) aufbereitet. Nach der Aufbereitung fand eine optische Untersuchung des Filters mithilfe eines Mikroskops statt.

3.6.8. Versuch V8: Blindprobe

Die vorangehenden Versuche beschäftigten sich alle mit der Fragestellung der Optimierung eines Verfahrens zur Aufbereitung von Mischwasserproben. Nachdem diese Untersuchungen abgeschlossen sind, wurde in Versuch V8 (vgl. Anhang B.8) das Kontaminationspotential der festgelegten Versuchsdurchführung untersucht. Zur Ermittlung der Kontaminationsrate wurde eine 5 L Blindprobe (VE-Wasser aus dem Labor) nach dem gleichen Vorgehen wie in V6.1 (vgl. Kapitel 3.6.6) behandelt. Anschließend wurde der Filter optisch unter dem Mikroskop auf Kontamination untersucht.

Trotz Berücksichtigung aller in Kapitel 3.5 beschriebenen Vorkehrungen zur Vermeidung von Kontaminationen, ist eine minimale Kontamination der Probe während der Aufbereitung zu erwarten. Es wird vermutet, dass hauptsächlich Fasern als Kontaminanten bei der optischen Untersuchung gefunden werden.

3.6.9. Versuch V9: Herkunft transparenter, körniger Partikel

Wie im Ergebnis von V7 (vgl. Kapitel 4.1.7) und V8 (vgl. Kapitel 4.1.8) beschrieben, weisen die Proben bei der optischen Mikroskopierung eine hohe Anzahl an transparenten Partikeln mit einer körnigen Oberfläche auf. Es besteht die Vermutung, dass die Herkunft dieser Partikel in der ZnCl₂-Lösung liegt. Obwohl die Lösung vor Gebrauch über einen Glasfaserfilter filtriert

wurde, um alle Salzkristalle zu entfernen, ist es wahrscheinlich, dass die bei der Filtration in Lösung vorliegenden ZnCl_2 -Kristalle nicht vollständig aus dem Filter gewaschen werden und bei der Trocknung auf dessen Oberfläche wieder auskristallisieren. In Versuch V9 (vgl. Anhang B.9) wurde optisch untersucht, ob die transparenten, körnigen Partikel von der ZnCl_2 -Lösung stammen.

3.6.10. Versuch V10: IR- oder Raman-Mikrospektroskopie

Während der Versuche zur Verbesserung der Aufbereitungsschritte einer Mischwasserprobe kam die Frage auf, welche eindeutige Identifizierungsmethode für die Proben geeignet ist. Verglichen wurden die FTIR- und die Raman-Mikrospektroskopie, welche am häufigsten in der Praxis angewendet werden (vgl. Kapitel 2.4.6 und Kapitel 2.4.6). Für den Versuch V10 (vgl. Anhang B.10) wurden insgesamt sieben verschiedene Kunststoffsorten aus dem Alltag und eine Celluloseprobe (Toilettenpapier) durch eine Schere oder Feile zu kleinen Partikeln zerkleinert, um anschließend ihre Spektren zu messen (vgl. Abb. 3.3).

Für das Raman-Spektrum wurden die Proben einzeln auf einen Glasfaserfilter filtriert, getrocknet und anschließend gemessen. Die Messungen der IR-Spektren fand ohne einen Filter durch das ATR-IR statt.

Tab. 3.3.: Proben und ihre Quellen für die Vergleichsmessungen von IR- und Ramanspektren

Probe	Quelle
HDPE	grüner Deckel einer Aldi-Wasserflasche
LDPE	leichte Verpackung von Wattepad
PP	Deckel einer Laborflasche
PET	transparente Aldi-Wasserflasche
PES	Fasern eines Fleecepullovers
PS	weiße Schaumstoffverpackung
PVC	Kompaktprobe IFG
Cellulose	Toilettenpapier

3.6.11. Versuch V11: Filterauswahl für die IR-Mikrospektroskopie

Nach der Entscheidung in dieser Arbeit den Fokus auf die IR-Mikrospektroskopie zu legen (vgl. Kapitel 4.1.10), trat die Frage auf, welcher Filter für die IR-Spektroskopie geeignet ist. Diese Überlegungen fanden vor Veröffentlichung der Studie von Löder et al. (2015) statt, welche sich mit genau dieser Fragestellung befasst. Die Ergebnisse dieses Papers wurden in den Ergebnissen mit berücksichtigt.

Ein Filter, der bei der IR-Mikrospektroskopie eingesetzt werden soll, muss mehrere Eigenschaften aufweisen. Zum Einen sollte der Filter eine geringe bis gar nicht vorhandene IR-Aktivität besitzen, um eine Überlagerung der Spektren zu vermeiden. Des Weiteren ist es

von Vorteil, wenn der Filter eine möglichst ebene Oberfläche aufweist. Für den Versuch V11 (vgl. Anhang B.11) wurde von insgesamt 5 verschiedenen Filtern ein Referenzspektrum mittels ATR-IR-Spektroskopie aufgenommen. In Tabelle 3.4 sind die einzelnen untersuchten und verwendeten Filter mit ihren Herstellern und Produktionsdaten aufgelistet.

Tab. 3.4.: Auflistung der untersuchten Filtertypen und ihre Preise

Filtertyp	Material	Hersteller	Ø [mm]	Porengröße [µm]	Preis [€/ 100 Stck]
Cellulose-Nitrat (CN) Membranfilter	Cellulose- Nitrat	Sartorius stedim biotech S.A.	50	0,45	98
Cellulose-Acetat (CA) Membranfilter	Cellulose- Acetat	Sartorius stedim biotech S.A.	50	0,45	121
Qual. Cellulose Filter (Cat No 1003055 Gr. 3)	Cellulose	Whatman	50	6	12
Cyclopore Track Etched Membrane	Poly- carbonat	Whatman	47	1	120
MN 85/70 Glasfaserfilter	Glasfaser	Marcherey- Nagel	50	0,6	18

3.6.12. Versuch V12: IR-Imaging

Nachdem erfolgreich Referenzspektren von einzelnen Kunststoffsorten mit der ATR-IR-Spektroskopie erstellt wurden und nachgewiesen wurde, dass mittels FTIR-Mikrospektroskopie einzelne Partikel identifiziert werden können, muss nun eine Methode entwickelt werden, die es ermöglicht eine komplette Filteroberfläche auf Mikroplastikpartikel zu untersuchen. Ziel sollte es dabei sein, insbesondere den enormen Arbeitsaufwand der IR-Mikrospektroskopie zu minimieren und ein Verfahren zu entwickeln, welches Messungen größtenteils automatisiert durchführt und nur noch eine separate Auswertung der Ergebnisse erfordert. Löder et al. (2015) veröffentlichten zusammen mit den Ergebnissen zu der Untersuchung auf geeignete Filter einen Lösungsansatz mittels IR-Imaging (vgl. Kapitel 2.4.6). Versuch V12 (vgl. Anhang B.12) soll diesen Ansatz auf seine Durchführbarkeit für vorbehandelte Mischwasserproben überprüfen.

Im ersten Schritt wurde für die Überprüfung der Methode eine Probe ausgewählt, bei der bekannt war, aus welchem Material sie besteht. Von einer Peelingprobe (Garnier Skin Naturals Hautklar 3 in 1) wurden verschiedene Partikel auf einen CaF₂-Träger übertragen. Die Spektren einzelner Partikel wurden zunächst gemessen und mit den Referenzspektren verglichen. Aufgrund der angegebenen Inhaltsstoffe ist davon auszugehen, dass in der Probe PE-Partikel vorhanden sind. Es wird vermutet, dass die blauen Partikel der Probe aus PE bestehen.

Nach der Überprüfung, welche der Partikel aus PE bestehen, wurde eine FPA micro-FTIR durchgeführt. Dabei wurden die Einstellungen aus der Studie von Löder et al. (2015) über-

nommen. Insgesamt wurde eine Fläche von 170x170 μm im Transmissionsmodus gemessen. Anschließend wurde ein „chemical imaging“ mit den kunststoffcharakteristischen Bandenbreiten 1479-1426 cm^{-1} und 2946-2830 cm^{-1} durchgeführt und abschließend ausgewertet.

4. Ergebnisse und Auswertungen

4.1. Ergebnisse und Auswertungen der Versuche

4.1.1. Ergebnis V1: Festlegung der Methodenreihenfolge

In Versuch V1 (vgl. Anhang B.1) wurde überprüft, ob eine Dichtentrennung der Proben direkt nach dem Nasssieben (Methode 2) möglich ist oder ob es zu Komplikationen kommen kann. Ergebnis des Versuchs ist, dass Methode 2 nicht für Mischwasserproben geeignet ist. Grund dafür ist der hohe Anteil an organischem Material in der Probe, welcher die Dichtentrennung beeinträchtigte. Abbildung (4.1) zeigt die Dichtentrennung vor Organikbehandlung nach einer Sedimentationsdauer von 2 Tagen. Es ist deutlich sichtbar, dass das organische Material in Konglomeraten vorlag. Auf der einen Seite führte dies zu einem Aufsteigen von organischen Partikeln zusammen mit nicht organischen Partikeln (z.B. Sedimenten), welche in der Regel aufgrund ihrer hohen Dichte hätten absinken müssen. Auf der anderen Seite sanken die Konglomerate aufgrund ihres Eigengewichts nach unten, wobei auch Mikroplastikpartikel mitsedimentieren konnten. Auch nach 2 Tagen ungestörter Sedimentation befanden sich einige Partikel in der Schwebelage.



Abb. 4.1.: Versuch V1 - Dichtentrennung nach 2 Tagen ungestörter Sedimentation

Für alle weiteren Versuche wird aus diesem Grund Methode 2 aus den Untersuchungen ausgeschlossen. Methode 1, bei der erst eine Organikbehandlung der Probe durchgeführt wird, bevor eine Dichtentrennung zur Separation der Plastikpartikel von Sedimentpartikeln stattfindet,

soll weiter betrachtet werden.

Eine Filtration der aufgeschwommenen Partikel auf einen Glasfaserfilter war aufgrund der großen Restmenge an organischem Material nicht möglich. Der Filter war bereits nach 20 mL mit Partikeln zugesetzt.

4.1.2. Ergebnis V2: Organikbehandlung nach Masura et al. (2015)

Mithilfe von Versuch V2 (vgl. Anhang B.2) sollte herausgefunden werden, ob die Organikbehandlung nach Masura et al. (2015) für Mischwasserproben geeignet ist. Während des Versuchs konnten mehrere Beobachtungen gemacht werden.

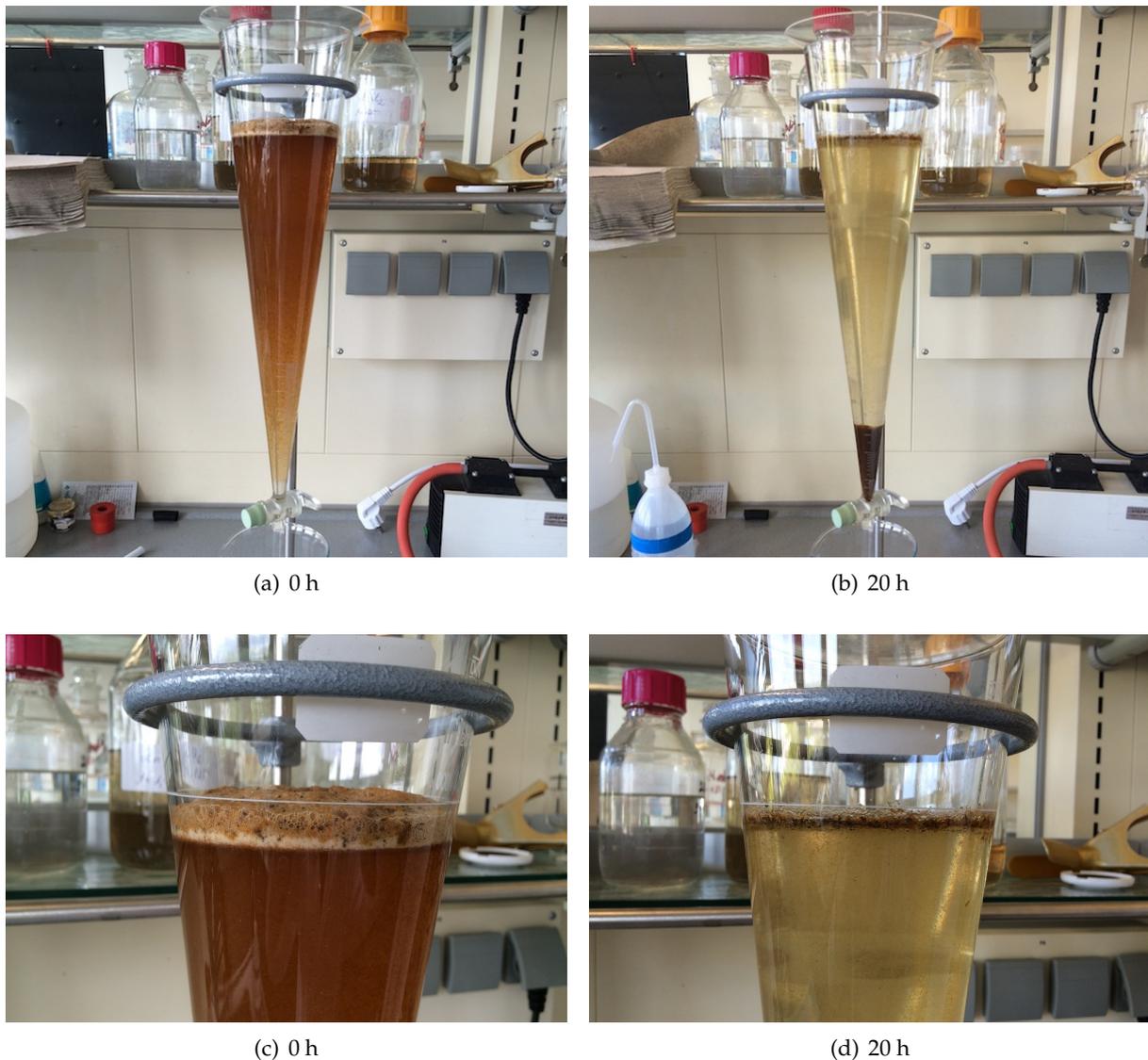


Abb. 4.2.: Versuch V2 - Dichtentrennung nach 0h (a+c) und nach 20 h (b+d)

Die Organikentfernung nach Masura et al. (2015) war nicht vollständig. Auch nach fünfma-

liger Wiederholung von H_2O_2 -Zugabe während der Organikbehandlung waren am Ende noch organische Reststoffe in der Probe gut sichtbar. Es wird vermutet, dass dieses Ergebnis zwei Ursachen hat: (1.) Masura et al. (2015) empfehlen eine Temperatur von $75\text{ }^\circ\text{C}$ bei der WPO, welche in diesem Versuch aufgrund eines technischen Fehlers nicht erreicht wurde. Es wurden lediglich $50\text{ }^\circ\text{C}$ beim Erhitzen erreicht. Daraus lässt sich schließen, dass die Temperatur bei der katalysatorgesteuerten Behandlung eine wichtige Rolle spielt. (2.) Es ist davon auszugehen, dass die Dauer der WPO für Mischwasserproben höher anzusetzen ist.

Nach der Zugabe der ZnCl_2 -Lösung zu der mit H_2O_2 und Fe(II) -Lösung behandelten Probe begann die Lösung stark zu schäumen und eine Gasblasenbildung war deutlich sichtbar (vgl. Abb. 4.2). Insbesondere die Oberfläche zeigte eine über 1 cm dicke Schaumschicht (vgl. Abb. 4.2c). Auch nach zwei Tagen Sedimentation war die Gasblasenbildung noch deutlich sichtbar und der Blasenfilm auf der Oberfläche immer noch vorhanden (vgl. Abb. 4.2d). Des Weiteren schlug die Farbe der Lösung bei Zugabe von ZnCl_2 sofort von leicht gelblich auf rötlich-braun um (vgl. Abb. 4.2a). Nach einiger Zeit bildeten sich aus der Verfärbung rötlich-braune Flocken, welche teilweise langsam sedimentierten bzw. an die Oberfläche aufstiegen. Die Flockung behinderte deutlich die Dichtentrennung. Die rötlich-braune Farbe der Lösung und der Flocken erinnert stark an Fe(III) . Es wird daher geschlossen, dass die Vermischung der WPO-behandelten Probe mit ZnCl_2 zu einer Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) geführt haben kann.

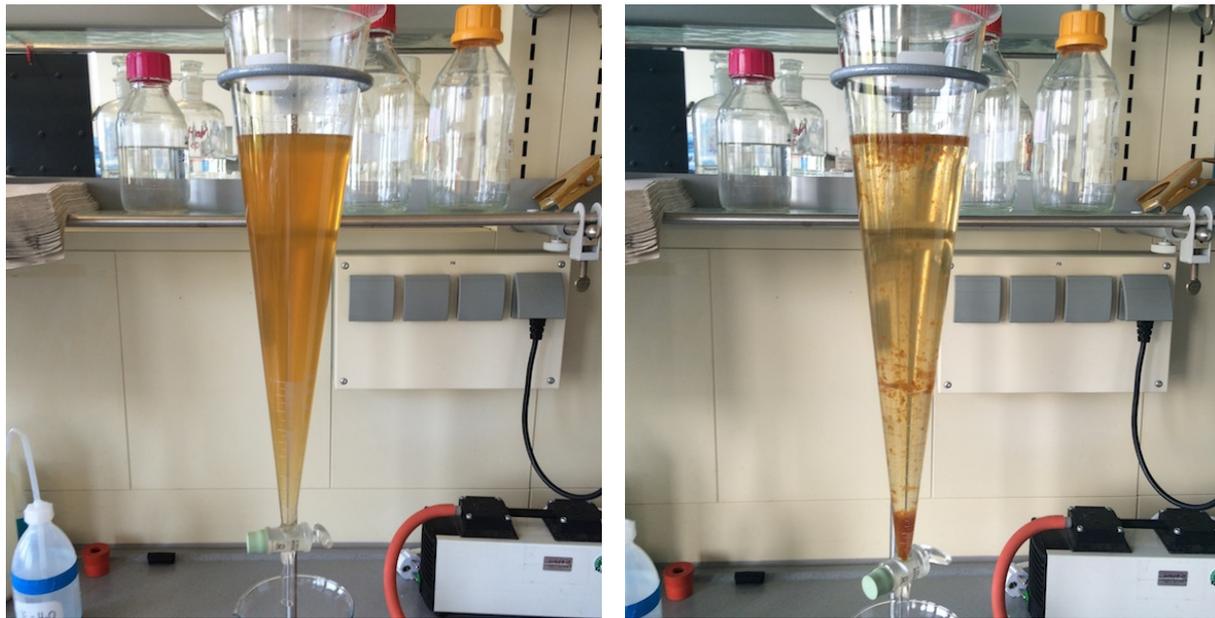
Aufgrund der starken Flockenbildung konnte bei der Filtration nur ein Teil der oben aufgeschwommenen Partikel auf zwei Filter vakuumfiltriert werden. Die Filter waren insgesamt stark belegt und sind für weitere optische Untersuchungen ungeeignet (vgl. Abb. 4.3).



Abb. 4.3.: Versuch V2 - Filter 1 (links) und Filter 2 (rechts) nach teilweiser Vakuumfiltration der aufgeschwommenen Partikel nach Dichtentrennung

4.1.3. Ergebnis V3: Organikbehandlung verändert nach Masura et al. (2015)

Versuch V3 (vgl. Anhang B.3) setzte sich mit der Fragestellung auseinander, ob eine Verlängerung der Organikbehandlung und die optimale Temperatur von $75\text{ }^\circ\text{C}$ dazu führen, dass die restlichen organischen Materialien zersetzt werden, so dass das dabei verwendete H_2O_2 eliminiert wird und es bei der anschließenden Dichtentrennung zu keinen Komplikationen kommt.



(a) Dichtentrennung nach 1 h

(b) Dichtentrennung nach 4 h



(c) Filter 1, Filter 2, Filter 3 und Filter 4 (v.r.n.l) nach Vakuumfiltration

Abb. 4.4.: Versuch V3 - Dichtentrennung nach 1h (a) und nach 4 h (b) mit deutlich sichtbarer Flockenbildung; Filter nach Vakuumfiltration der aufgeschwemmten Partikel (c)

Während der WPO verfärbte sich die Probelösung leicht gelblich, wie bereits davor in Versuch V2. Nach fünfmaliger Zugabe von H_2O_2 und einer Gesamtbehandlungsdauer von 24 h waren nach der Organikentfernung keine organischen Reste (insbesondere Cellulose in Form von Toilettenpapier) mehr sichtbar. Dies zeigt, dass eine verlängerte Probebehandlung mit H_2O_2 und $\text{Fe}(\text{II})$ als Katalysator zu einer besseren und augenscheinlich vollständigeren Eliminierung der organischen Feststoffe führt. Der Vergleich mit der Probe aus dem vorangehenden Versuch in Bezug auf die Organikbehandlung ist jedoch nicht ganz leicht, da die für die einzelnen Versuche verwendeten Proben aufgrund unterschiedlicher Probezeiträume nicht die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Da die zu ermittelnde Methode jedoch für Mischwasserproben aller Art durchzuführen sein soll, ist es für die weiteren Versuche wichtig, weiter zu beobachten, ob die Organikbehandlung nach V3 auch für andere Proben einsetzbar ist.

Genau wie in V2 erfolgte bei Zugabe der ZnCl_2 -Lösung zu der Probe ein direkter Farbumschwung auf rötlich-braun (vgl. Abb. 4.4 a). Nach einiger Zeit bildeten sich wieder rötlich-braune Flocken (vgl. Abb. 4.4 b), welche vermutlich aus einer Reaktion zwischen dem Fe(II) und dem ZnCl_2 entstanden sind und die Dichtentrennung behinderten. Eine Gas- und Schaumbildung blieb dieses Mal aus, weshalb davon ausgegangen wird, dass der Großteil des H_2O_2 aus der Probe entfernt wurde.

Aufgrund der großen Menge an aufgeschwommenen Partikeln wurden insgesamt vier Filter für die Vakuumfiltration benötigt, um alle restlichen Feststoffe von der Oberfläche abzufiltrieren (vgl. Abb. 4.4 c). Alle vier Filter waren jedoch stark belegt und für weitere optische Untersuchungen - auch wegen der Färbung - nicht zu verwenden.

4.1.4. Ergebnis V4: Organikbehandlung und Dichtentrennung nach Masura et al. (2015)

In Versuch V4 (vgl. Anhang B.4) wurde das Gesamtverfahren nach Masura et al. (2015) angewendet, welches neben der WPO mit Fe(II) -Lösung eine Dichtentrennung mit einer NaCl -Lösung vorsieht. Die angesetzte NaCl -Lösung erreichte eine maximale Dichte von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$. Dies entspricht einer deutlich geringeren Dichte als eine ZnCl_2 -Lösung und kann dazu führen, dass schwere Plastiksorten wie beispielsweise PET oder PVC bei der Dichtentrennung absinken und nicht weiter betrachtet werden können.

Nach 24-stündiger Organikbehandlung waren optisch keine organischen Restpartikel mehr in der Probe zu erkennen. Die Zugabe von H_2O_2 zu der mit Fe(II) versetzten Probe führte zu einem sofortigen Farbumschwung von transparent zu gelb. Die anschließende Dichtentrennung mit NaCl lief erfolgreich und ohne weitere Komplikationen ab. Es kam weder zu einem Farbumschwung von gelb zu rötlich-braun, noch bildeten sich Gasblasen oder eine sichtbare rötlich-braune Flockung (vgl. Abb. 4.5 a+b). Es wird vermutet, dass der pH-Wert eine entscheidende Rolle bei der Vermeidung bzw. Entstehung der rötlich-braunen Flocken spielt. Der pH-Wert der ZnCl_2 -Lösung zeigte im Vergleich zu der NaCl -Lösung große Unterschiede. Bei NaCl wurde ein pH-Wert von 6,5 gemessen, wohingegen der pH-Wert der ZnCl_2 -Lösung bei 1,38 lag.

Nach der Dichtentrennung konnte problemlos das gesamte obere Drittel auf einen einzigen Cellulose-Nitrat-Membranfilter vakuumfiltriert werden (vgl. Abb. 4.5 c). Der Filter war jedoch nach dem Trocknen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sehr spröde und konnte für die weitere Untersuchung nicht verwendet werden. Auch die starke Filterbelegung ist sowohl für eine optische als auch IR-/Raman-Spektroskopie nicht geeignet.

Obwohl die Dichtentrennung mit NaCl keine Komplikationen gezeigt hat, wird für diese Arbeit die maximale Dichte von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ als nicht ausreichend erachtet, da das Ziel in der Erarbeitung einer ganzheitlichen Methode auch in Bezug auf alle Plastiksorten liegt. Des Wei-

teren wird die Verwendung von Cellulose-Nitrat-Membranfiltern für die nächsten Versuche ausgeschlossen.

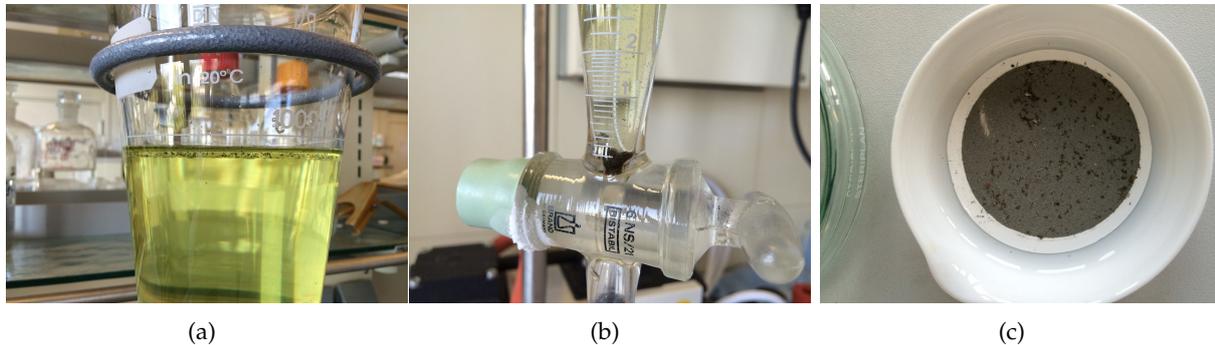


Abb. 4.5.: Versuch V4 - Dichtentrennung nach 4 Stunden (a+b): Die leichten Partikel sind bereits an die Oberfläche aufgetrieben (a) und die schweren abgesunken (b); Cellulose-Nitrat-Membranfilter nach Vakuumfiltration (c)

4.1.5. Ergebnis V5: Test verschiedener Varianten der Organikbehandlung

Der Versuch V5 (vgl. Anhang B.5) wurde in drei Teilversuche unterteilt und untersuchte das unterschiedliche Verhalten der Probe bei Änderungen in der Organikbehandlung. Im Folgenden werden die Beobachtungen und Schlussfolgerungen aus den einzelnen Teilversuchen beschrieben.

Versuch V5.1



Abb. 4.6.: Versuch V5.1 - Rötlich-brauner Niederschlag nach 24 h Dichtentrennung

Die Organikbehandlung ausschließlich mit H_2O_2 ohne Erhitzen aus V5.1 führte zu einer unvollständigen Entfernung von organischen Partikeln. Es sind deutlich sichtbare Cellulosereste in der Probe vorhanden. Bei der anschließenden Dichtentrennung fing die Probe nach Zugabe der ZnCl_2 -Lösung stark an zu schäumen. Diese Gasblasenbildung war auch nach 24 h deutlich sichtbar (vgl. Abb. 4.7 a) und wird auf die Anwesenheit von H_2O_2 in Kombination mit ZnCl_2 zurückgeführt. Weiterhin bildete sich nach einiger Zeit ein rot-orange-brauner Niederschlag, obwohl für die Probe kein Fe(II) als Katalysator eingesetzt wurde (vgl. Abb. 4.6). Die Flocken sedimentierten in V5.1 vollständig und schwammen nicht an die

Oberfläche. Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Flockung aus der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) resultiert. Diesmal wird vermutet, dass eine Verunreinigung der Gefäße bzw. der

Probe mit Fe(II) zu der Flockenbildung geführt haben könnte. Eine Wiederholung des Versuchs wurde jedoch nicht durchgeführt, da eine unvollständige Organikentfernung vorlag und demnach dieses Vorgehen für die nächsten Versuche nicht weiter verfolgt wurde. Der Filter aus diesem Versuch zeigte wie zu erwarten nach einer unvollständigen Organikbehandlung eine starke Belegung und war für weitere optische Untersuchungen nicht zu gebrauchen (vgl. Abb. 4.7 c).

Versuch V5.2

Im Vergleich zu V5.1 ermöglichte die Verwendung von Hitze in V5.2 zusammen mit H₂O₂ eine bessere Organikentfernung. Die Probe wies nach der Behandlung nur noch wenige Cellulosereste auf. Nach Zugabe der ZnCl₂-Lösung kam es zu einem schwachen Aufschäumen der Probe. Auch nach 24 h war die Gasblasenbildung noch deutlich sichtbar (vgl. Abb. 4.7 c). Sowohl der Farbumschwung als auch die Flockenbildung blieben in diesem Teilversuch aus. Trotz der gut gelungenen Dichtentrennung ist die Verwendung von H₂O₂ mit gekoppelter Hitze für die Behandlung von Mischwasserproben nicht ausreichend. Die starke Filterbelegung nach der Filtration belegt die schlechte Eliminierung der organischen Reste (vgl. Abb. 4.7 d).

Versuch V5.3

Versuch V5.3 ging wieder nach dem leicht abgewandelten Verfahren der WPO von Masura et al. (2015) wie in V3 vor. Nach der 24 stündigen WPO mit Fe(II) als Katalysator waren optisch keine Cellulosereste in der Probe zu erkennen. Das anschließende Waschen der Probe über ein 63 µm Edelstahlsieb zeigte jedoch, dass die Probe noch relativ viele Feststoffe enthielt, die wegen ihres äußeren Erscheinungsbildes nicht alle auf eine Mikroplastikpartikelbelastung zurückzuführen waren. Bei der nachgeschalteten Dichtentrennung blieben sowohl der Farbumschwung als auch die Flockenbildung und Gasblasenbildung aus (vgl. Abb. 4.7 e). Der Polycarbonatfilter wog im Vergleich zu den anderen Proben deutlich weniger (vgl. Tab. B.4), wies eine deutlich geringere Filterbelegung auf (vgl. Abb. 4.7 f) und konnte für weitere optische Untersuchungen verwendet werden. Dies kann auf eine bessere Entfernung von organischen Feststoffen zurückgeführt werden. Es muss allerdings auch beachtet werden, dass das Waschen als Zwischenschritt zu zusätzlicher Probenkontamination führen und es zu einem Verlust von Probepartikeln kommen kann, die nicht vollständig vom Sieb zum nächsten Arbeitsschritt überführt werden. Trotz der Nachteile, die der neue Arbeitsschritt mit sich bringt, ist diese Methode in der Gesamtbetrachtung die vielversprechendste und soll weiter untersucht werden.

Eine weitere Beobachtung der Versuche ist, dass viele kleine Partikel (auch Partikel <1 mm) aufgrund der Organikkonglomerate (Toilettenpapier, etc.) beim ersten Nasssieben im 1 mm-Analysesieb hängen bleiben und eine vollständige Betrachtung der Fraktion <1 mm nicht mög-

lich ist. Alle weiteren Proben werden aus diesem Grund im ersten Schritt nur noch über ein $63\ \mu\text{m}$ -Analysesieb gesiebt.



(a) V5.1 - Dichtentrennung



(b) V5.1 - Filter



(c) V5.2 - Dichtentrennung



(d) V5.2 - Filter



(e) V5.3 - Dichtentrennung



(f) V5.3 - Filter

Abb. 4.7.: Versuch V5 - Dichtentrennung nach jeweils 24 h (a, c, e) und dazugehörige Filter (b, d, f): Bei V5.1 (a) und V5.2 (c) kam es zu Gasblasenbildung, wohingegen V5.3 (e) ohne Komplikationen ablief

4.1.6. Ergebnis V6: Test Zugabemenge von H_2O_2 bei WPO

Versuch V6 (vgl. Anhang B.6) konzentrierte sich auf die Optimierung der Organikbehandlung durch Änderung der Menge an H_2O_2 bei gleichbleibender Versuchsdauer. Bei allen drei Versuchen schäumten die Proben bei Zugabe von H_2O_2 stark auf. Die Siebe im Waschzwischen Schritt zeigten, dass die nach optischem Anschein abgelaufene Organikentfernung nicht vollständig war (vgl. Abb. 4.8 links). Auf dem 1 mm Sieb blieben nur wenige Partikel hängen, die aufgrund von Form und Farbe nicht als Mikroplastikpartikel sondern organische Reste identifiziert wurden. Nach der Vakuumfiltration konnte ein erster optischer Vergleich der Filter gezogen werden. Es ist zu erkennen, dass die Belegungen der Filter sich nur minimal unterscheiden (vgl. Abb. 4.8 rechts) und mit zunehmender H_2O_2 -Zugabe die Filterbelegung leicht abnimmt. Auch der Vergleich der erhobenen Gewichtsdaten (vgl. Tab. B.5) zeigte eine nur geringe Abnahme der Masse der Filterbelegung.



Abb. 4.8.: Versuch V6 - Waschen der Probe V6.3 über einem 63 μm Analysesieb zeigt Organikreste nach WPO (links); Filter der 3 Teilversuche V 6.1 (5x H_2O_2 -Zugabe), V 6.2 (7x H_2O_2 -Zugabe) und V 6.3 (9x H_2O_2 -Zugabe) (v.l.n.r) (rechts)

Alle drei Teilversuche zeigten, dass der Waschzwischen Schritt erfolgreich zu einer Vermeidung der Flockenbildung führt und in den weiteren Versuchen auch weiterhin verfolgt werden sollte. Es wird vermutet, dass durch das Waschen überschüssiges H_2O_2 und Fe(II) aus der WPO-behandelten Probe entfernt wird und somit keine Reaktionen zusammen mit dem ZnCl_2 auftreten können.

Die optische Untersuchung fand am Filter von V6.2 statt (vgl. Abb. 4.9). Aufgrund des zeitlichen Aufwandes wurde insgesamt nur ein Viertel der Filteroberfläche untersucht. Dabei war zu erkennen, dass der Filter immer noch sehr stark mit organischen Partikeln belegt war (vgl. Abb. 4.9 (c)), was zu einer teilweisen bzw. vollständigen Überlagerung der Plastikpartikel und -fasern führte. Bei dunklen bis schwarzen Partikeln waren unter dem Durchlichtmikroskop keine Feinstrukturen mehr erkennbar. Daraus folgt, dass bei diesen Partikeln keine Unterscheidung zwischen potentiell Mikroplastik und Organik getroffen werden und keine Identifizierung stattfinden kann. Die Auswertung des Filters ergab, dass auf der untersuchten Filteroberfläche insgesamt 80 Fasern und 51 Partikel vorhanden waren. Hochgerechnet auf die gesamte Oberfläche sind das 320 Fasern und 204 Partikel (bezogen auf 4,9 L Probevolumen).

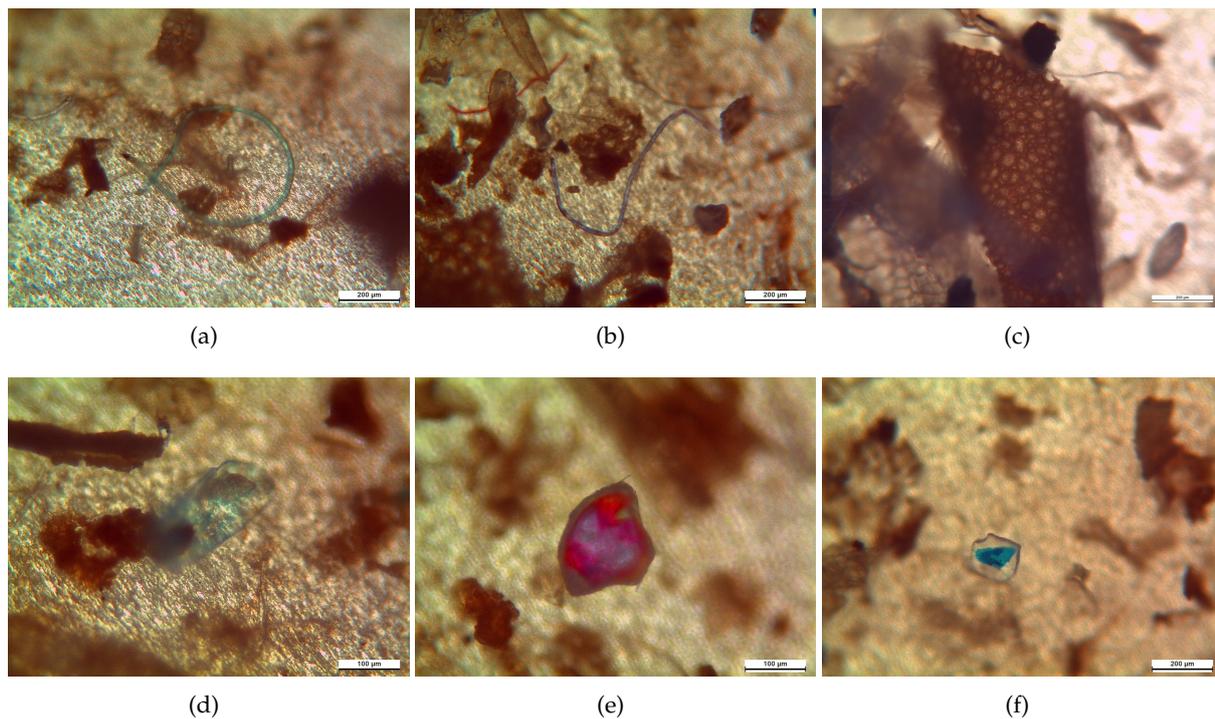


Abb. 4.9.: Versuch V6 - Mikroskopie: Auswahl an aufgenommenen Fasern (a+b), Organik (c) und Partikeln (d-f) aus Versuch V6.2

Bei den Fasern handelte es sich hauptsächlich um bunte oder transparente Fasern, wobei die transparenten Fasern auch hier wieder schwer von Organik zu unterscheiden waren. Die Länge der untersuchten Fasern variierte stark zwischen $200\ \mu\text{m}$ und $>1000\ \mu\text{m}$. Als Partikel wurden nur bunte Partikel gezählt. Öfter waren folienartige Partikel vorzufinden, die mehrere Farben gleichzeitig aufwiesen. Im Durchschnitt waren die Partikel zwischen 100 und $300\ \mu\text{m}$ groß. Verwunderlich ist der mit $9\ \mu\text{m}$ kleinste gefundene Partikel. Ein Grund für die Anwesenheit von Partikeln $<63\ \mu\text{m}$ könnte sein, dass sich diese an den größeren Organikresten verfangen haben und somit im Sieb gehalten wurden, anstatt ausgewaschen zu werden. Der zeitliche Aufwand für die optische Untersuchung ist mit $3\ \text{h}$ für ein Viertel der Filteroberfläche sehr hoch. Auch ist es besonders wichtig, dass die optische Identifizierung von einer in diesem Bereich erfahrenen Person durchgeführt wird. Ohne ausreichende Übung ist die Unterscheidung zwischen Organik und Kunststoff oft schwer.

4.1.7. Ergebnis V7: Reduzierung des Probevolumens

Wie bereits in V6 verlief die Probenbehandlung bei Versuch V7 (vgl. Anhang B.7) ohne weitere Komplikationen. Auch die Fraktion $63\ \mu\text{m}$ bis $1\ \text{mm}$ enthielt nach der WPO mit Fe(II) auf dem Sieb sichtbare Organikreste. Es blieben nur wenige Partikel größer $1\ \text{mm}$ im Analysesieb nach WPO hängen, von denen aufgrund der optischen Begutachtung keiner als Mikroplastikpartikel

identifiziert wurde. Für eine bessere Identifizierung der Partikel <1 mm wurde die Hälfte des Polycarbonatfilters (vgl. Abb. 4.10 und B.14) unter dem Mikroskop betrachtet. Das Ergebnis der Mikroskopie waren insgesamt 20 farbige Partikel, 100 Fasern und viele transparente, körnige Partikel. Die farbigen Partikel wiesen überwiegend folienartige Strukturen auf (vgl. Abb. B.14 d-e) und ihre Größe lag zwischen $80\ \mu\text{m}$ bis $320\ \mu\text{m}$. In diesem Versuch wurden nur Partikel $>63\ \mu\text{m}$ betrachtet und gezählt, da die Maschenweite des kleinsten Analysesiebes bei $63\ \mu\text{m}$ lag und eine Auszählung nur ab dieser Größe vollständig sein konnte.

Der Großteil der Fasern war wie bereits in den anderen Versuchen transparent (vgl. Abb. B.14 a). Die Größe der Fasern lag zwischen $300\ \mu\text{m}$ bis über $1000\ \mu\text{m}$. Mit einer durchschnittlichen Dicke von $15\ \mu\text{m}$ waren die Fasern sehr dünn. Rechnet man die Ergebnisse aus den aufgeführten Beobachtungen hoch, so ergibt sich eine Menge von 200 Fasern und 40 Partikel in 1 L Mischwasserprobe.

Aufgrund der insgesamt geringeren Filterbelegung als in V6.2 kommt es zu deutlich weniger Überlagerung einzelner Partikel durch Organik und die optische Auswertung konnte deutlich schneller durchgeführt werden. Insgesamt ist die Filterbelegung bei V7 deutlich besser als bei V6.2. Auch ist davon auszugehen, dass eine eventuell nachgeschaltete IR-/Raman-Spektroskopie bei geringer Filterbelegung erfolgreicher stattfinden kann.



Abb. 4.10.: Versuch V7 - Polycarbonatfilter nach Vakuumfiltration

4.1.8. Ergebnis V8: Blindprobe

Ziel von Versuch V8 (vgl. Anhang B.8) war es, herauszufinden, wie groß die Kontaminationsrate der Versuchsdurchführung ist. Die hierfür verwendete Blindprobe enthielt zum Zeitpunkt der Probenahme keine sichtbaren Verunreinigungen. Wie zu erwarten, blieben beim Waschzwischen Schritt über den Siebturm keine mit bloßem Auge sichtbare Partikel in den Sieben hängen. Die anschließende Dichtentrennung erfolgte ohne Komplikationen. Eine erste visuelle Untersuchung zeigte eine gelbliche Färbung des Polycarbonatfilters und einige dunkle Partikel auf der Filteroberfläche (vgl. Abb. 4.12). Genauere Aussagen über die Kontamination konnten aber erst nach der optischen Mikroskopierung getroffen werden. Insgesamt wurde aufgrund des zeitlichen Arbeitsaufwandes ein Viertel der Oberfläche mikroskopiert (vgl. Abb. 4.13). Das Ergebnis der Auszählung ergab, dass auf dem untersuchten Viertel des Filters 16 farbige Partikel und 31 Fasern vorzufinden waren. Die farbigen Partikel (vgl. Abb. 4.13 c+d) wiesen hauptsächlich folienartige Strukturen auf, deren Größe zwischen 10 und $520\ \mu\text{m}$ lag. Der Großteil der identifizierten Fasern war transparent (vgl. Abb. 4.13 a+b). Ihre Länge lag zwischen $290\ \mu\text{m}$ und $>1600\ \mu\text{m}$ mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $15\ \mu\text{m}$. Ne-

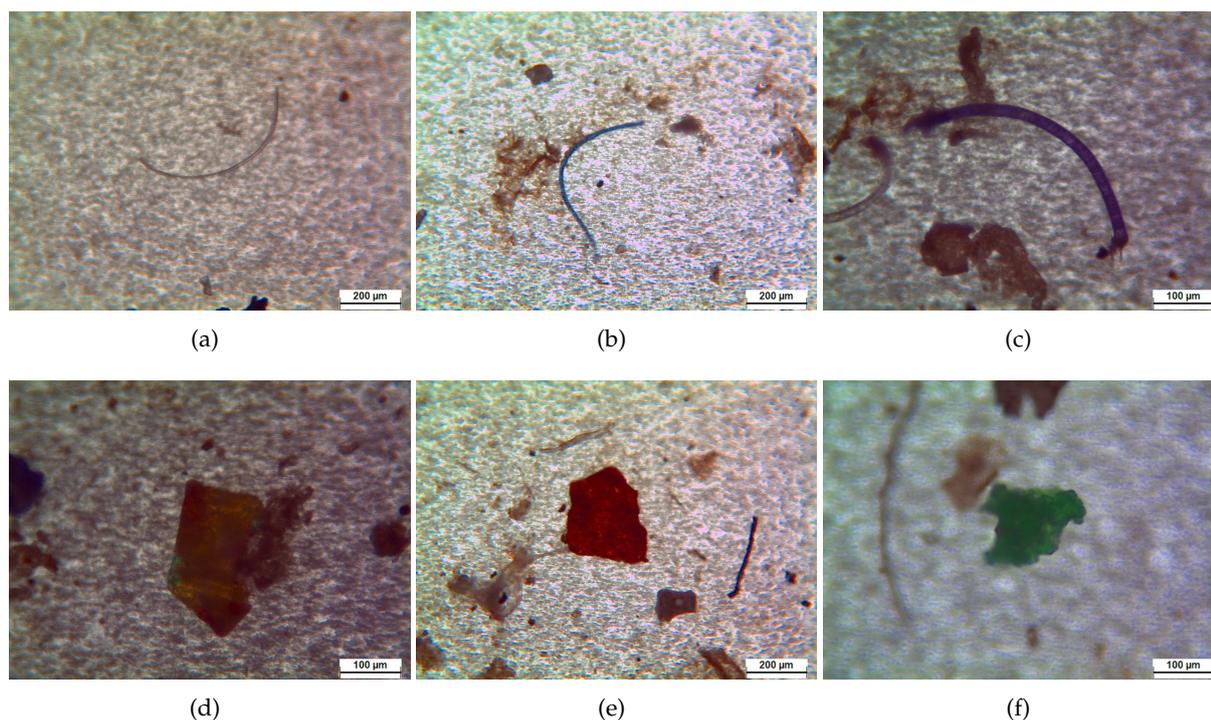


Abb. 4.11.: Versuch V7 - Mikroskopie: Auswahl an aufgenommenen Fasern (a-c) und (folienartige) bunte Partikel (d-f) aus Versuch V7

ben den Partikeln und Fasern enthielt die Probe noch zahlreiche transparente, körnige Partikel (>65 Stück), deren Ursprung unbekannt ist (vgl. Abb. 4.13 e+f).



Abb. 4.12.: Versuch V8 - Filter nach Vakuumfiltration der Blindprobe

Rechnet man die Partikel und Fasern auf die gesamte Filteroberfläche hoch, so kommt man zu einer Kontaminationsrate der Versuchsdurchführung von insgesamt 124 Fasern (überwiegend transparent) und 64 Partikel (überwiegend folienartige Partikel) bei einer 5 L-Probe. Im Vergleich zu V6.2 sind das weniger Partikel und Fasern, die als potentielle Mikroplastikpartikel identifiziert wurden. Eine eindeutige Identifizierung kann jedoch nur mithilfe von IR- oder Raman-Mikrospektroskopie erfolgen. Die folienartigen Partikel, welche bereits in V6.2 (vgl. Kapitel 4.1.6) und in V7 (vgl. Kapitel 4.1.7) identifiziert wurden, scheinen aus dem Aufbereitungsprozess zu kommen. Es wird angenommen,

dass die Kontaminationsrate unabhängig der Probemenge ist, weil jeder Arbeitsschritt immer gleich durchgeführt wird. Aufgrund des zeitlichen Rahmens der Arbeit erfolgte jedoch keine Überprüfung der Annahme.

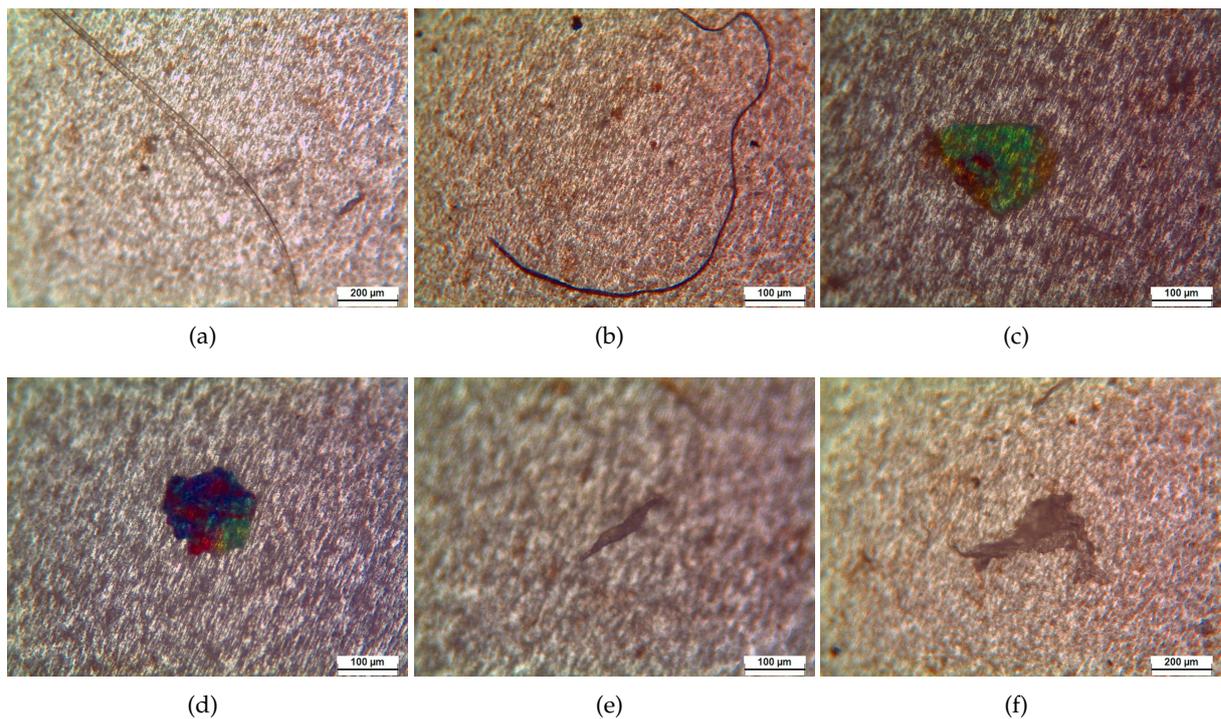


Abb. 4.13.: Versuch V8 - Mikroskopie: Auswahl an aufgenommenen Fasern (a+b), folienartige bunte Partikel (c+d) und körnig transparente Partikel (e+f) aus Versuch V8

4.1.9. Ergebnis V9: Herkunft transparenter, körniger Partikel

Versuch V9 (vgl. Anhang B.9) untersuchte, ob die in Versuch V7 und V8 beobachteten transparenten Partikel mit körniger Oberfläche von der ZnCl_2 -Lösung stammten. Die mikroskopische Untersuchung des Polycarbonatfilters ergab, dass mehrere dieser transparenten Partikel auf der Filteroberfläche vorhanden waren (vgl. Abb. 4.14 a). Die Größe der Partikel lag zwischen 50 und 120 μm . Der Vergleich mit den Partikeln aus V8 zeigte eine Ähnlichkeit der Strukturen und Größe der einzelnen Partikel. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die körnigen, transparenten Partikel ihren Ursprung in der ZnCl_2 -Lösung haben und somit für die Zählung der potentiellen Mikroplastikpartikel ausgeschlossen werden müssen. Eine eindeutige Identifizierung mittels IR-/Raman-Spektroskopie wurde aufgrund des zeitlichen Rahmens der Arbeit nicht durchgeführt.

Neben den transparenten Partikeln waren sowohl mit bloßem Auge als auch unter dem Mikroskop rote Partikel zu sehen (vgl. Abb. 4.14 b). Die Herkunft dieser Partikel ist nicht bekannt. Es wird jedoch vermutet, dass es bei der Filtration zu einer Kontamination des Filters durch den Gummistopfen gekommen sein kann. Auch Fasern waren auf der Filteroberfläche wiederzufinden, was verdeutlicht, dass bereits ein einziger Arbeitsschritt in der Aufbereitungskette ein hohes Kontaminationspotential besitzt.

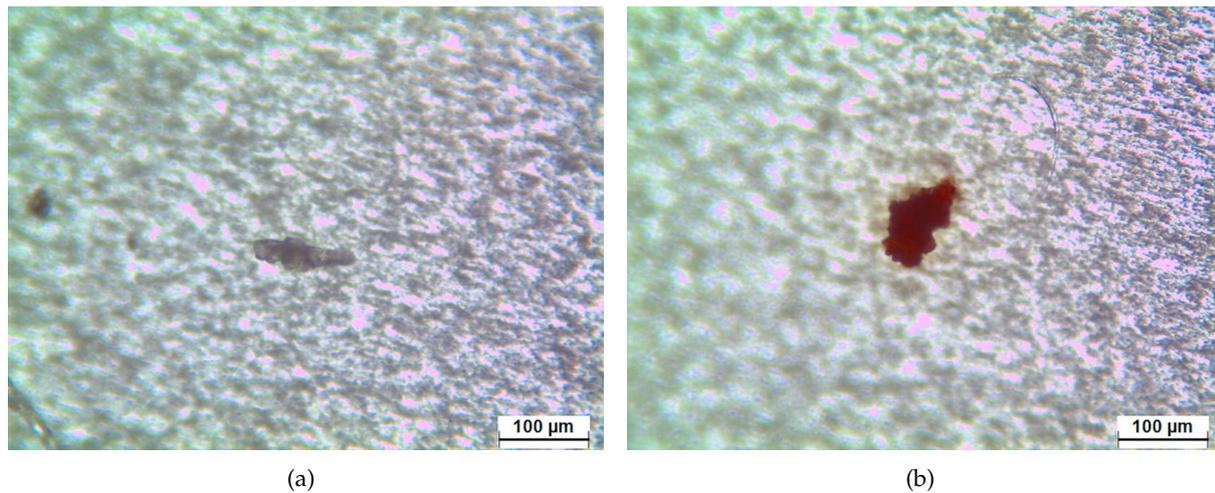


Abb. 4.14.: Versuch V9 - Körnig, transparente Partikel (a) und rötliche Partikel (b) bei der optischen Untersuchung mit dem Mikroskop nach Filtration einer reinen ZnCl_2 -Lösung

4.1.10. Ergebnis V10: IR- oder Raman-Mikrospektroskopie

Versuch V10 (vgl. Anhang B.10) verglich die Identifizierungsmethoden FTIR- und die Raman-Mikrospektroskopie. In der ersten Messreihe wurden die Kunststoffproben (vgl. Tab. 3.3) unter dem Raman-Mikrospektrometer gemessen. Bei den Spektren wurde deutlich, dass die Proben PES und Cellulose starke Fluoreszenz aufweisen. Das Auftreten der starken Fluoreszenz bei der Celluloseprobe ist nicht weiter verwunderlich, da das Phänomen bei der Raman-Spektroskopie bekannt ist (vgl. Kapitel 2.4.6). Die Fluoreszenz bei der PES-Probe ist nicht genau zu erklären, zeigt jedoch gut, dass bereits kleinste Mengen fluoreszierender Fremdstoffe (z.B. ein dünner Biofilm) das zu messende Raman-Signal überlagern können und damit eine Identifizierung des Partikels nicht möglich ist. Da die vorangegangenen Versuche verdeutlicht haben, dass eine vollständige Entfernung von organischen Störpartikeln in einer Mischwasserprobe nicht realisierbar ist, ist davon auszugehen, dass die Methode der Raman-Mikrospektroskopie für diese Art von Proben nicht geeignet ist. Aus diesem Grund wurde der Fokus im weiteren Verlauf der Messreihe auf die IR-Mikrospektroskopie gesetzt.

Mittels eines ATR-IR-Spektrometers wurden die Spektren ausgewählter Kunststoffpolymere (vgl. Abb. 4.15) und von Cellulose (vgl. Abb. B.20) aufgenommen. Diese Erhebung einer Referenzdatenbank ist für weitere Messungen von erheblicher Bedeutung (Löder, 2015). Die darin enthaltenen Referenzspektren können für einen Vergleich von Spektren aus Realproben herangezogen werden. Von ein und derselben Kunststoffsorte müssen jedoch mehrere Spektren gemessen werden, da diese aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenstruktur leicht voneinander abweichen können. Der Vergleich der bei der Messung entstandenen Spektren mit in anderen Studien veröffentlichten Spektren (z.B. Browne et al., 2011; Löder et al., 2015; Mintening et al., 2014) zeigt eine hohe Übereinstimmung der Ergebnisse.

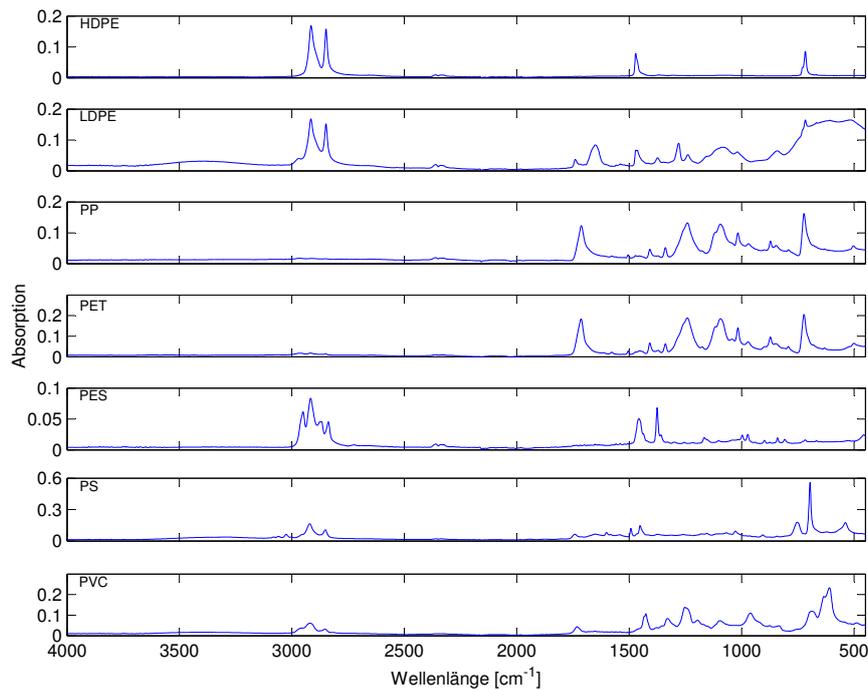


Abb. 4.15.: Versuch V10 - ATR-IR-Spektren der Kunststoffsorten HDPE, LDPE, PP, PET, PES, PS und PVC gemessen im Wellenlängenbereich $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$

Die Interpretation von IR-Spektren erfordert ebenso wie die Erstellung der Spektren viel Übung. Da der erforderliche zeitliche Aufwand den Rahmen der Arbeit überschritten hätte, wird hier nur exemplarisch eine Interpretation des HDPE-Spektrums aufgeführt. Die beiden scharfen Peaks im Wellenlängenbereich $2980\text{-}2780\text{ cm}^{-1}$ sind typisch für CH -Streckschwingungen (Löder et al., 2015). Der erste Peak bei 2920 cm^{-1} lässt auf eine asymmetrische und der zweite Peak bei 2850 cm^{-1} auf eine symmetrische CH_2 -Streckschwingung schließen. Ein weiterer Peak liegt bei 1470 cm^{-1} und ist typisch für eine CH_2 -Deformationsschwingung. Der letzte Peak liegt bereits im charakteristischen Fingerprintbereich bei 717 cm^{-1} und weist auf eine CH_2 -Rockingbande hin. Diese erste Interpretation zeigt, dass anhand des Spektrums auf die chemische Zusammensetzung eines Partikels geschlossen werden kann.

4.1.11. Ergebnis V11: Filterauswahl für die FTIR-Mikrospektroskopie

Keiner der untersuchten Filter ist optimal für eine IR-Mikrospektroskopie (vgl. Anhang B.11). Die in Abbildung 4.16 dargestellten Filterspektren zeigen insbesondere im Bereich der Fingerprintregion deutliche Eigenabsorption. Laut Käppler et al. (2015) sollte die Eigenabsorption den Wert von 0,5 nicht überschreiten. Diese Anforderung wird lediglich von dem Polycarbonatfilter im Fingerprintbereich nicht erfüllt. Alle anderen Filter zeigen deutlich geringere Eigenabsorption.

Trotz diesem für die anderen Filter positiv ausfallenden Ergebnis, wurde für diese Arbeit ab

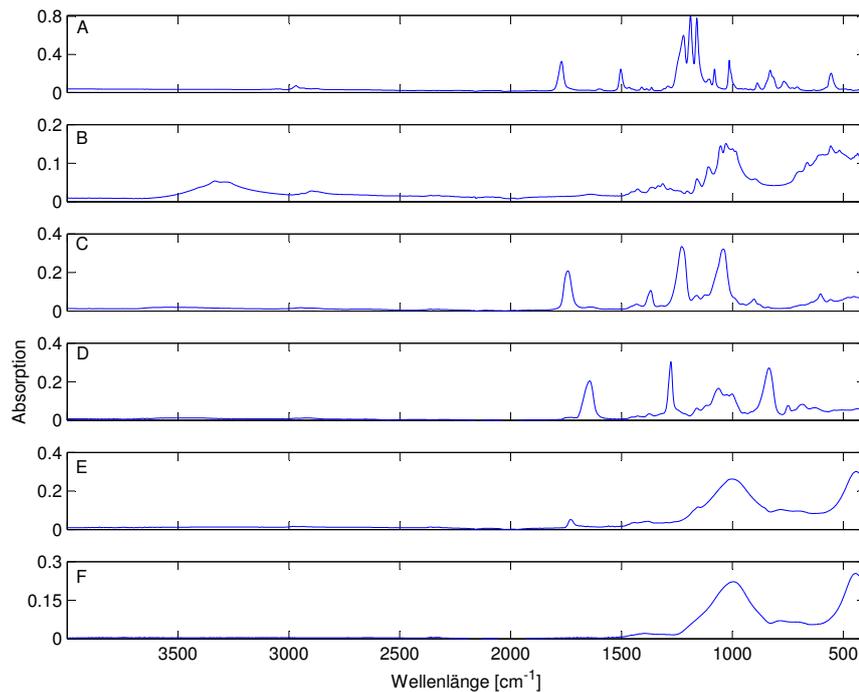


Abb. 4.16.: Versuch V11 - ATR-IR-Spektren verschiedener Filter: (A) Polycarbonat-Membranfilter, (B) Cellulosefilter, (C) Cellulose-Acetat-Membranfilter, (D) Cellulose-Nitrat-Membranfilter, (E) Glasfaserfilter (unbehandelt), (F) Glasfaserfilter (gewaschen und gegläht)

Versuch V5 der Polycarbonatfilter ausgewählt. Folgende Gründe führten zu dieser Entscheidung:

1. Die zu Beginn der Versuche verwendeten Glasfaserfilter wiesen sowohl für die optische Mikroskopie, als auch für die IR- und Raman-Mikrospektroskopie eine zu unruhige Oberfläche auf. Insbesondere bei der optischen Mikroskopie waren die Glasfasern schwer von synthetischen Fasern zu unterscheiden. Die gleiche unruhige Oberfläche wies der reine Cellulose-Filter auf, welcher für die Versuche dementsprechend ausgeschlossen wurde.
2. Obwohl der Cellulose-Nitrat- und der Cellulose-Acetat-Membranfilter keine fasrige Oberfläche aufwiesen, konnten sie nicht für die weiteren Versuche überzeugen. Bereits eine Temperatur von 60 °C machte die Filter spröde und für die weitere Behandlung ungeeignet.

Ein weiterer Filter neben den in dieser Arbeit getesteten Filtern ist der Aluminiumoxidfilter. Käßler et al. (2015) und Löder et al. (2015) testeten diesen Filter auf seine IR-Aktivität. Laut den Ergebnissen der Autoren ist dieser Filter nur im Wellenlängenbereich 3800-1250 cm^{-1} einsetzbar. Ab einer Wellenlänge von $<1250 \text{ cm}^{-1}$ ist die Eigenabsorption des Filters zu hoch und eine eindeutige Identifizierung mithilfe des Fingerprintbereichs ist nicht möglich. Des Weiteren

muss der Filter mit äußerster Vorsicht behandelt werden, da er sehr zerbrechlich ist (Käppler et al., 2015). Ein direkter Vergleich mit dem Polycarbonatfilter ergab, dass der Aluminiumoxidfilter in der Anschaffung das drei- bis vierfache kostet und ein ähnliches Ergebnis liefert.

4.1.12. Ergebnis V12: IR-Imaging

Die optische Mikroskopierung einer Peelingprobe zeigte, dass zwei verschiedene Partikelsorten zu finden waren (vgl. Anhang B.12). Mithilfe einer IR-Messung der Partikelspektren auf einem CaF_2 -Träger wurde festgestellt, dass das Spektrum eines blauen Partikels mit dem Referenzspektrum aus V10 (vgl. Abb. 4.15) große Übereinstimmungen zeigte (vgl. Abb. 4.17). Deutlich sichtbar sind die für PE typischen asymmetrischen und symmetrischen CH_2 -Streckschwingungen bei 2920 cm^{-1} bzw. 2850 cm^{-1} . Die symmetrische CH_2 -Deformationsschwingung bei 1470 cm^{-1} und die CH_2 -Rockingbande bei 717 cm^{-1} im Spektrum sind ebenfalls vorhanden. Dieser Spektrenvergleich verdeutlicht, dass der blaue Partikel aus einer Kettenverbindung von CH_2 -Molekülen bestehen muss, wodurch auf Polyethylen geschlossen wird. Bei den transparenten Partikeln wurde anhand des Spektrums vermutet, dass es sich um einen Titandioxid-Partikel handelt, da dies ebenfalls zu den Inhaltsstoffen der Peelingprobe zählt.

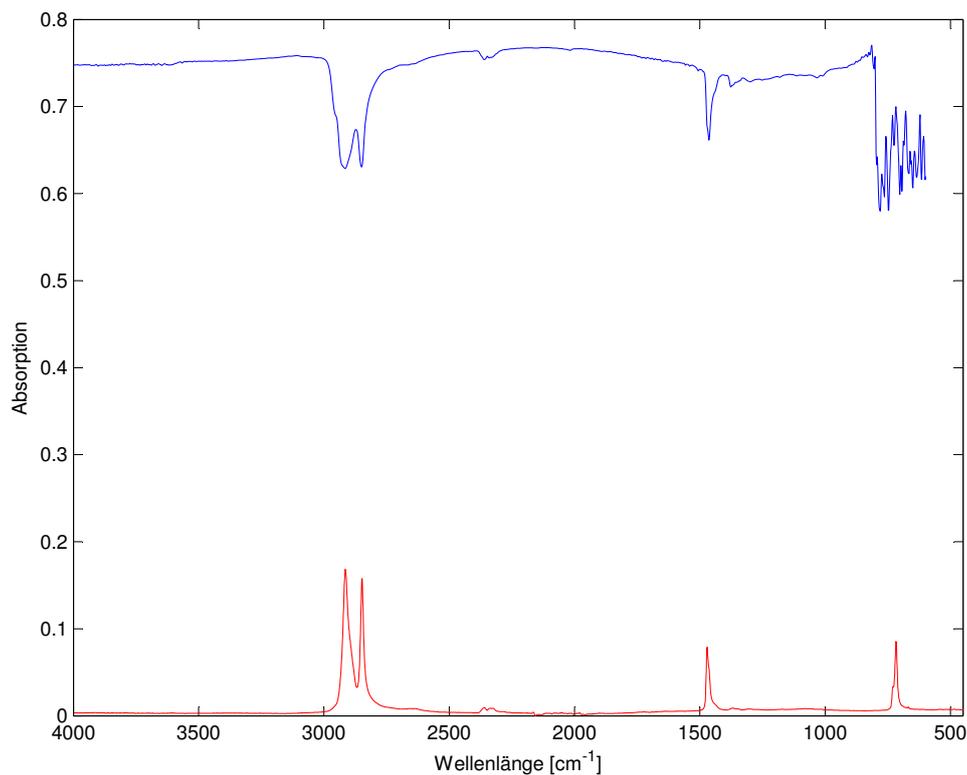


Abb. 4.17.: Versuch 12 - Vergleich des ATR-IR-Spektrums von HDPE (rote Linie) mit dem Transmissionsspektrum des blauen Peelingpartikels (blaue Linie)

Eine erste Messung mittels FPA micro-FTIR auf dem CaF_2 -Träger führte zu einer totalen Ab-

sorption und einem damit verbundenen Verlust der Feinstruktur des Spektrums. Dieses Ergebnis wurde auf die Dicke des Partikels zurückgeführt. Aus diesem Grund wurde eine weitere Messung mit einem deutlich kleineren und dünneren blauen Partikel gestartet. Die neue Messung konnte erfolgreich abgeschlossen und ein anschließendes „chemical imaging“ über die Fläche durchgeführt werden. Abbildung 4.18 und Abbildung B.22 zeigen das „chemical imaging“ der Wellenlängenbereiche $1479\text{-}1426\text{ cm}^{-1}$ und $2946\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$, welche kunststoffcharakteristische CH-Deformationsschwingungen bzw. CH-Streckschwingungen abdecken. Die farbliche Abstufung bedeutet bei orange eine hohe Transmission der Wellenlängen und eine damit verbundene geringe Absorption bis hin zu blau mit einer geringen Transmission und hohen Absorption. Die obere linke Abbildung weist in dem Bereich des Partikels eine deutliche Absorption auf. Eine gute Absorption verdeutlicht erst einmal lediglich das Vorhandensein von CH-Verbindungen. Um nun zu bestätigen, dass es sich wirklich um einen PE-Partikel handelt, wurde an jeder gemessenen Stelle der Fläche ein Punkt ausgewählt und das jeweilige Transmissionspektrum für diese Stelle angezeigt (vgl. Abb. B.22 und Abb. 4.18 oben rechts und unten). Die Methode nach Löder et al. (2015) konnte somit erfolgreich übernommen werden.

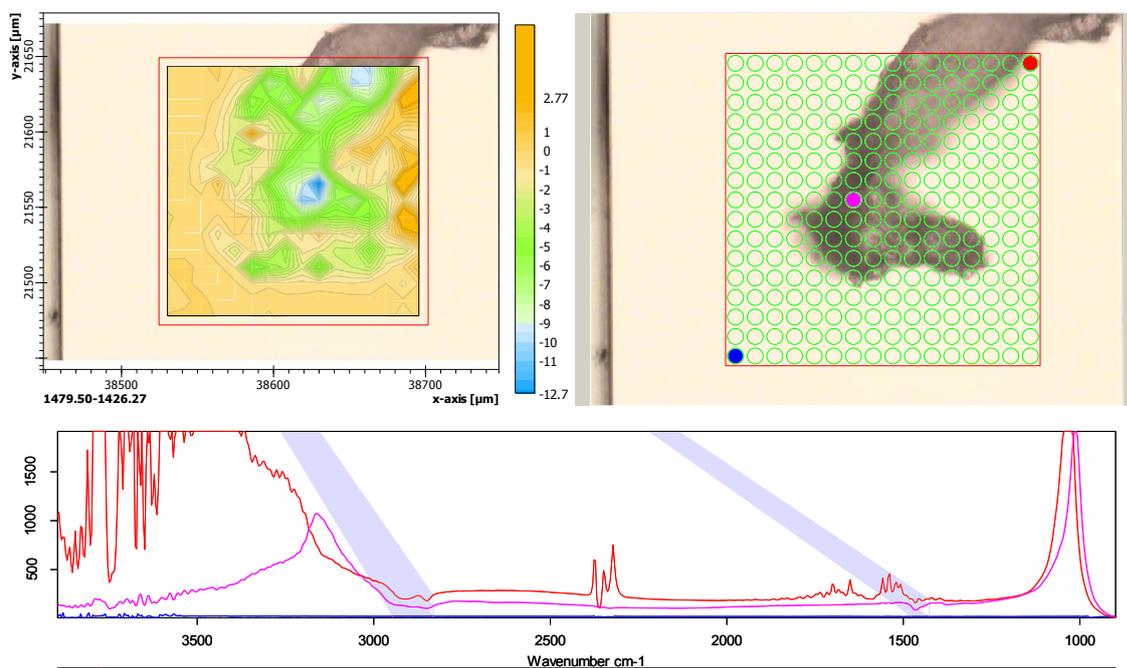


Abb. 4.18.: Versuch V12 - Chemical Imaging des Wellenlängenbereichs $1479\text{-}1426\text{ cm}^{-1}$ einer $170\times 170\text{ }\mu\text{m}$ Fläche nach FPA micro-FTIR nach den Parametern von Löder et al. (2015)

4.1.13. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Alle Versuche beschäftigten sich mit der Anwendbarkeit bereits veröffentlichter Methoden auf Mischwasserproben. Wie V1 (vgl. Kapitel 4.1.1) deutlich machte, kann eine Dichtentrennung bei Mischwasserproben nicht vor einer Organikbehandlung durchgeführt werden. Um eine vollständige Organikentfernung aus der Probe zu gewährleisten, wurde eine WPO mit Fe(II) als Katalysator nach Masura et al. (2015) durchgeführt und auf die Mischwassermatrix angepasst (vgl. Kapitel 4.1.6). Trotz dieser intensiven Organikbehandlung befanden sich in der Endprobe immer noch Organikreste, welche bei den Messungen zu Komplikationen hätten führen können. Die Organikbehandlung mit ausschließlich H_2O_2 ohne Fe(II) führte zu einer unvollständigen Entfernung organischer Reste (vgl. Kapitel 4.1.5). Die Dichtentrennung mit ZnCl_2 einer mittels WPO behandelten Probe kann nur nach einem Waschwischenschritt erfolgen, da es sonst zu einem Farbumschlag, Gasblasenbildung und rötlich-brauner Flockung kommt (vgl. Kapitel 4.1.2 und 4.1.5). Von einem Wechsel auf eine NaCl-Lösung als Trennmittel wird aufgrund der nicht ausreichenden Dichte von maximal $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ abgeraten, auch wenn dieses zu einer Vermeidung einer Flockenbildung führt (vgl. Kapitel 4.1.4). Das Probenvolumen einer Mischwasserprobe wurde auf 1 L festgelegt, um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten (vgl. Kapitel 4.1.8). Nicht zu vernachlässigen bei der Probenaufbereitung ist die Problematik der Probenkontamination (vgl. Kapitel 4.1.7).

Ein Vergleich der Identifizierungsmethoden führte zu dem Ergebnis, dass die Raman-Mikrospektroskopie aufgrund der hohen Organikbelastung der Proben nicht angewendet werden kann (vgl. Kapitel 4.1.10). Die IR-Mikrospektroskopie hingegen zeigte Potential bei der Identifizierung von Kunststoffpartikeln auf einem Filter. Entscheidend für die Untersuchungen, auch bei der optischen Mikroskopie, ist die Wahl des Filters (vgl. Kapitel 4.1.11). Für die Versuche wurden letztendlich Polycarbonat-Filter verwendet, da diese (1) vergleichsweise günstig in der Anschaffung sind, (2) eine glatte Filteroberfläche aufweisen, welches gutes Mikroskopieren ermöglicht und (3) im Vergleich zu den anderen getesteten Filtern in für die Analytik wichtigen Bereichen eine geringe IR-Aktivität aufweisen. Die Methode des "chemical imaging" nach Löder et al. (2015) wurde erfolgreich auf eine Probe mit bekanntem Ausgangsmaterial angewendet (vgl. Kapitel 4.1.12). Mehrere exemplarisch durchgeführte, optische Mikroskopierungen zeigten das Vorhandensein von potentiellen Mikroplastikpartikeln und synthetischen Fasern in Mischwasserproben (vgl. Kapitel 4.1.6 und 4.1.8). Der zeitliche Aufwand dieser Identifizierungsmethode lag im Schnitt bei einem Arbeitstag pro Filter.

Aufgrund der hohen organischen Restbelastung des Filters können die Ergebnisse nur in Partikel pro Volumen (z.B. Partikel/L) dargestellt werden. Eine Angabe der Ergebnisse in Masse pro Volumen (z.B. mg Mikroplastik/L) ist nicht möglich.

4.2. Methodenanleitung

Nachdem in Kapitel 4.1 die Ergebnisse der Versuche präsentiert wurden, wird als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen die im Fließdiagramm (vgl. Abb. 4.19) dargestellte Methodik vorgeschlagen. Sowohl die Methode als auch das Fließdiagramm sind in Anlehnung an Masura et al. (2015) entstanden und durch eigene Erkenntnisse und Beobachtungen modifiziert bzw. erweitert worden. Der zeitliche Aufwand der Gesamtmethode für eine Probe beträgt rund eine Woche. Um eine übermäßige Kontamination der Probe durch äußere Einflüsse zu vermeiden, sollten:

- vor jedem Gebrauch alle Geräte und Gefäße gründlich mindestens 3 mal mit VE-Wasser ausgespült werden;
- nur saubere Gefäße verwendet werden;
- ein Laborkittel aus 100 % Baumwolle getragen werden sowie
- während und zwischen den Arbeitsschritten die Probe so gut wie möglich mit einem Uhrglas oder Alufolie abgedeckt werden.

4.2.1. Apparaturen und Materialien

- 1 L Glasflasche mit Verschluss
- Analysesiebe aus Edelstahl (nach ISO 2210-1): 5 mm, 1 mm und 63 μm Maschenweite
- Spritzflasche mit destilliertem (dest.) bzw. VE-Wasser
- 500 mL und 1 L Bechergläser
- Präzisionswaage
- Trockenschrank
- 30 %-tige H_2O_2
- Fe(II)-Lösung (0,05 mol; vorbereitet durch Zugabe von 7,5 g of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu 500 mL VE-Wasser und 3 mL konzentrierte Schwefelsäure)
- 20 mL Vollpipetten
- Heizrührer und Rührfisch aus Glas
- Uhrglas (alternativ kann Alufolie genommen werden)
- Thermometer

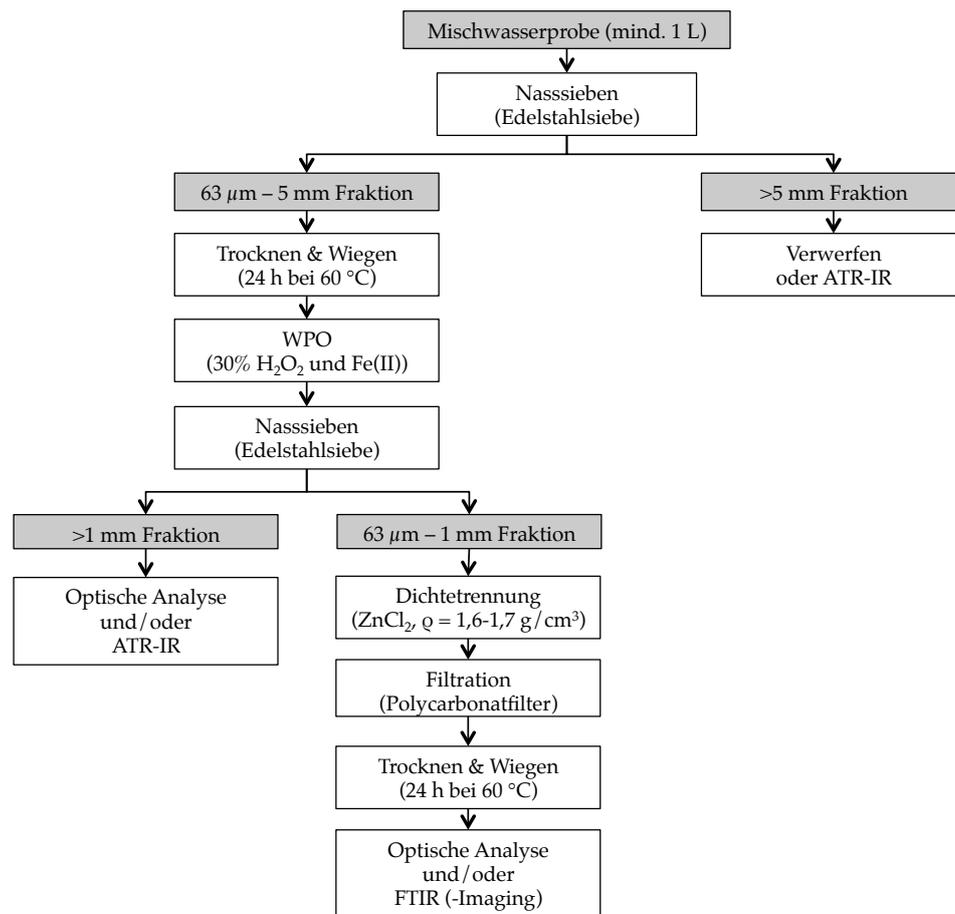


Abb. 4.19.: Fließdiagramm zur Vorgehensweise der Aufbereitung und Analyse von Mischwasserproben auf Mikroplastikpartikel (verändert nach Masura et al. (2015))

- Edelstahlpinzette
- Petrischale
- Zinkchlorid-Lsg. (Dichte = $1,6-1,7 \text{ g cm}^{-3}$) (z.B. Firma Roth, $\text{ZnCl}_2 \geq 97 \%$ kristallin)
 - Für 1 L ZnCl_2 -Lösung langsame Zugabe von 806 g ZnCl_2 zu 607 g VE-Wasser
 - ACHTUNG: Exotherme Reaktion und deutliche Volumenzunahme!
- Aräometer
- Dichtentrennapparatur (bestehend aus 1 L Imhofftrichter mit Glasventil, Uhrglas zum Abdecken, O-Ring als Halterung und Glasventil mit 6 mm \emptyset)
- Vakuumpumpe
- Filtriergerät (z.B. von DURAN®), bestehend aus vakuumfester Saugflasche (mind. 500 mL), Gummidichtung, PTFE-Adapterplatte, Aufsatz aus Glas, Siebplatte und Klammer)

- Polycarbonatfilter (z.B. Cyclopore Track Etched Membrane Filter, Whatman, 47 mm Ø, 1 µm Porengröße)
- Porzellantiegel
- Durchlichtmikroskop (z.B. Wild Leitz Biomed 020-507.010) mit Kamera (z.B. Leica EC3) mit zugehöriger Software LAS V4.7

4.2.2. Probenahme

Zur Probenahme von unbehandelten Mischwasserproben verwenden Sie eine 1 L Glasflasche mit Schraubverschluss. Für Wasserproben mit geringerer Mikroplastikkonzentration müssen größere Probevolumina entnommen werden.

4.2.3. Nasssieben

- Geben Sie die Wasserprobe über ein 63 µm Edelstahlsieb. Bei Proben mit vielen Partikeln >5 mm verwenden Sie einen Siebturm (5 mm und 63 µm). Partikel >5 mm können je nach Untersuchungsziel für Analysezwecke aufgehoben oder verworfen werden.
- Spülen Sie die 1 L Flasche mehrmals gründlich mit VE-Wasser aus, um alle restlichen Feststoffe auf das Sieb zu übertragen.
- Waschen Sie die auf dem Edelstahlsieb verbliebenen Feststoffe (viel Cellulose) gründlich mit VE-Wasser ab, um Salze und sonstige Verunreinigungen zu entfernen.

4.2.4. Trocknen der Probe

- Wiegen Sie ein trockenes 500 mL Becherglas (nicht kleiner!) auf 0,1 mg genau ab (**A**).
- Überführen Sie die gesiebte Probe vollständig mit möglichst wenig VE-Wasser in das Becherglas.
- Trocknen Sie die Probe für mindestens 24 h bei 60 °C im Trockenschrank, um die Probe vollständig zu trocknen. Zur Vermeidung von Kontamination achten Sie darauf, dass der Trockenschrank während des Trocknungsprozesses nicht geöffnet wird. Decken Sie die Probe zusätzlich mit Alufolie mit Löchern ab.
- Nach dem Trocknen wiegen Sie das Becherglas auf 0,1 mg genau ab (**B**). Vor dem Wiegen warten Sie mind. 10 min, bis sich die Probe auf Raumtemperatur befindet.
- Ermitteln Sie das Trockengewicht der Probe ($m(\text{Probe}) = \mathbf{B} - \mathbf{A}$).

4.2.5. „Wet Peroxide Oxidation“ (WPO)

Achtung: Die Verwendung von H_2O_2 zusammen mit Fe(II)-Lösung ist hochreaktiv. Es kann zu starkem Schäumen und Gasblasenbildung kommen. Beachten Sie bitte die Laborvorschriften in Bezug auf Sicherheit und führen Sie den Versuch nur unter einem Abzug durch.

- Geben Sie 20 mL der Fe(II)-Lösung (vgl. Kapitel 4.2.1) in das Becherglas mit der trockenen Probe.
- Geben Sie 20 mL 30 %-tige H_2O_2 dazu. (**Achtung:** Diese Mischung kann bei Erhitzung auf $>75\text{ }^\circ\text{C}$ stark schäumen!)
- Decken Sie die Mischung mit einem Uhrglas ab und lassen es für 10 min bei Raumtemperatur auf dem Labortisch stehen.
- Geben Sie einen Glas-Rührfisch dazu, decken Sie das Becherglas wieder mit dem Uhrglas ab und stellen Sie das Gefäß auf den Heizrührer.
- Erhitzen Sie die Mischung mit dem Heizrührer unter ständigem, leichten Rühren auf $70\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$. Kontrollieren Sie die Temperatur mit einem Thermometer. Die Mischung nicht zu heiß werden lassen, da sonst bestimmte Kunststoffsorten beschädigt werden können.
- Sobald Gasblasen an der Oberfläche auftreten, nehmen Sie das Becherglas vom Heizrührer, stellen es auf die Arbeitsplatte (Abzug!) und warten ab, bis die Reaktion aufhört. Sollte die Reaktion so heftig sein, dass die Mischung über das Becherglas schäumt, geben Sie etwas VE-Wasser aus der Spritzflasche dazu, um die Reaktion abzuschwächen.
- Nach abgeklungener Reaktion stellen Sie das Becherglas wieder auf den Heizrührer und erhitzen die Probe für 30 min unter ständigem Rühren auf $70\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$.
- Wiederholen Sie die Zugabe von 20 mL 30 %-tige H_2O_2 solange, bis mit bloßem Auge keine organischen Feststoffe mehr sichtbar sind. Es wird empfohlen diesen Schritt mind. 5 mal durchzuführen (bei sehr organikhaltigen Proben öfter).
- Nach der Behandlung mit H_2O_2 lassen Sie die Probe noch insg. 24 h weiter rühren.

4.2.6. Nasssieben

Nach einer Behandlung der Probe mit H_2O_2 zusammen mit Fe(II)-Lösung müssen die restlichen Feststoffe vor einer Dichtentrennung mit ZnCl_2 gründlich mit VE-Wasser gewaschen werden, um eine Flockung zu verhindern.

- Sieben Sie die mit H_2O_2 behandelte Probe über einen Siebturm (1 mm und $63\text{ }\mu\text{m}$).

- Anmerkung: Das Sieben der 1 mm-Fraktion erfolgt erst nach der WPO, da in der Probe viel Toilettenpapier vorhanden ist, welches beim ersten Nasssiebeschritt auch kleinere Partikel zurückhält.
- Waschen Sie die Probe gründlich mit VE-Wasser zur Entfernung aller H_2O_2 - und Fe(II) -Reste.
- Die Fraktion >1 mm mit einer Pinzette aus dem Sieb entnehmen, in einer Petrischale sammeln und im Exsikkator bis zur Untersuchung (optisch und/oder ATR-IR) aufbewahren.
- Die Fraktion <1 mm vollständig mithilfe von wenig VE-Wasser in ein 1 L Becherglas überführen.

4.2.7. Dichtentrennung

Wichtig: Setzen Sie die ZnCl_2 -Lösung einen Tag vor der Dichtentrennung an (vgl. Kapitel 4.2.1), damit sich die Dichte einstellen kann und kontrollieren Sie diese mittels eines Aräometers. Vor Gebrauch der Lösung filtrieren Sie diese über einen Filter zur Beseitigung von Kontamination.

Achtung: Bitte beachten Sie die Sicherheitsvorkehrungen und Entsorgungsrichtlinien für den Gebrauch von ZnCl_2 . Eine ZnCl_2 -Lösung weist einen pH-Wert von 3 auf, wirkt stark korrosiv und ist umweltschädigend.

- Füllen Sie rund 800 mL ZnCl_2 -Lösung in das 1 L Becherglas mit Probe.
- Geben Sie einen Rührfisch dazu und lassen alles 30 min auf einem Heizrührer rühren.
- Überführen Sie die Probelösung in die Dichttrennapparatur (vgl. Kapitel 4.2.1), spülen Sie das 1 L Becherglas gründlich mit möglichst wenig VE-Wasser aus und decken die Apparatur mit einem Uhrglas ab.
- Lassen Sie die Lösung für 24 h stehen, damit anorganische Feststoffe sedimentieren und Mikroplastikpartikel aufschwimmen können.

4.2.8. Filtration

- Nach 24 h lassen Sie den unteren Teil der Dichtelösung (ca. 2/3 der Lösung) mit den sedimentierten Feststoffen ab und werfen diesen Teil (inspizieren Sie vorher auf eventuell sichtbare Mikroplastikpartikel).
- Wiegen Sie den Polycarbonat-Filter auf 0,1 mg genau ab (C).
- Filtrieren Sie den Überstand der Lösung mit einem Filtriergerät auf den Polycarbonatfilter.

- Spülen Sie die Dichttrennapparatur gründlich mit VE-Wasser nach.
- Waschen Sie den Filter gründlich mit VE-Wasser, um eventuelle ZnCl_2 -Rückstände bestmöglichst zu entfernen.
- Legen Sie den Filter in einen Porzellantiegel, decken diesen mit einem Uhrglas ab und lassen ihn im Trockenschrank bei 60 °C für 24 h bis zur Gewichtskonstanz trocknen.
- Wiegen Sie den Filter mit der Probe auf 0,1 mg genau ab (**D**). Warten Sie mind. 10 min vor dem Wiegen, bis sich die Probe auf Raumtemperatur befindet.
- Berechnen Sie das Gewicht der restlichen Feststoffe $<1\text{ mm}$ auf dem Filter (**m(Partikel) = D - C**). Bei vollständiger Dichttrennung und Organikentfernung entspricht dieses Gewicht den potentiellen Mikroplastikpartikeln.
- Bewahren Sie den Filter bis zur weiteren Analyse in einer Petrischale im Exsikkator auf.

4.2.9. Optische Analyse mittels Mikroskop

Im Anschluss an das Separationsverfahren können Sie nun die Filter auf Mikroplastikpartikel analysieren. Für eine erste Identifizierung verwenden Sie ein Durchlichtmikroskop mit einer gekoppelten Kamera (z.B. Leica EC3). Scannen Sie den kompletten Filter. Potentielle Mikroplastikpartikel müssen folgende Kriterien erfüllen:

- Partikel und Fasern, die organische Strukturen aufweisen, werden nicht betrachtet.
- Dunkle/schwarze sowie transparente Partikel bzw. Fasern werden aufgrund der schweren Erkennbarkeit nicht betrachtet.
- Fasern müssen gleichmäßig dick sein.
- Partikel und Fasern weisen eine deutliche Färbung auf.

Für eine eindeutige Identifizierung muss eine FTIR-Mikrospektroskopie durchgeführt werden.

5. Diskussion und Ausblick

Es gibt viele mögliche methodische Vorgehensweisen zur Probenaufbereitung und zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln (vgl. Kapitel 2). Bisher gibt es jedoch ein großes Defizit in der Entwicklung einer standardisierten Methode, welche für alle Probesorten geeignet ist. In der vorliegenden Arbeit wurden Recherchen zu dem aktuellen Forschungsstand durchgeführt und ausgewählte, bereits verwendete Verfahren auf ihre Anwendbarkeit an Mischwasserproben getestet. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 werden im Folgenden diskutiert.

5.1. Allgemeine Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus Versuch V6.2 (vgl. Kapitel 4.1.6) und Versuch V7 (vgl. Kapitel 4.1.7) zeigen, dass in Schmutzwasserproben, welche aus Kläranlagen nach dem Rechen genommen wurden, potentielle Mikroplastikpartikel und synthetische Fasern vorhanden sind. Die in Versuch V7 untersuchte Probe beinhaltet insgesamt 200 Fasern und 40 Partikel pro Liter. Abzüglich der Kontaminationsrate aus Versuch V8 (vgl. Kapitel 4.1.8) ergibt sich, dass sich bei Probenahme 76 Fasern und keine Partikel in der Probe befanden. Es ist nicht weiter verwunderlich, dass insbesondere der Anteil an Fasern pro Liter Schmutzwasserprobe relativ hoch ist. Für Versuch V7 wurde die Probe 6 (vgl. Tab. 3.1) verwendet, welche bei Trockenwetter um 17:30 Uhr an einem Werktag entnommen wurde. Die Probe stellt damit eine (fast reine) Schmutzwasserprobe dar, welche größtenteils den häuslichen Abfluss, wie beispielsweise nach der Wäsche, darstellt. Auch die anderen Versuche (außer V1 und V2) repräsentieren Ergebnisse für Schmutzwasserproben und nicht wie geplant für Mischwasserproben. Grund dafür ist die lange Trockenperiode im Sommer 2015, während der die Proben genommen wurden. Des Weiteren bilden diese Werte nur Momentaufnahmen der Partikelbelastung in Abwässern, was die Abwesenheit von potentiellen Mikroplastikpartikeln erklärt. Um ein repräsentatives Ergebnis erhalten zu können, müssen mehrere Proben zur gleichen und zu verschiedenen Uhrzeiten genommen und analysiert werden.

Ein Ziel der Arbeit war, die Ergebnisse in den Einheiten Partikel pro Volumen (z.B. Partikel/L) und Masse pro Volumen (z.B. mg Mikroplastik/L) angeben zu können. Aufgrund der deutlichen Organikreste auf der Filteroberfläche bezieht sich das Endgewicht nicht auf den reinen Mikroplastikgehalt, sondern schließt zusätzlich die Organik mit ein. Eine Angabe in Masse pro Volumen ist somit nicht sinnvoll. Neben der Angabe in Partikel pro Volumen kann das Ergeb-

nis jedoch auch in „Partikel pro Masse Trockengewicht der Ausgangsprobe“ (z.B. Partikel/mg Trockengewicht) angegeben werden. Dafür muss die Probe zwingend nach dem ersten Sieben und nach dem Trocknen gewogen werden, um das Trockengewicht zu bestimmen.

Ein Vergleich der Werte mit anderen Studien ist nur begrenzt möglich. Grund dafür sind insbesondere die Verwendung verschiedener Konzentrationseinheiten der Ergebnisse und unterschiedliche Größeneinteilungen von Mikroplastikpartikeln. So kommen beispielsweise Magnusson und Norén (2014) zu der Aussage, dass sich im Zulauf der Kläranlage Långeviksverket in Lysekil (Schweden) durchschnittlich 10,7 Fasern und 4,5 Partikel pro Liter Abwasser befinden. Anhand der Einheit könnten diese Ergebnisse verglichen werden. Die Untergrenze der betrachteten Partikel wurde jedoch auf 300 µm festgelegt. Kleinere Partikel werden aufgrund des Probenahmeverfahrens nicht berücksichtigt. Des Weiteren ist nicht bekannt, ob es sich bei der Probe um Mischwasser oder reines Schmutzwasser handelte. Eine weitere Studie von Brandsma et al. (2013) verwendet hingegen die Einheit Partikel pro Kilogramm Nassgewicht, wodurch ein Vergleich der Ergebnisse ebenfalls nicht möglich ist. Zu diesen Ungleichheiten kommt noch zusätzlich die häufig an anderen Stellen durchgeführte Probenahme im Klärwerk (vor oder nach dem Rechen) und die großen tageszeitlichen Schwankungen der Mikroplastikbelastung in Abwässern hinzu (Magnusson und Norén, 2014).

Fehleranalyse

Die Fehleranalyse der Versuche und der entwickelten Methode ist ausschlaggebend dafür, welche Parameter in weiteren Studien betrachtet werden sollten. Eine erste Untersuchung auf Kontamination (vgl. Kapitel 4.1.7) zeigte, dass trotz eingehaltener Vorsorgemaßnahmen (vgl. Kapitel 3.5) ein großes Kontaminierungspotential für die Probe durch die Probenaufbereitung besteht. Insbesondere potentielle, synthetische Fasern konnten auf der Filteroberfläche optisch erkannt werden. Daneben fanden sich auch eine deutliche Anzahl an folienartigen Partikeln. Es kommen mehrere Quellen für die Kontamination der Proben in Frage: (1.) Arbeits-/und Alltagskleidung, (2.) Laborluft, (3.) nicht ausreichend gereinigte Gefäße, (4.) eine große Anzahl an Arbeitsschritten, (5.) nicht abgedeckte Proben im Trockenschrank und (6.) verwendete Plastikbehälter (beispielsweise bei der Probenahme).

Als eine der Hauptquellen für synthetische Fasern wird die Laborluft vermutet. Insbesondere das Nasssieben erfolgte eine Zeit lang ohne Abdeckung, was eine Kontamination aus der Luft begünstigte. Um eine Verunreinigung auf diesem Wege zu vermeiden, sollten Versuche in Zukunft in einer Reinluftumgebung durchgeführt werden. Des Weiteren kommt der Trockenschrank als Hauptquelle in Frage, da die Proben, genau wie beim Nasssieben, zur besseren Trocknung größtenteils nicht abgedeckt waren. Durch die Zirkulation der warmen Luft im Trockenschrank bietet dieser eine hohe Kontaminationsgefahr. Zukünftige Versuche sollten eine Möglichkeit finden, Proben abgedeckt im Trockenschrank trocknen zu können. Als

Abdeckung kommen beispielsweise Alufolie mit Löchern oder ein poröses Material in Frage, welches ein Verdunsten des überschüssigen Wassers nicht behindert. Eine eindeutige Quelle für die folienartigen Partikel konnte nicht ausfindig gemacht werden.

Die Ergebnisse des Versuchs V10 (vgl. Kapitel 4.1.10) zeigen, dass schon ein einzelner Arbeitsschritt die Wahrscheinlichkeit auf eine Kontaminierung enorm erhöht. Aus diesem Grund sollte die Anzahl der einzelnen Arbeitsschritte bei der Probenaufbereitung so gering wie möglich gehalten werden. Jedes Umfüllen der Probe birgt die Gefahr einer erneuten Verunreinigung.

Ebenfalls wird angenommen, dass die Kontaminationsrate in keinem direkten Zusammenhang zum Probevolumen steht. Grund der Annahme ist, dass unabhängig von der Größe des Probevolumens, die Arbeitsschritte und deren Dauer gleich bleiben und demnach auch bei einer kleinen Probemenge die gleiche Verunreinigung stattfinden kann. Diese Vermutung verdeutlicht, dass es besonders bei Proben mit geringer Mikroplastikkonzentration zu Schwierigkeiten in der Quantifizierung kommen kann, da die Kontamination die ursprünglich vorhandenen Partikel deutlich übersteigen kann. Das zu untersuchende Ausgangsprobevolumen sollte demnach von der Mikroplastikbelastung der Ausgangsprobe abhängig gemacht werden. Bei Proben mit großer Belastung, wie beispielsweise unbehandelte Mischwasserproben, ist somit nur ein kleines Volumen notwendig, um ein repräsentatives Ergebnis zu erlangen, wohingegen bei Proben mit geringer Belastung, wie beispielsweise Oberflächengewässer, ein deutlich größeres Volumen benötigt wird.

Neben der großen Problematik der Kontamination sollte der potentielle Partikelverlust im Verlauf der Versuchsdurchführung nicht unterschätzt werden. Jeder einzelne Wasch- und Umfüllschritt der Probe kann zu Verlusten von Mikroplastikpartikeln führen. Auch bei der Mikroskopie kann bereits ein leichter Luftzug zum Verlust kleiner Partikel von der Filteroberfläche führen. Bisher wurden keine Versuche zu der Wiederfindungsrate der entwickelten Methode durchgeführt, welche Aussagen über den vermuteten Verlust von Partikeln geben könnten.

Eine Minimierung der Kontamination durch vorbeugende Maßnahmen und die Reduktion des Verlusts von Partikeln, sowohl bei Probenahme und -aufbereitung als auch bei der Identifizierung und Quantifizierung, sind für gute Analyseergebnisse unabdingbar und sollten in weiteren Studien beachtet werden.

5.2. Kritische Betrachtung der Methodik

Probenahme

Die entwickelte Methode legt fest, dass das Probevolumen einer Mischwasserprobe 1 L betragen soll. Wie bereits in der Fehleranalyse festgestellt, ist die Probenahmemenge abhängig von der Mikroplastikpartikelbelastung (Mintening et al., 2014). Für die direkte Probenahme aus

der Kläranlage nach dem Rechen ist das gewählte Probevolumen aufgrund der hohen Belastung ausreichend. Der Vorteil des kleinen Probevolumens liegt unter anderem darin, dass die Proben in einer Glasflasche genommen werden können und somit die Kontamination, im Vergleich zu einer Entnahme mit einem Probeneimer aus Kunststoff, vermindert werden kann. Ein Vortrag von Laforsch (2016) zeigte jedoch die Problematik auf, dass der Kunststoffdeckel bei jedem Auf- und Zuschrauben Abrieb erzeugen und somit zu einer zusätzlichen Kontamination beitragen kann. Eine vollständige Vermeidung dieser möglichen Kontaminationsquelle ist die Verwendung von Probegefäßen, welche ausschließlich aus Glas oder Edelstahl bestehen.

Für die Arbeit wurden Mischwasserproben aus der Kläranlage Rastatt nach dem Rechen in einem 5 L Plastikeimer genommen. Aufgrund der Wetterverhältnisse im Sommer 2015 repräsentieren diese Proben größtenteils Trockenwetterabwässer, d.h. sie bestehen vorwiegend aus häuslichen und industriellen Abwässern ohne Regenwetterabflüsse. Es wird davon ausgegangen, dass eine Mischwasserprobe nach einem Starkregenereignis stark verdünnt ist und somit die Anzahl der bisher gefundenen Mikroplastikpartikel geringer sein wird. Insbesondere wird erwartet, dass die Anzahl der synthetischen Fasern pro Liter abnimmt. Dafür ist davon auszugehen, dass durch Regenabflüsse zusätzliche Mikroplastikpartikel aus der Umwelt in die Kanalisation eingetragen werden und somit andere Arten von Mikropartikeln zu finden sein werden (z.B. Reifenabrieb). In Anbetracht der großen Kontaminierungsrate aus dem Versuch V8 sollte jedoch das gewählte Volumen für eine Mischwasserüberlaufprobe noch einmal überdacht werden und gegebenenfalls aufgrund der geringeren Belastung vergrößert werden.

Bei der Auswertung der Ergebnisse muss insbesondere berücksichtigt werden, dass die vorgeschlagene Probenahme im Vergleich zu einem größeren Probevolumen lediglich eine Momentaufnahme einer Mikroplastikbelastung von Mischabwässern darstellt. Jedoch zeigen insbesondere Mischabwässer starke zeitliche Schwankungen im Tagesverlauf und je nach Wetter-situation (Magnusson und Norén, 2014). Um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten, könnte beispielsweise über den Tag verteilt pro Stunde eine Probe genommen werden. Diese könnten sowohl einzeln als auch als Tagesmischprobe betrachtet werden. Durch die Betrachtung als Mischprobe lässt sich ein durchschnittlicher Wert der täglichen Mikroplastikbelastung ermitteln.

Nasssieben und Trocknen

Durch die Festlegung der kleinsten Siebgröße auf 63 µm wird die Nachweisgrenze der Methode definiert. Diese Größe wird zu analytischen Zwecken, sowohl bei Sedimentproben als auch bei Abwasserproben, häufig verwendet, da dies die Grenze zwischen Sand und Schluff darstellt. Aufgrund der gewählten Maschengröße sind Partikel <63 µm nur sehr unzuverlässig auf der Filteroberfläche wieder zu finden und sollten aus der Betrachtung der Ergebnisse ausgeschlossen werden. Diese Festlegung der Minimumgröße zeigt, dass nicht der gesamte in

Kapitel 2.1.1 festgelegte Größenbereich von 1 µm bis 5 mm betrachtet werden kann. Die Verwendung eines feineren Analysesiebes (z.B. 32 µm) würde die Identifizierung und Quantifizierung auch von kleineren Partikeln ermöglichen.

Die Trocknungstemperatur für die entwickelte Methode wurde auf 60 °C festgelegt. Diese Temperatur reicht aus, um die gesiebten und später auch gefilterten Proben vollständig innerhalb von 24 h zu trocknen. Sie sollte in weiteren Arbeiten nicht deutlich überschritten werden (max. 80 °C), um Schäden an Mikroplastikpartikeln zu vermeiden.

Organikbehandlung mittels WPO und Fe(II) als Katalysator

Nach mehreren Versuchen zur Organikbehandlung wurde in dieser Arbeit die „Wet Peroxide Oxidation“ (WPO) mit einer Fe(II)-Lösung als Katalysator als Methodik festgelegt. Organikbehandlungen ausschließlich mit H₂O₂ führten zu einer nur teilweisen Entfernung von natürlichen organischen Materialien. Die optische Betrachtung der Filteroberflächen unter einem Mikroskop zeigte jedoch, dass die Organikbehandlung mittels WPO ebenfalls unvollständig ist. Auch eine Erhöhung der verwendeten H₂O₂-Zugabemenge verbesserte das Ergebnis nur minimal. Eine Verlängerung der Behandlung auf über 48 h könnte zu einer besseren Entfernung führen. Dies bedeutet jedoch ebenfalls eine erhebliche Verlängerung der Versuchsdauer für eine einzige Probe, welche bereits mit der entwickelten Methode bei einer Woche liegt. Für weitere Messreihen muss überlegt werden, wie wichtig eine vollständige Organikentfernung für die weitere Analyse ist. In dieser Arbeit wurde festgelegt, dass eine Organikbehandlung von 24 h ausreichend für das Ergebnis ist. Bisher fanden keine Untersuchungen zur Resistenz von Mikroplastikpartikeln bei einer WPO mit Fe(II) als Katalysator statt. Nach den Ergebnissen von Nuelle et al. (2014) könnte die Behandlung mittels H₂O₂ zu chemischen Veränderungen und einer Entfärbung der Mikroplastikpartikel führen, was sowohl die optische Identifizierung als auch die IR-Mikrospektroskopie beeinträchtigen könnte. Erste optische Untersuchungen konnten diese Vermutung jedoch nicht bestätigen. Es wurde auch nach einer WPO-Behandlung eine große Anzahl an farbigen Partikeln und Fasern beobachtet. Eine Arbeitsgruppe unter der Leitung von Prof. Dr. Christian Laforsch (Universität Bayreuth) führt derzeit Untersuchungen zu der Resistenz verschiedener Plastikpartikel bei einer WPO durch (Laforsch, 2016). Die Veröffentlichung der Ergebnisse soll im laufenden Jahr erfolgen.

Als Alternativverfahren zu der WPO kommt der enzymatische Abbau in Frage, welcher derzeit weiterentwickelt wird (Löder, 2015; Laforsch, 2016). Neben dem deutlich höheren zeitlichen Aufwand der Methode (4 Wochen pro Probe, Laforsch (2016)), bedeutet die enzymatische Behandlung höhere Kosten bei der Probenaufbereitung und notwendige große Erfahrungen im Bereich des enzymatischen Abbaus. Dieses Verfahren zeigt jedoch großes Potential um nicht nur Cellulose, sondern auch Fäkalien, Algen, Protozoen, Fette sowie Tier- und Pflanzenreste zu entfernen (Laforsch, 2016).

Dichtentrennung

Große Probleme tauchten während der Versuche bei der Dichtentrennung mit ZnCl_2 auf. Reaktionen der vorher mit H_2O_2 und Fe(II) behandelten Probe mit der Salzlösung führten zu Gasblasenbildung und einer unerwünschten rötlich-braunen Flockenbildung, welche eine erfolgreiche Dichtentrennung verhinderten. Die Lösung des Problems liegt in einem vorher durchgeführten Waschzwischen Schritt über einen Siebturm mit 1 mm und $63 \mu\text{m}$ Maschengröße. Bereits in der Fehleranalyse (vgl. Kapitel 5.1) wurde diskutiert, inwiefern sich ein weiterer Schritt in der Probenbehandlung auf die Kontaminationsrate und den möglichen Verlust an vorhandenen Mikroplastikpartikeln und -fasern auswirken könnte. Um eine Dichtentrennung jedoch mit ZnCl_2 nach der WPO durchführen zu können, ist dieser Zwischenschritt notwendig. Die einzige Vermeidung dieses Schrittes kann durch die Verwendung einer NaCl -Lösung als Trennmedium erreicht werden, wird jedoch aufgrund der geringen Dichte von maximal $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ für die Methode ausgeschlossen. Des Weiteren bietet der zusätzlich durchgeführte Waschschritt über ein Sieb die Möglichkeit, die Partikel in S-MPPs und L-MPPS zu unterteilen.

Nachdem in V10 (vgl. Kapitel 4.1.10) gezeigt wurde, dass es bei der Trocknung der Filter nach der Vakuumfiltration zu einer Auskristallisation von ZnCl_2 -Kristallen kommt, welche leicht mit Mikroplastikpartikeln verwechselt werden können, ist es notwendig die ZnCl_2 -Lösung vor Gebrauch über einen Filter zu reinigen, um weitere Kristallisationen zu entfernen. Jedoch sollte darauf geachtet werden, dass dieser Schritt nicht zu einer Erhöhung der Kontamination durch beispielsweise Fasern aus der Luft oder dem Abrieb der Gummidichtung bei der Vakuumfiltration führt.

Die Wahl der Dichtentrennapparatur fiel aufgrund des zeitlichen Rahmens der Arbeit auf einen Imhofftrichter aus Glas mit einem Glasventil als Auslass nach unten. Diese Art von Trichter erfüllte voll und ganz die Ansprüche für eine erfolgreiche Dichtentrennung. Die Größe kann auch kleiner als 1 L gewählt werden. Dies hätte den Vorteil, dass die Menge des benötigten ZnCl_2 reduziert werden kann. Das Glasventil sollte jedoch nicht kleiner als 6 mm Durchmesser gewählt werden, um eine Verstopfung durch Partikel zu vermeiden. Der Imhofftrichter ist eine günstige und in jedem Labor verfügbare Apparatur, welche ohne großen zeitlichen und personellen Aufwand aufgebaut werden kann. Wiederfindungsraten zu der Apparatur gibt es derzeit noch nicht und müssen in nächsten Schritten zunächst überprüft werden.

Identifizierung und Quantifizierung

Der Bereich der Identifizierung wurde aufgrund des zeitlichen Rahmens der Arbeit nur kurz angeschnitten. Es besteht noch großer Forschungsbedarf in der Entwicklung einer Methode zur automatisierten Analyse von Kunststoffsorten und einer damit verbundenen Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln.

Mithilfe der optischen Mikroskopie konnte erfolgreich gezeigt werden, dass sich potentielle

Mikroplastikpartikel und -fasern auf der Filteroberfläche befanden. Eine Auswertung der Filteroberflächen ist jedoch nur mit sehr viel Erfahrung möglich und unterliegt der subjektiven Wahrnehmung des Auswertenden. Bei der eindeutigen Charakterisierung von Kunststoffsorten stößt die optische Identifizierung an ihre Grenzen. Die entwickelte Methode (vgl. Kapitel 4.2) zeigt deutlich, dass zahlreiche Einschränkungen gesetzt werden müssen, um auf einen potentiellen Mikroplastikpartikel schließen zu können. Neben dieser Problematik und dem sehr hohen Arbeitsaufwand bei der Auszählung ist die Methode nur für einen ersten Überblick zu empfehlen.

In Versuch V10 (vgl. Kapitel 4.1.10) wird deutlich, dass die Raman-Mikrospektroskopie zwar geeignet ist, um Reinproben von Mikropartikeln aus Kunststoff zu identifizieren, aber schon der kleinste Anteil an organischen Reststoffen zu Fluoreszenz führen kann und Spektren nicht mehr ausgewertet werden können. Im Fall der vorliegenden Methode ist demnach dieses Verfahren nicht geeignet, da sich trotz 24-stündiger Organikbehandlung immer noch Organikpartikel auf der Filteroberfläche befinden.

Im Vergleich zu den anderen untersuchten Identifizierungsmethoden zeigt die IR-Mikrospektroskopie großes Potential. Die Erstellung einer kleinen Datenbank zu den häufigsten Kunststoffsorten mithilfe der ATR-IR konnte problemlos durchgeführt werden. Wie in der Studie von Löder et al. (2015) wurde in V11 ebenfalls die Filterproblematik untersucht (vgl. Kapitel 4.1.11). Die vorliegende Arbeit kommt zu dem gleichen Schluss wie Löder et al. (2015), dass es bisher keinen optimalen Filter gibt, um eine vollständige und ungestörte IR-Messung durchzuführen. Wünschenswert wäre ein Filter, der keine Eigenabsorption im Wellenlängenbereich $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Derzeit läuft eine Studie zu einem neuen Filter aus reinem Silicium, von dem bisher jedoch nur Prototypen existieren (Käppler et al., 2015). Betrachtet man alle bisher aufgeführten Argumente in Bezug auf die Auswahl der Filter, kommt man zu dem Schluss, dass der Polycarbonatfilter die größte Übereinstimmung mit den gestellten Anforderungen aufweist. Zu diesen Anforderungen zählen eine ebene Filteroberfläche, eine robuste und flexible Handhabung, geringe Anschaffungskosten und die Anwendbarkeit im Wellenlängenbereich $4000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, die dem bei Löder et al. (2015) verwendeten Aluminiumoxidfilter entspricht. Von Nachteil ist, dass Polycarbonat selbst zu den Kunststoffen zählt. Ein Partikel aus Polycarbonat könnte somit auf der Oberfläche eines Polycarbonatfilters nicht identifizierbar sein.

Für die Messung kompletter Filteroberflächen kommt das IR-Imaging in Frage. Versuch V12 (vgl. Kapitel 4.1.12) konnte erfolgreich nachweisen, dass die von Löder et al. (2015) entwickelte Methode zum „chemical imaging“ eingesetzt werden kann. Der dabei entstehende Nachteil, dass nur Partikel $>20\text{ }\mu\text{m}$ betrachtet werden können, spielt auf den ersten Blick für die entwickelte Probe keine große Rolle, da die Nachweisgrenze bei $63\text{ }\mu\text{m}$ liegt. Selbst bei einer Verkleinerung der Siebmaschengröße auf $32\text{ }\mu\text{m}$ können alle nachweisbaren Mikroplastikpartikel

identifiziert werden. Die häufig in Mischwasserproben auftretenden Fasern könnten jedoch mit dieser Methode nicht betrachtet werden. Grund dafür ist die durchschnittliche Faserdicke von 15 μm , welche unterhalb der Detektiergrenze liegt. Somit ist das Verfahren des IR-Imaging nicht für Proben geeignet, in denen synthetische Fasern analysiert werden sollen. Sie kann lediglich eingesetzt werden, um Partikel zuverlässig zu identifizieren. Dazu kommt noch der enorm hohe Zeitaufwand und die große benötigte Speicherkapazität für die Messung einer einzelnen Filteroberfläche. Des Weiteren musste die Probe auf einem CaF_2 -Träger platziert werden, um eine Messung in Transmission durchführen zu können.

Ebenfalls zeigte die IR-Messung von Partikeln in Transmission, dass zu große (insbesondere zu dicke) Partikel die Strahlung komplett absorbieren und somit keine Identifizierung möglich ist. Um erfolgreich IR-Messungen in Transmission durchführen zu können, sollte überlegt werden, ob die Maschengrößen des Siebturms beim Waschwischschritt von 1 mm auf 500 μm geändert werden sollten. Dies hätte den Vorteil, dass größere Partikel direkt mittels ATR-IR gemessen werden könnten, da diese problemlos für das menschliche Auge sichtbar sind. Diese Größeneinteilung wird auch bereits bei Löder et al. (2015) angewandt. Eine Einteilung der Partikel in S-MPPs und L-MPPs wäre damit jedoch nicht mehr so leicht möglich.

Alles in allem ist es für die Messungen unbedingt notwendig, den zu analysierenden Filter mithilfe eines Filterhalters (vgl. Anhang C) zu fixieren. Es muss sicher gestellt sein, dass der Filter nicht verrutschen kann, die Oberfläche plan ist und nicht jedes Mal bei der Mikroskopie nachjustiert werden muss und ein Luftstoß zu einem Verlust von potentiellen Mikroplastikpartikeln führen kann.

Zeit- und Kostenaufwand der Methode

Der zeitliche Aufwand der Methode beträgt für die Aufbereitung einer einzigen Probe vier Arbeitstage. Für die anschließende Identifizierung und Quantifizierung sollte, sowohl für die optische Mikroskopie als auch für die IR-Mikrospektroskopie, jeweils mindestens ein Arbeitstag veranschlagt werden. Durch die Verlängerung der beiden Arbeitsschritte WPO und Dichtentrennung ist die Untersuchungsdauer im Vergleich zu Masura et al. (2015) länger. Die Autoren führen die Verfahrensschritte an einem Tag durch, was aufgrund des sehr hohen Organikanteils in Mischwasserproben für diese Arbeit jedoch nicht empfohlen wird.

Die Kosten für die entwickelte Methode liegen über den Kosten von Masura et al. (2015). Grund dafür ist das verwendete ZnCl_2 (66 €/kg bei der Firma Carl Roth GmbH und Co.KG), welches im Vergleich zu NaCl (22 €/kg bei der Firma Carl Roth GmbH und Co.KG) teurer ist. Insbesondere die große benötigte Menge von rund 800 g ZnCl_2 für einen Liter ZnCl_2 -Lösung der Dichte 1,6-1,7 g cm^{-3} führt zu höheren Kosten. Aus diesem Grund sollte nach Möglichkeit die verwendete ZnCl_2 -Lösung mehrere Male für die Dichtentrennung eingesetzt und vor einem erneuten Gebrauch über einen Filter von Verschmutzungen gereinigt werden. Auch in

Hinsicht auf die umweltbelastende Wirkung von ZnCl_2 , insbesondere in aquatischen Ökosystemen, sollte die Menge auf ein Minimum reduziert werden. Dies kann durch kleine Dichtentrennapparaturen erreicht werden, deren Größe abhängig von der Probemenge eingesetzt werden kann.

Die Verwendung von größtenteils in jedem Labor verfügbaren Geräten und Chemikalien halten die Kosten für eine Probe insgesamt in einem vertretbaren Rahmen. Auch ist gewährleistet, dass jedes Labor die vorgeschlagene Methode ohne große Neuanschaffungen durchführen kann.

5.3. Schlussfolgerung und Ausblick

Als Ergebnis dieser Arbeit wurde in Kapitel 4.2 eine Methode präsentiert, mit der es möglich ist, Mikroplastikpartikel aus Mischwasserproben größtenteils zu separieren. Bei der Entwicklung des Verfahrens wurde darauf geachtet, dass die aus Kapitel 3.1 definierten Kriterien weitestgehend eingehalten und der aktuelle Forschungsstand mit berücksichtigt wurde. Alle Versuche wurden für ihre Reproduzierbarkeit detailliert im Anhang B dokumentiert.

Ein sehr großes Problem bei der Erforschung von Mikroplastikpartikeln liegt in der fehlenden einheitlichen Methode. Die Arbeit gibt Aufschluss darüber, dass es aufgrund der sehr unterschiedlichen Proben und der damit verbundenen Ausgangsmatrizen nicht möglich ist, jede Probe nach dem gleichen Vorgehen aufzubereiten. Daraus entstand eine Vielzahl an unterschiedlichen Vorgehensweisen, welche es nun gilt, wieder zu vereinheitlichen, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse herzustellen. Masura et al. (2015) zeigten bereits in ihrer Methodenbeschreibung unterschiedliche Aufbereitungsschritte, welche nach Wasser- und Sedimentproben untergliedert sind. Trotz der Unterteilung in unterschiedliche Ausgangsmatrizen können hier die Ergebnisse miteinander verglichen werden. Dieser Ansatz ist der richtige Schritt zu einer einheitlichen Methode. Insbesondere muss jedoch für jede Probenart festgelegt werden, welche Größenunterteilung von Mikroplastikpartikeln verwendet werden soll, um eine Vergleichbarkeit aller Studien zu gewährleisten.

Nicht alle in der Beschreibung aufgeführten Fragestellungen konnten aufgrund des zeitlichen Rahmens im Laufe der Abschlussarbeit beantwortet werden. Die Ergebnisse der optischen Mikroskopie zeigen jedoch, dass Mischwasserproben allgemein potentielle Mikroplastikpartikel und synthetische Fasern aufweisen (vgl. Kapitel 4.1.6 und 4.1.8). Dieses Erkenntnis bestätigt auch die Annahme, dass im Falle einer Mischwasserentlastung, neben Fäkalien und anderen Schadstoffen, Mikroplastikpartikel direkt in den Vorfluter und damit in die aquatische Umwelt gelangen könnten (vgl. Kapitel 2.3). Auf Grundlage dieser Arbeit können jedoch keine Aussagen über die Anzahl an freigesetzten Mikroplastikpartikeln und die Kunststoffsorten in Mischwasserüberlaufproben gemacht werden. Um alle Fragen beantworten zu können,

ist es unumgänglich, die entwickelte Methode weiter zu verfeinern und auf deren Basis eine Messreihe an Mischwasserüberlaufproben zu starten. Als nächster Schritt wird empfohlen, die Kontaminationsquellen jedes einzelnen Arbeitsschrittes zu ermitteln und Möglichkeiten zu deren Verminderung zu entwickeln. Anschließend ist es notwendig, die Wiederfindungsrate der Gesamtmethodik zu bestimmen und ggf. Schritte zur Minimierung der Verluste zu unternehmen. Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate sollte eine künstlich hergestellte Probe mit einer definierten Menge an Mikroplastikpartikeln in verschiedenen Größen das Verfahren durchlaufen und anschließend ausgewertet werden. Ein ebenfalls sehr wichtiger Punkt ist die Optimierung der Identifizierungs- und Quantifizierungsmethode. Besonders wichtig ist dabei die Schulung des Auswertenden und eine Vereinheitlichung des Verfahrens. Nach der Festlegung eines Vorgehens kann eine Messreihe an Realproben vorgenommen werden. Dazu sollte ein Datenblatt zur einheitlichen Datenaufnahme und -auswertung erstellt werden.

Um die Emissionen von Mikroplastikpartikeln in die Umwelt näher verstehen zu können, ist es wichtig, weitere Forschung im Bereich der Stoffstromanalyse der Partikel von der Quelle bis zur Senke zu erstellen. Auch hierfür sind einheitliche Datensätze notwendig. Es sollte weiter Aufklärung zu der Problematik von Mikroplastikpartikeln betrieben und darauf hingewiesen werden, wie die Erzeugung und Abgabe von Kunststoffpartikeln verringert werden kann.

Literaturverzeichnis

- [Andrady 2011] ANDRADY, Anthony L.: Microplastics in the marine environment. In: *Marine pollution bulletin* 62 (2011), Nr. 8, S. 1596–1605. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030. – ISSN 1879–3363
- [Arthur et al. 2009] ARTHUR, Courtney ; BAKER, Joel ; BAMFORD, Holly: Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris. In: *Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Technical Memorandum NOS-OR&R-30* (2009)
- [AVM 2013] ABWASSERVERBAND MURG (Hrsg.): *Schematische Darstellung der Kläranlage Raststatt*. <http://www.abwasserverband-murg.de/Lepton/page/schematische-darstellung-der-klaeranlage-rastatt.php>. Version: 2013, Abruf: 22. 02. 2016
- [Baker et al. 2011] BAKER, Joel E. ; FOSTER, Gregory D. ; MASURA, Julie E.: *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: DRAFT*. 2011
- [Besseling et al. 2014] BESSELING, Ellen ; WANG, Bo ; LÜRLING, Miquel ; KOELMANS, Albert A.: Nanoplastic affects growth of *S. obliquus* and reproduction of *D. magna*. In: *Environmental science & technology* 48 (2014), Nr. 20, S. 12336–12343. <http://dx.doi.org/10.1021/es503001d>. – DOI 10.1021/es503001d
- [Brandsma et al. 2013] BRANDSMA, S. H. ; NIJSSEN, P. ; VAN VELZEN, M. J. M. ; LESLIE, H. A. ; INSTITUT FOR ENVIRONMENTAL STUDIES (Hrsg.): *Microplastics in river suspended particulate matter and sewage treatment plants: Project Report*. Amsterdam, 2013 (R14/02, version 1)
- [Browne et al. 2008] BROWNE, Mark A. ; DISSANAYAKE, Awantha ; GALLOWAY, Tamara S. ; LOWE, David M. ; THOMPSON, Richard C.: Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). In: *Environmental science & technology* 42 (2008), Nr. 13, S. 5026–5031
- [Browne et al. 2011] BROWNE, Mark A. ; CRUMP, Phillip ; NIVEN, Stewart J. ; TEUTEN, Emma ; TONKIN, Andrew ; GALLOWAY, Tamara ; THOMPSON, Richard: Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. In: *Environmental science & technology* 45 (2011), Nr. 21, S. 9175–9179. <http://dx.doi.org/10.1021/es201811s>. – DOI 10.1021/es201811s. – ISSN 1520–5851

- [BUND 2015] BUND FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ DEUTSCHLAND (Hrsg.): *Mikroplastik - Die unsichtbare Gefahr: Der BUND-Einkaufsratgeber*. www.bund.net. Version: 2015
- [Carpenter et al. 1972] CARPENTER, E. J. ; ANDERSON, S. J. ; HARVEY, G. R. ; MIKLAS, H. P. ; PECK, B. B.: Polystyrene spherules in coastal waters. In: *Science (New York, N.Y.)* 178 (1972), Nr. 4062, S. 749–750. – ISSN 0036–8075
- [Claessens et al. 2011] CLAESSENS, Michiel ; DE MEESTER, Steven ; VAN LANDUYT, Lieve ; DE CLERCK, Karen ; JANSSEN, Colin R.: Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. In: *Marine Pollution Bulletin* 62 (2011), Nr. 10, S. 2199–2204
- [Claessens et al. 2013] CLAESSENS, Michiel ; VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth ; VANDEGEHUCHTE, Michiel B. ; JANSSEN, Colin R.: New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. In: *Marine Pollution Bulletin* 70 (2013), Nr. 1–2, S. 227–233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2013.03.009. – ISSN 0025–326X
- [Cole et al. 2011] COLE, Matthew ; LINDEQUE, Pennie ; HALSBAND, Claudia ; GALLOWAY, Tamara S.: Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. In: *Marine pollution bulletin* 62 (2011), Nr. 12, S. 2588–2597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2011.09.025. – ISSN 1879–3363
- [Cole et al. 2014] COLE, Matthew ; WEBB, Hannah ; LINDEQUE, Pennie K. ; FILEMAN, Elaine S. ; HALSBAND, Claudia ; GALLOWAY, Tamara S.: Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. In: *Scientific reports* 4 (2014), S. 4528. <http://dx.doi.org/10.1038/srep04528>. – DOI 10.1038/srep04528. – ISSN 2045–2322
- [Corcoran et al. 2009] CORCORAN, Patricia L. ; BIESINGER, Mark C. ; GRIFI, Meriem: Plastics and beaches: a degrading relationship. In: *Marine pollution bulletin* 58 (2009), Nr. 1, S. 80–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.08.022>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2008.08.022. – ISSN 1879–3363
- [Dekiff et al. 2014] DEKIFF, Jens H. ; REMY, Dominique ; KLASMEIER, Jörg ; FRIES, Elke: Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 186 (2014), S. 248–256. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.019>. – DOI 10.1016/j.envpol.2013.11.019. – ISSN 1873–6424
- [Della Torre et al. 2014] DELLA TORRE, C ; BERGAMI, E ; SALVATI, A ; FALERI, C ; CIRINO, P ; DAWSON, KA ; CORSI, I: Accumulation and embryotoxicity of polystyrene nanoparticles at early stage of development of sea urchin embryos *Paracentrotus lividus*. In: *Environmental*

- science & technology* 48 (2014), Nr. 20, S. 12302–12311. <http://dx.doi.org/10.1021/es502569w>. – DOI 10.1021/es502569w
- [Desforges et al. 2014] DESFORGES, Jean-Pierre W. ; GALBRAITH, Moira ; DANGERFIELD, Neil ; ROSS, Peter S.: Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. In: *Marine pollution bulletin* 79 (2014), Nr. 1-2, S. 94–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.035>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2013.12.035. – ISSN 1879–3363
- [Dris et al. 2015a] DRIS, Rachid ; GASPERI, Johnny ; ROCHER, Vincent ; SAAD, Mohamed ; RENAULT, Nicolas ; TASSIN, Bruno: Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris. In: *Environmental Chemistry* 12 (2015), Nr. 5, S. 592. <http://dx.doi.org/10.1071/EN14167>. – DOI 10.1071/EN14167. – ISSN 1448–2517
- [Dris et al. 2015b] DRIS, Rachid ; IMHOF, Hannes K. ; SANCHEZ, Wilfried ; GASPERI, Johnny ; GALGANI, Francois ; TASSIN, Bruno ; LAFORSCH, Christian: Beyond the Ocean: Contamination of freshwater ecosystems with (micro-)plastic particles: <hal-01136690>. In: *Environmental Chemistry* (2015), pp.32. <https://hal-enpc.archives-ouvertes.fr/hal-01136690>
- [Eerkes-Medrano et al. 2015] EERKES-MEDRANO, Dafne ; THOMPSON, Richard C. ; ALDRIDGE, David C.: Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. In: *Water research* 75 (2015), S. 63–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>. – DOI 10.1016/j.watres.2015.02.012. – ISSN 1879–2448
- [Engler 2012] ENGLER, Richard E.: The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean. In: *Environmental science & technology* 46 (2012), Nr. 22, S. 12302–12315. <http://dx.doi.org/10.1021/es3027105>. – DOI 10.1021/es3027105. – ISSN 1520–5851
- [EPA 1999] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Hrsg.): *Combined Sewer Overflows. Guidance For Monitoring And Modeling: EPA 832-B-99-002*. 1999
- [Eriksen et al. 2013] ERIKSEN, Marcus ; MASON, Sherri ; WILSON, Stiv ; BOX, Carolyn ; ZELLERS, Ann ; EDWARDS, William ; FARLEY, Hannah ; AMATO, Stephen: Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. In: *Marine Pollution Bulletin* 77 (2013), Nr. 1-2, S. 177–182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2013.10.007. – ISSN 0025–326X
- [Essel et al. 2015] ESSEL, Roland ; ENGEL, Linda ; CARUS, Michael ; AHRENS, Ralph H. ; UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.): *Quellen für Mikroplastikpartikel mit Relevanz für den Meeresschutz in Deutschland*. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/quellen-fuer-mikroplastik-relevanz-fuer-den>. Version: 2015 (TEXTE 63/2015)

- [Eyerer und Wolf 2012] EYERER, Peter ; WOLF, Marc-Andree: Einführung in Polymer Engineering. In: DOMININGHAUS, Hans (Hrsg.) ; ELSNER, Peter (Hrsg.) ; EYERER, Peter (Hrsg.) ; HIRTH, Thomas (Hrsg.): *Kunststoffe*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2012. – ISBN 978–3–642–16172–8, S. 1–114
- [Fendall und Sewell 2009] FENDALL, Lisa S. ; SEWELL, Mary A.: Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. In: *Marine pollution bulletin* 58 (2009), Nr. 8, S. 1225–1228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2009.04.025. – ISSN 1879–3363
- [Free et al. 2014] FREE, Christopher M. ; JENSEN, Olaf P. ; MASON, Sherri A. ; ERIKSEN, Marcus ; WILLIAMSON, Nicholas J. ; BOLDGIV, Bazartseren: High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. In: *Marine pollution bulletin* 85 (2014), Nr. 1, S. 156–163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.001>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2014.06.001. – ISSN 1879–3363
- [Fries et al. 2013] FRIES, Elke ; DEKIFF, Jens H. ; WILLMEYER, Jana ; NUELLE, Marie-Theres ; EBERT, Martin ; REMY, Dominique: Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. In: *Environmental science. Processes & impacts* 15 (2013), Nr. 10, S. 1949–1956. <http://dx.doi.org/10.1039/c3em00214d>. – DOI 10.1039/c3em00214d. – ISSN 2050–7895
- [Gasperi et al. 2014] GASPERI, Johnny ; DRIS, Rachid ; BONIN, Tiffany ; ROCHER, Vincent ; TASSIN, Bruno: Assessment of floating plastic debris in surface water along the Seine River. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 195 (2014), S. 163–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.001>. – DOI 10.1016/j.envpol.2014.09.001. – ISSN 1873–6424
- [Gasperi et al. 2008] GASPERI, Johnny ; GARNAUD, Stéphane ; ROCHER, Vincent ; MOILLERON, Régis: Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. In: *The Science of the total environment* 407 (2008), Nr. 1, S. 263–272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.015>. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2008.08.015. – ISSN 1879–1026
- [Gouin et al. 2011] GOUIN, Todd ; ROCHE, Nicola ; LOHMANN, Rainer ; HODGES, Geoff: A thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic. In: *Environmental science & technology* 45 (2011), Nr. 4, S. 1466–1472. <http://dx.doi.org/10.1021/es1032025>. – DOI 10.1021/es1032025. – ISSN 1520–5851
- [Günzler und Gremlich 2003] GÜNZLER, Helmut ; GREMLICH, Hans-Ulrich: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Aufl. Weinheim and Hoboken, NJ : Wiley-VCH and Wiley, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527662852>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527662852>. – ISBN 978–3–527–30801–9

- [Habib et al. 1998] HABIB, Daniel ; LOCKE, David C. ; CANNONE, Leonard J.: Synthetic fibers as indicators of municipal sewage sludge, sludge products and sewage treatment plant effluent. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 103 (1998), Nr. 1/4, S. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004908110793>. – DOI 10.1023/A:1004908110793. – ISSN 00496979
- [Hagspiel 2014] STADTENTWÄSSERUNG UND UMWELTANALYTIK NÜRNBERG (NUN) (Hrsg.): *Mikropartikel aus Kunststoff: Plastik in Abwasser und Gewässer*. 2014
- [Hannah und Mayo 2004] HANNAH, Robert W. ; MAYO, Dana W.: Infrared Spectra of Polymers: Introduction. In: MAYO, Dana W. (Hrsg.): *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. s.l. : s.n., 2004. – ISBN 0-471-24823-1, S. 261–296
- [Harrison et al. 2012] HARRISON, Jesse P. ; OJEDA, Jesús J. ; ROMERO-GONZÁLEZ, María E.: The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. In: *The Science of the total environment* 416 (2012), S. 455–463. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.078>. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2011.11.078. – ISSN 1879–1026
- [Hidalgo-Ruz et al. 2012] HIDALGO-RUZ, Valeria ; GUTOW, Lars ; THOMPSON, Richard C. ; THIEL, Martin: Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. In: *Environmental science & technology* 46 (2012), Nr. 6, S. 3060–3075. <http://dx.doi.org/10.1021/es2031505>. – DOI 10.1021/es2031505. – ISSN 1520–5851
- [Imhof et al. 2012] IMHOF, Hannes K. ; SCHMID, Johannes ; NIESSNER, Reinhard ; IVLEVA, Natalia P. ; LAFORSCH, Christian: A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. In: *Limnology and Oceanography: Methods* 10 (2012), Nr. 7, S. 524–537. <http://dx.doi.org/10.4319/lom.2012.10.524>. – DOI 10.4319/lom.2012.10.524. – ISSN 1541–5856
- [JRC 2013] MSFD GES TECHNICAL SUBGROUP ON MARINE LITTER (Hrsg.): *Guidance on monitoring of marine litter in European seas*. <https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/lb-na-26113-en-n.pdf>. Version: 2013 (EUR, Scientific and technical research series)
- [Käppler et al. 2015] KÄPPLER, Andrea ; WINDRICH, Frank ; LÖDER, Martin G. J. ; MALANIN, Mikhail ; FISCHER, Dieter ; LABRENZ, Matthias ; EICHHORN, Klaus-Jochen ; VOIT, Brigitte: Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm⁻¹ for FTIR transmission measurements. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 407 (2015), Nr. 22, S. 6791–6801. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-015-8850-8>. – DOI 10.1007/s00216-015-8850-8. – ISSN 1618–2650

- [Laforsch 2016] LAFORSCH, Prof. Dr. C.: *Plastik in aquatischen Ökosystemen*. Karlsruhe, 11.02. 2016 (Karlsruhe Vortragsreihe - Forschung und Praxis im Bereich Wasserbau und Wasserwirtschaft)
- [Lechner et al. 2014] LECHNER, Aaron ; KECKEIS, Hubert ; LUMESBERGER-LOISL, Franz ; ZENS, Bernhard ; KRUSCH, Reinhard ; TRITTHART, Michael ; GLAS, Martin ; SCHLUDERMANN, Elisabeth: The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbered fish larvae in Europe's second largest river. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 188 (2014), S. 177–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.006>. – DOI 10.1016/j.envpol.2014.02.006. – ISSN 1873–6424
- [Leslie et al. 2013] LESLIE, H. A. ; VAN VELZEN, M. J. M. ; VETHAAK, A. D.: *Microplastic survey of the Dutch environment: Novel data set of microplastics in North Sea sediments, treated wastewater effluents and marine biota*. http://www.ivm.vu.nl/en/Images/IVM%20report%20Microplastic%20in%20sediment%20STP%20Biota%202013_tcm53-409860.pdf. Version: 2013
- [Liebezeit und Dubaish 2012] LIEBEZEIT, Gerd ; DUBAISH, Fatehi: Microplastics in beaches of the East Frisian islands Spiekeroog and Kachelotplate. In: *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 89 (2012), Nr. 1, S. 213–217. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-012-0642-7>. – DOI 10.1007/s00128–012–0642–7. – ISSN 1432–0800
- [Löder 2015] LÖDER, Martin: *Aufbereitungs- und Identifizierungsmethoden von Mikroplastikpartikeln - Informationsaustausch: Telefonat*. 30.09. 2015
- [Löder und Gerdts 2015] LÖDER, Martin G. J. ; GERDTS, Gunnar: Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. Version: 2015. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_8. In: BERGMANN, Melanie (Hrsg.) ; GUTOW, Lars (Hrsg.) ; KLAGES, Michael (Hrsg.): *Marine Anthropogenic Litter*. Cham : Springer International Publishing, 2015. – DOI 10.1007/978–3–319–16510–3_8. – ISBN 978–3–319–16509–7, S. 201–227
- [Löder et al. 2015] LÖDER, Martin Günter J. ; KUCZERA, Mirco ; MINTENIG, Svenja ; LORENZ, Claudia ; GERDTS, Gunnar: Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. In: *Environmental Chemistry* (2015). <http://dx.doi.org/10.1071/EN14205>. – DOI 10.1071/EN14205. – ISSN 1448–2517
- [Magnusson und Norén 2014] MAGNUSSON, K. ; NORÉN, F. ; IVL SWEDISH ENVIRONMENTAL RESEARCH INSTITUTE (Hrsg.): *Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant*. <http://www.ivl.se/download/18.343dc99d14e8bb0f58b7712/1445517841380/C55.pdf>. Version: 2014 (C55)

- [Masura et al. 2015] MASURA, Julie E. ; BAKER, Joel E. ; FOSTER, Gregory D. ; ARTHUR, Courtney D.: *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments*. http://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa_microplastics_methods_manual.pdf. Version: 2015
- [McCormick et al. 2014] MCCORMICK, Amanda ; HOELLEIN, Timothy J. ; MASON, Sherri A. ; SCHLUEP, Joseph ; KELLY, John J.: Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river. In: *Environmental science & technology* 48 (2014), Nr. 20, S. 11863–11871. <http://dx.doi.org/10.1021/es503610r>. – DOI 10.1021/es503610r. – ISSN 1520–5851
- [Mintening et al. 2014] MINTENING, Svenja ; INT-VEEN, Ivo ; LÖDER, Martin ; GERDTS, Gunnar: *Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen: Probeanalyse mittels Mikro-FTIR Spektroskopie: Abschlussbericht*. http://www.awi.de/fileadmin/user_upload/News/Press_Releases/2014/4_Quartal/Mikroplastik_Klaeranlagen/Abschlussbericht_Mikroplastik_in_Klaeranlagen.pdf. Version: 2014
- [Modrzejewska et al. 2007] MODRZEJEWSKA, B. ; GUWY, A. J. ; DINSDALE, R. ; HAWKES, D. L.: Measurement of hydrogen peroxide in an advanced oxidation process using an automated biosensor. In: *Water research* 41 (2007), Nr. 1, S. 260–268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.034>. – DOI 10.1016/j.watres.2006.07.034. – ISSN 1879–2448
- [Morét-Ferguson et al. 2010] MORÉT-FERGUSON, Skye ; LAW, Kara L. ; PROSKUROWSKI, Gióra ; MURPHY, Ellen K. ; PEACOCK, Emily E. ; REDDY, Christopher M.: The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. In: *Marine Pollution Bulletin* 60 (2010), Nr. 10, S. 1873–1878. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.020>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2010.07.020. – ISSN 0025–326X
- [Norén 2007] NORÉN, F.: Small plastic particles in Coastal Swedish waters. In: *KIMO Sweden* (2007). <http://www.kimointernational.org/WebData/Files/Small%20plastic%20particles%20in%20Swedish%20West%20Coast%20Waters.pdf>
- [Nuelle et al. 2014] NUELLE, Marie-Theres ; DEKIFF, Jens H. ; REMY, Dominique ; FRIES, Elke: A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. In: *Environmental Pollution* 184 (2014), Nr. 0, S. 161–169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>. – DOI 10.1016/j.envpol.2013.07.027. – ISSN 0269–7491
- [Passerat et al. 2011] PASSERAT, Julien ; OUATTARA, Nouho K. ; MOUCHEL, Jean-Marie ; ROCHER, Vincent ; SERVAIS, Pierre: Impact of an intense combined sewer overflow event on the microbiological water quality of the Seine River. In: *Water research* 45 (2011), Nr. 2, S. 893–903.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.024>. – DOI 10.1016/j.watres.2010.09.024. – ISSN 1879–2448
- [PlasticsEurope 2015] PLASTICSEUROPE (Hrsg.) ; EPRO (Hrsg.): *Plastics - the Facts 2014/2015: An analysis of European plastics production, demand and waste data*. <http://www.plasticseurope.de/Document/plastics-the-facts-20142015.aspx?FolID=2>. Version: 2015
- [Rocha-Santos und Duarte 2015] ROCHA-SANTOS, Teresa ; DUARTE, Armando C.: A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 65 (2015), S. 47–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>. – DOI 10.1016/j.trac.2014.10.011. – ISSN 01659936
- [Rochman 2015] ROCHMAN, Chelsea M.: The Complex Mixture, Fate and Toxicity of Chemicals Associated with Plastic Debris in the Marine Environment. Version: 2015. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_5. In: BERGMANN, Melanie (Hrsg.) ; GUTOW, Lars (Hrsg.) ; KLAGES, Michael (Hrsg.): *Marine Anthropogenic Litter*. Cham : Springer International Publishing, 2015. – DOI 10.1007/978-3-319-16510-3_5. – ISBN 978-3-319-16509-7, S. 117–140
- [Salzer 2014] SALZER, Reiner (Hrsg.): *Infrared and Raman spectroscopic imaging*. 2., completely rev. and updated ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2014. – ISBN 978-3-527-33652-4
- [Schröder 2014] SCHRÖDER, Bernd: *Kunststoffe für Ingenieure*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-06399-3>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-06399-3>. – ISBN 978-3-658-06398-6
- [Song et al. 2015] SONG, Young K. ; HONG, Sang H. ; JANG, Mi ; HAN, Gi M. ; RANI, Manviri ; LEE, Jongmyoung ; SHIM, Won J.: A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. In: *Marine pollution bulletin* 93 (2015), Nr. 1-2, S. 202–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.015>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2015.01.015. – ISSN 1879–3363
- [Song et al. 2014] SONG, Young K. ; HONG, Sang H. ; JANG, Mi ; KANG, Jung-Hoon ; KWON, Oh Y. ; HAN, Gi M. ; SHIM, Won J.: Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer. In: *Environmental science & technology* 48 (2014), Nr. 16, S. 9014–9021. <http://dx.doi.org/10.1021/es501757s>. – DOI 10.1021/es501757s. – ISSN 1520–5851
- [Teuten et al. 2009] TEUTEN, Emma L. ; SAQUING, Jovita M. ; KNAPPE, Detlef R. U. ; BARLAZ, Morton A. ; JONSSON, Susanne ; BJÖRN, Annika ; ROWLAND, Steven J. ; THOMPSON, Richard C. ; GALLOWAY, Tamara S. ; YAMASHITA, Rei ; OCHI, Daisuke ; WATANUKI, Yutaka ;

- MOORE, Charles ; VIET, Pham H. ; TANA, Touch S. ; PRUDENTE, Maricar ; BOONYATUMANNOND, Ruchaya ; ZAKARIA, Mohamad P. ; AKKHAVONG, Kongsap ; OGATA, Yuko ; HIRAI, Hisashi ; IWASA, Satoru ; MIZUKAWA, Kaoruko ; HAGINO, Yuki ; IMAMURA, Ayako ; SAHA, Mahua ; TAKADA, Hideshige: Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. In: *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* 364 (2009), Nr. 1526, S. 2027–2045. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>. – DOI 10.1098/rstb.2008.0284. – ISSN 1471–2970
- [Thompson 2015] THOMPSON, Richard C.: Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. Version: 2015. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_7. In: BERGMANN, Melanie (Hrsg.) ; GUTOW, Lars (Hrsg.) ; KLAGES, Michael (Hrsg.): *Marine Anthropogenic Litter*. Cham : Springer International Publishing, 2015. – DOI 10.1007/978-3-319-16510-3_7. – ISBN 978-3-319-16509-7, S. 185–200
- [Thompson et al. 2004] THOMPSON, Richard C. ; OLSEN, Ylva ; MITCHELL, Richard P. ; DAVIS, Anthony ; ROWLAND, Steven J. ; JOHN, Anthony W. G. ; MCGONIGLE, Daniel ; RUSSELL, Andrea E.: Lost at Sea: Where Is All the Plastic? In: *Science* 304 (2004), Nr. 5672, S. 838. <http://dx.doi.org/10.2307/3836916>. – DOI 10.2307/3836916. – ISSN 00368075
- [van Cauwenberghe et al. 2015a] VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth ; CLAESSENS, Michiel ; VANDEGEHUCHTE, Michiel B. ; JANSSEN, Colin R.: Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 199 (2015), S. 10–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.008>. – DOI 10.1016/j.envpol.2015.01.008. – ISSN 1873–6424
- [van Cauwenberghe et al. 2015b] VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth ; DEVRIESE, Lisa ; GALGANI, François ; ROBBENS, Johan ; JANSSEN, Colin R.: Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. In: *Marine environmental research* (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.007>. – DOI 10.1016/j.marenvres.2015.06.007. – ISSN 1879–0291
- [van Cauwenberghe und Janssen 2014] VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth ; JANSSEN, Colin R.: Microplastics in bivalves cultured for human consumption. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 193 (2014), S. 65–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.010>. – DOI 10.1016/j.envpol.2014.06.010. – ISSN 1873–6424
- [van Cauwenberghe et al. 2013] VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth ; VANREUSEL, Ann ; MEES, Jan ; JANSSEN, Colin R.: Microplastic pollution in deep-sea sediments. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 182 (2013), S. 495–499. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013>. – DOI 10.1016/j.envpol.2013.08.013. – ISSN 1873–6424
- [Verschoor et al. 2014] VERSCHOOR, A ; POORTER, L de ; ROEX, E ; BELLERT, B: Quick scan and

- prioritization of microplastic sources and emissions. RIVM Report 2014-0156. In: *National Institute for Public Health and the Environment* (2014)
- [Vianello et al. 2013] VIANELLO, A. ; BOLDRIN, A. ; GUERRIERO, P. ; MOSCHINO, V. ; RELLA, R. ; STURARO, A. ; DA ROS, L.: Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. In: *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 130 (2013), S. 54–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>. – DOI 10.1016/j.ecss.2013.03.022. – ISSN 02727714
- [Wu und Englehardt 2012] WU, Tingting ; ENGLEHARDT, James D.: A new method for removal of hydrogen peroxide interference in the analysis of chemical oxygen demand. In: *Environmental science & technology* 46 (2012), Nr. 4, S. 2291–2298. <http://dx.doi.org/10.1021/es204250k>. – DOI 10.1021/es204250k. – ISSN 1520–5851
- [Yang et al. 2015] YANG, Dongqi ; SHI, Huahong ; LI, Lan ; LI, Jiana ; JABEEN, Khalida ; KOLLANDHASAMY, Prabhu: Microplastic Pollution in Table Salts from China. In: *Environmental science & technology* 49 (2015), Nr. 22, S. 13622–13627. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b03163>. – DOI 10.1021/acs.est.5b03163. – ISSN 1520–5851
- [Yonkos et al. 2014] YONKOS, Lance T. ; FRIEDEL, Elizabeth A. ; PEREZ-REYES, Ana C. ; GHOSAL, Sutapa ; ARTHUR, Courtney D.: Microplastics in four estuarine rivers in the Chesapeake Bay, U.S.A. In: *Environmental science & technology* 48 (2014), Nr. 24, S. 14195–14202. <http://dx.doi.org/10.1021/es5036317>. – DOI 10.1021/es5036317. – ISSN 1520–5851
- [Zampoukas et al. 2010] ZAMPOUKAS, N. ; GALGANI, F. ; FLEET, D. ; VAN FRANEKER, J. ; KATSANEVAKIS, S. ; MAES, T. ; MOUAT, J. ; OOSTERBAAN, L. ; POITOU, I. ; HANKE, G. ; THOMPSON, R. ; AMATO, E. ; BIRKUN, A. ; JANSSEN, C.: *EUR (Luxembourg)*. Bd. 24340: *Marine Strategy Framework Directive: Task group 10 report : marine litter, April 2010*. Luxembourg : Publications Office, 2010. – ISBN 978–92–79–15653–3

Anhang

A. Ergänzende Angaben zur Analytik

A.1. Ansatz von Lösungen

A.1.1. Ansatz Fe(II)-Lösung

Für die Untersuchung der Organikbehandlung nach Masura et al. (2015) wurden für jeden Versuch 20 mL 0,05 molare Fe(II)-Lösung benötigt. Ganz am Anfang der Versuchsreihe wurde die Lösung einmal für alle Versuche angesetzt und anschließend bis zur Verwendung in einer Glasflasche dunkel aufbewahrt. Zum Ansetzen der Lösung wurden 7,5 g Eisen(II)sulfatheptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) zu 500 mL VE-Wasser und 3 mL konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) gegeben.

A.1.2. Ansatz ZnCl_2 -Lösung

Zum Ansetzen der Lösung wurde 97 %iges kristallines ZnCl_2 von der Firma Carl Roth verwendet (Artikelnummer 3533, Datenblatt). Für 1 L ZnCl_2 -Lösung der Dichte $1,64 \text{ g cm}^{-3}$ wurden 806 g ZnCl_2 in 607 g VE-Wasser gelöst. Das Lösen von ZnCl_2 in Wasser ist eine stark exotherme Reaktion. Aus diesem Grund muss die Zugabe von ZnCl_2 langsam unter ständigem Rühren und eventuellem Kühlen stattfinden. Dabei beachtet werden muss die deutliche Volumenzunahme bei Zugabe des Salzes zum VE-Wasser. Die Dichte wurde mittels eines Aräometers der Firma Bender & Hobein überprüft und gegebenenfalls auf die geforderte Dichte von 1,6-1,7 g cm^{-3} eingestellt. Nach 24 Stunden wurde die Dichte der ZnCl_2 -Lösung erneut überprüft und vor Gebrauch über einen Glasfaserfilter (MN 85/70, Macherey-Nagel, 0,6-1,2 μm , Ø50 mm) filtriert, um nicht vollständig aufgelöste Salzkristalle und eventuelle Kontaminationen zu entfernen.

A.1.3. Ansatz NaCl-Lösung

Für die in V4 verwendete Natriumchlorid-Lösung (NaCl) mit der Dichte von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ wurde 99,9%iges NaCl (CELLPURE®) von der Firma Carl Roth verwendet. Dazu wurde das Salz in VE-Wasser gelöst, bis der Sättigungspunkt erreicht war und anschließend ebenfalls zur Reduzierung der überschüssigen Salzkristalle über einen Glasfaserfilter vakuumfiltriert. Die dabei maximal mögliche Dichte einer NaCl-Lösung liegt bei $1,2 \text{ g cm}^{-3}$.

A.2. Datenblatt Calciumfluorid-Träger

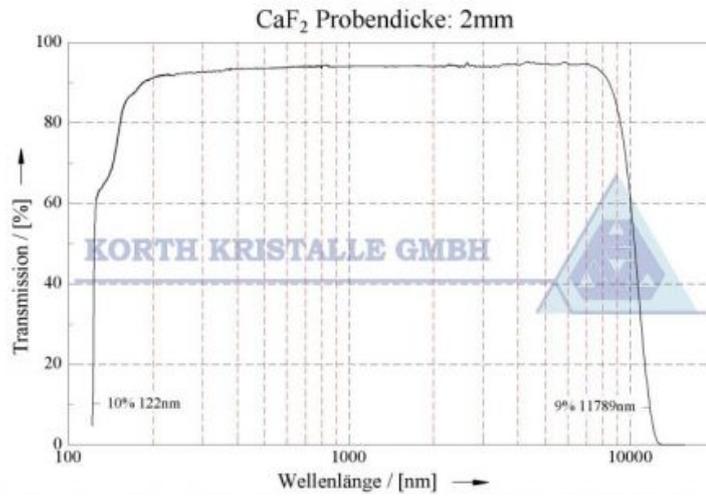
Calciumfluorid (

CaF₂

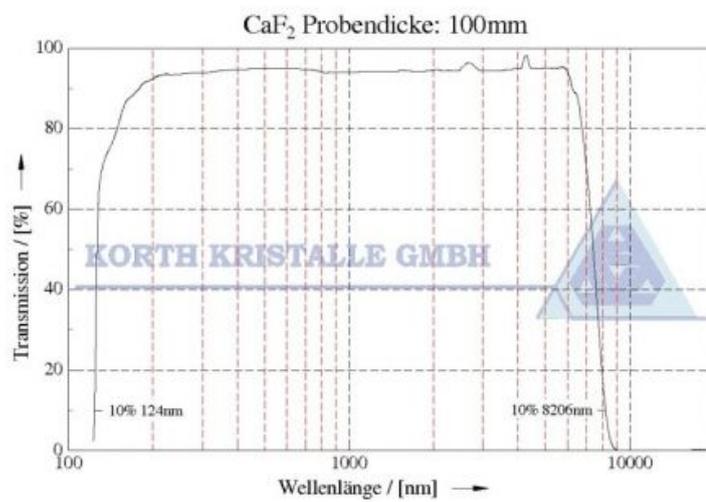
)

Eigenschaften (CaF ₂)	
Durchlässigkeitsbereich (bei 50% der Gesamttransmission)	0,125 - 10,5 µm (Dicke 2mm)
Brechungsindex	1,43288 @633nm
Reflexionsverlust	2,89% @4 µm
Reststrahlenwellenlänge	35 µm
Dichte	3,18 g/cm ³
Schmelzpunkt	1418°C
Molgewicht	78,08
Wärmeleitfähigkeit	9,71 W/(m·K)
spez. Wärmekapazität	854 J/(kg·K)
Wärmeausdehnung	18,9 · 10 ⁻⁶ /K (298K)
Härte (Knoop)	163
Mohshärte	4
Elastizitätsmodul E	75,8 GPA
Schubmodul G	33,77 GPA
Kompressionsmodul K	82,71 GPA
Bruchmodul	40 MPa
Elastische Konstanten	C ₁₁ = 165; C ₁₂ = 47; C ₄₄ = 33,9 GPA
Dielektrizitätskonstante	6,76
Löslichkeit in Wasser	0,0016 g/100g @25°C
Kristallstruktur	Einkristall, synthetisch
Materialform	kubisch, CaF ₂ -Struktur, a= 5,46 Å
Spaltflächen	{111}
Poissonzahl	0,29
Anwendung	Material wird in mehreren Qualitäten verarbeitet (IR, UV, VUV-Laser). Die Anwendungen finden sich in der IR- Analytik, astronomischen - und Kameralinsen und in der Excimerlaseroptik. In dotierter Form CaF ₂ : Eu wird es als Szintillator eingesetzt.
Bemerkungen	löslich in Säuren

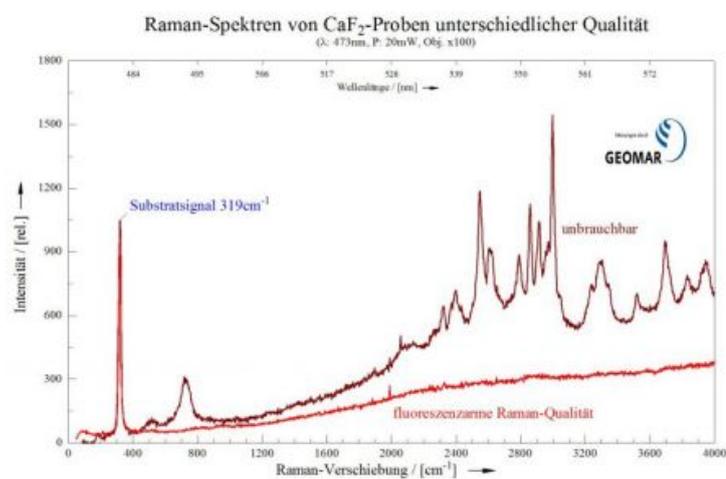
Transmissionsspektrum



Transmissionsspektrum-2



Transmissionsspektrum-3



[Zurück](#)

HINWEIS: Trotz sorgfältiger Recherche übernehmen wir keinerlei Gewähr für die Korrektheit der bereitgestellten Information. Haftungsansprüche aufgrund von Nutzung der Information sind grundsätzlich ausgeschlossen.

B. Versuchsprotokolle

B.1. Versuch V1 - Reihenfolge methodisches Vorgehen

Name: Julia Lauer

Datum: 13.07.2015 - 16.07.2015

Zusammenfassung

Der Versuch zeigte, dass bei Mischwasserproben vor einer Dichtentrennung eine Organikbehandlung durchgeführt werden muss, da große Mengen an organische Materialien eine gute Dichtentrennung verhindern.

Methode 1 stellt sich somit als Methode der Wahl da.

Fragestellung

In welcher Reihenfolge sollen die einzelnen Probenaufbereitungsschritte durchgeführt werden?

- Methode 1: (1) Probenahme, (2) Probenaufbereitung, (3) Organikbehandlung, (4) Trennverfahren, (5) Analyse
- Methode 2: (1) Probenahme, (2) Probenaufbereitung, (3) Trennverfahren, (4) Organikbehandlung, (5) Analyse

Hypothese

Aufgrund des hohen Organikanteils in den Proben, wird vermutet, dass Methode 1 für die Probenaufbereitung angewendet werden sollte.

Versuchsaufbau

Probe: 5 L Mischwasserprobe von der Kläranlage Rastatt (18.06.2015, 17 Uhr, Regenwetter).

Geräte und Materialien:

- Edelstahlsiebe (1 mm und 63 μm)
- VE-Wasser
- 1000 mL ZnCl_2 -Lösung (Dichte = 1,72 g cm^{-3})
- Dichtentrennapparatur (1 L Imhoff-Trichter)

- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Glasfaserfilter (Macherey-Nagel MN 85/70)

Versuchsdurchführung

1. 5 L Probe werden über einen Siebturm (1 mm und 63 μm) gesiebt und mit reichlich VE-Wasser gespült (Fraktion >1 mm verworfen)
2. Dichtentrennapparatur mit 500 mL ZnCl_2 -Lösung füllen
3. Feststofffraktiom von 63 μm Analysesieb mit möglichst wenig VE-Wasser in Imhoff-Trichter überführt (Achtung: nicht zu viel VE-Wasser wegen Dichteabnahme der ZnCl_2 -Lösung)
4. Imhoff-Trichter mit ZnCl_2 -Lösung auf 1000 mL aufgefüllt
5. Dichtentrennung (mind. 24 h)
 - Beginn Dichtentrennung: 13.07.2015 11 Uhr
 - Ende Dichtentrennung: 16.07.2015 08:30 Ihr
6. Untere Drittel der Lösung wird abgelassen und verworfen.
7. Oberes Drittel wurde in ein sauberes Becherglas abgelassen und anschließend auf einen Glasfaserfilter vakuumfiltriert.
8. Aufbereitung ZnCl_2 -Lösung: verwendete ZnCl_2 -Lösung wurde über einen Glasfaserfilter filtriert um alle Probenreste zu eliminieren

Versuchsbeobachtungen

- Probe enthält viel Organik (Toilettenpapier und scheinbar Abschwemmungen durch Regenereignis)
- Partikel bleiben teilweise an Glaswand hängen, was Dichtentrennung erschwert
- Einige Partikel befinden sich in Schwebe (auch nach über 2 Tagen)
- Filtration war nicht möglich aufgrund zu großer Organikreste

Schlussfolgerung

Methode 2 ist nicht für Mischwasserproben geeignet. Der große Anteil an organischen Materialien verhindert eine gute Dichtentrennung. Es wird aus diesem Grund empfohlen erst eine Organikbehandlung der gesiebten Probe durchzuführen, bevor die Dichtentrennung stattfinden soll.

Weitere Versuche werden nach Methode 1 durchgeführt.

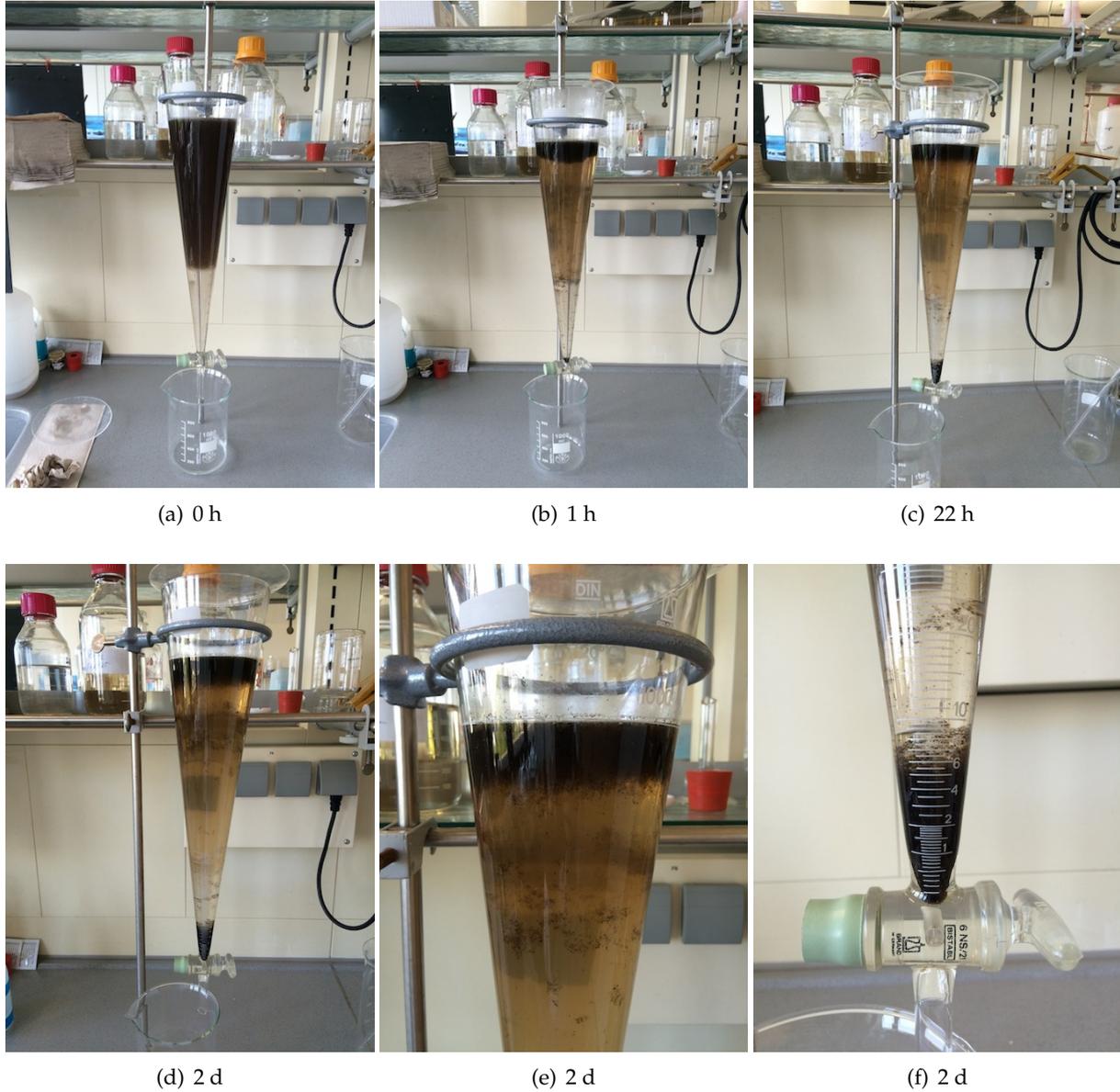


Abb. B.1.: Versuch V1 - Dichtentrennung a) nach 0 h, b) nach 1 h, c) nach 22 h und d-f) nach 2 d

B.2. Versuch V2 - Organikbehandlung nach Masura et al. (2015)

Name: Julia Lauer

Datum: 03.08.2015 - 06.08.2015

Zusammenfassung

Methode:

1. Nasssieben: 1 mm und 63 μm
2. Organikbehandlung: WPO mit H_2O_2 und Fe(II)-Lösung für insgesamt 2 1/2 Stunden bei 75 °C
3. Dichtentrennung: mit ZnCl_2 -Lösung von einer Dichte von 1,67 g cm^{-3} für 2 Tage
4. Vakuumfiltration: auf zwei Glasfaserfilter

Die Dauer der WPO ist zu kurz gewählt und muss in den nächsten Versuchen verlängert werden. Des Weiteren kommt es zu unerwarteten Reaktionen zwischen der ZnCl_2 -Lösung und der WPO-behandelten Probe.

Fragestellung

Ist die Organikbehandlung nach Masura et al. (2015) bei Mischwasserproben erfolgreich und kann sie zusammen mit ZnCl_2 als Dichtentrenmedium in einer Methode angewendet werden?

Hypothese

1. Die Verwendung von H_2O_2 in Kombination mit Fe(II) als Katalysator sollte zu einer vollständigen Organikentfernung führen.
2. Die anschließende Dichtentrennung wird nicht mehr durch Organikreste gehindert.

Versuchsaufbau

Eine Mischwasserprobe soll in Anlehnung an Masura et al. (2015) aufbereitet werden. Im ersten Schritt findet eine Nasssiegung der Mischwasserprobe statt, welche anschließend mit H_2O_2 und einer Fe(II)-Lösung als Katalysator auf Organik behandelt wird. Im nächsten Schritt wird eine Dichtentrennung mit einer ZnCl_2 -Lösung durchgeführt. Danach werden die aufgeschwommenen Partikel auf einen Filter vakuumfiltriert.

Probe: 7,5 L Mischwasserprobe von der Kläranlage Rastatt nach Rechen (18.06.2015, 17:00 Uhr, Regenwetter).

Geräte und Materialien:

- Edelstahlsiebe (1 mm und 63 μm)
- VE-Wasser

- 1000 mL Bechergläser
- 20 mL Vollpipetten
- 100 mL 30%ige H₂O₂
- 20 mL Fe(II)-Lösung
- Glasrührfisch
- Heizrührer
- 1000 mL ZnCl₂-Lösung (Dichte = 1,67 g cm⁻³)
- Dichtentrennapparatur (1 L Imhoff-Trichter)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Glasfaserfilter (Macherey-Nagel MN 85/70)

Versuchsdurchführung

1. Nasssieben

- Mischwasserprobe wurde über einen Siebturm (Analysesiebe aus Edelstahl) nassgesiebt (Siebgrößen: 1 mm und 63 µm)
- Beide Siebe wurden mit VE-Wasser gründlich gewaschen (bis beide Fraktionen gut voneinander getrennt sind)
- 2 trockene 1000 mL Bechergläser wurden gewogen.
- Fraktion >1 mm wurde in das erste Becherglas überführt (mit so wenig VE-Wasser wie möglich)
- Fraktion 1000-63 µm wurden in das zweite Becherglas überführt.
- Beide Proben wurden insgesamt 24 h bei 100 °C getrocknet.
- Nach 15 min abkühlen wurden beide Bechergläser erneut gewogen.
- Die weitere Behandlung fand mit der Fraktion 1000-63 µm weiter statt. Fraktion >1 mm wurde verworfen.

2. Organikbehandlung

- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- 20 mL Fe(II)-Lösung wurden mit einer Vollpipette zu der Fraktion 1000-63 µm gegeben.
- 20 mL H₂O₂ in das gleiche Becherglas dazugegeben und 5 min gewartet vor weiterer Behandlung
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazugegeben und bei Rühren auf geringer Stufe erhitzt bis zur ersten Blasenbildung.

- Becherglas wurde vom Heizrührer genommen und auf den Labortisch gestellt bis die Reaktion aufgehört hatte.
- Danach wurde das Becherglas wieder auf den Heizrührer gestellt und für 30 min unter sanftem Rühren weiter erhitzt (75 °C wurden dabei nicht erreicht, wie bei Masura et al. (2015) empfohlen)
- Nach 30 min wurde das Becherglas auf Organikreste überprüft (optisch). Aufgrund von deutlich sichtbarer Organik wurde die letzten 4 Schritte noch einmal wiederholt.
- Insgesamt wurde 5x H₂O₂ zu der Probe dazugegeben.

3. Dichtentrennung mit ZnCl₂

- Der Imhoff-Trichter wurde aufgebaut und zur Hälfte mit der ZnCl₂-Lösung gefüllt.
- Die mit H₂O₂ und Fe(II) behandelte Probe wurde in den Imhoff-Trichter mit möglichst wenig VE-Wasser überführt.
- Anschließend wurde der Imhoff-Trichter mit dem restlichen ZnCl₂ aufgefüllt.
- Start: 04.08.2015 15:30 Uhr
- Ende: 06.08.2015 14:00 Uhr

4. Vakuumfiltration

- Nach der Dichtentrennung wurde der sedimentierte Teil der Probe abgelassen, auf Mikropartikel begutachtet und dann verworfen.
- Zwei Glasfaserfilter wurden ausgewogen.
- Das obere Drittel der Dichtentrennung wurde teilweise auf zwei Glasfaserfilter filtriert.
- Die Filter wurden für 24 h bei 100 °C getrocknet.
- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Filter erneut gewogen.

Tab. B.1.: Versuch V2 - Erhobene Daten

Fraktion	Becherglas [g]			Filter [g]		
	vorher	nachher	Δ	vorher	nachher	Δ
>1 mm	248,6	249,2	0,6	-	-	-
1 mm - 63 μm	407,6	410,7	3,1	0,1351	0,7709	0,6358
				0,1328	0,4743	0,3415

Versuchsbeobachtungen

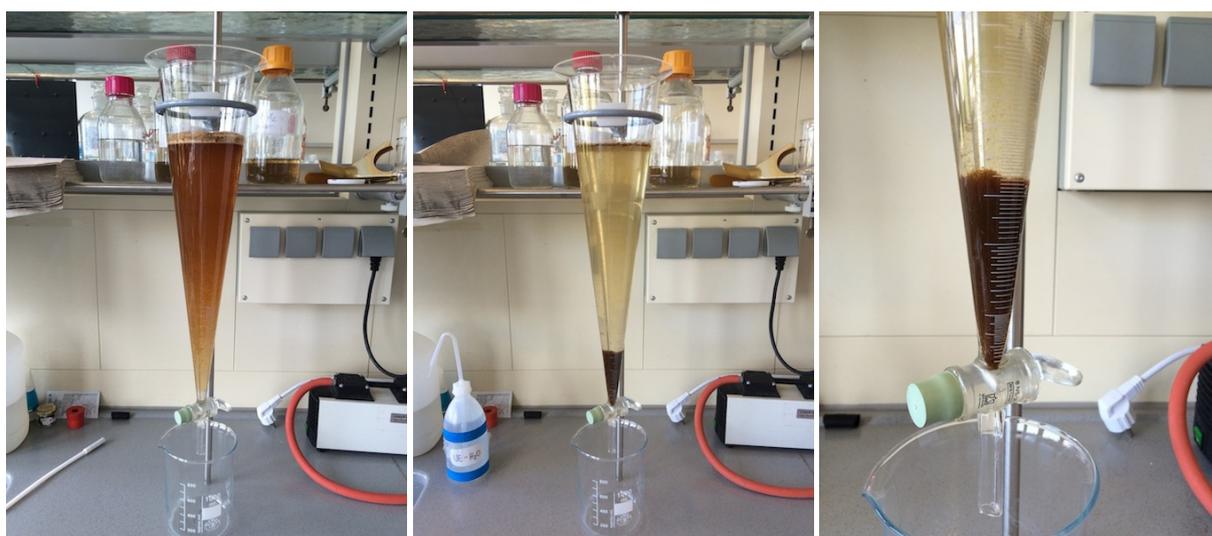
- Die nach Masura et al. (2015) erforderte Temperatur bei der Organikbehandlung von 75 °C wurde nicht erreicht.
- Auch nach fünfmaliger Wiederholung der Organikbehandlung sind noch Organikreste in der Probe sichtbar.

- Nach Zugabe von ZnCl_2 zu der Probe fängt diese im Imhoff-Trichter an stark zu schäumen mit Gasblasenbildung (Schaumbildung an Oberfläche).
- Es bilden sich bei Dichtentrennung rot-braune Flocken, welche langsam sedimentieren
- Auch nach zwei Tagen Dichtentrennung ist die Gasblasenbildung noch deutlich sichtbar.
- Ein Teil der gebildeten Flocken sind nicht sedimentiert, sondern aufgeschwommen. Die Flockenbildung hindert somit die Dichtentrennung.
- Ein Filter reicht nicht für die aufgeschwommenen Partikel. Auch zwei Filter sind zu wenig. Getrocknete Filter sind sehr stark besetzt.

Schlussfolgerung

1. Es wird vermutet, dass die Dauer der Organikbehandlung nicht ausreichend war, um alle organischen Materialien zu entfernen.
2. Es wird vermutet, dass die nicht erreichte Temperatur von 75 °C nicht ausgereicht hat um allen H_2O_2 zu entfernen.
3. Es wird vermutet, dass eine Reaktion zwischen der ZnCl_2 - Lösung und dem restlichen H_2O_2 und dem Fe(II) stattgefunden hat.
4. Es wird vermutet, dass die gebildeten Flocken aufgrund ihrer rötlich-braunen Farbe Fe(III) enthalten, was bedeutet, dass Fe(II) zu Fe(III) oxidiert ist.

Demnach muss für den nächsten Versuch bei der Organikbehandlung die Dauer verlängert und Temperatur erhöht werden.



(a) 0 h

(b) 20 h

(c) 20 h



(d) 0 h

(e) 20 h



(f) Filter

(g) Filter 1

(h) Filter 2

Abb. B.2.: Versuch V2 - Dichtentrennung nach 0h (a+d), nach 22 h (b,c+e) und Filter (f-h)

B.3. Versuch V3 - Organikbehandlung verändert nach Masura et al. (2015)

Name: Julia Lauer

Datum: 10.08.2015 - 13.08.2015

Zusammenfassung

Methode:

1. Nasssieben: 1 mm und 63 μm
2. Organikbehandlung: WPO mit H_2O_2 und Fe(II)-Lösung für insgesamt 24 Stunden bei 75 °C
3. Dichtentrennung: mit ZnCl_2 -Lösung von einer Dichte von 1,78 g cm^{-3} für 24 Stunden
4. Vakuumfiltration: auf 4 Glasfaserfilter

Auch nach längerer WPO kommt es zu einer Flockung bei Zugabe der ZnCl_2 -Lösung. Weitere Versuche sollten das Ziel haben, die Flockenbildung zu verhindern.

Fragestellung

1. Kommt es zu einer besseren Organikentfernung bei Verlängerung des WPO?
2. Reagiert auch nach längerer Organikbehandlung die Probe mit der ZnCl_2 -Lösung? Kommt es wieder zur Flockenbildung?

Hypothese

1. Die Verlängerung des WPO wird zu einer vollständigen Organikentfernung führen.
2. Durch das längere und höhere Erhitzen der Probelösung beim WPO wird das H_2O_2 vollständig entfernt und es wird somit zu keiner Flockung bei der Dichtentrennung in Kombination mit ZnCl_2 kommen.

Versuchsaufbau

Eine Mischwasserprobe soll in Anlehnung an Masura et al. (2015) aufbereitet werden. Im ersten Schritt findet eine Nasssiebung der Mischwasserprobe statt, welche anschließend mit H_2O_2 und einer Fe(II)-Lösung als Katalysator auf Organik behandelt wird. Im nächsten Schritt wird eine Dichtentrennung mit einer ZnCl_2 -Lösung durchgeführt. Danach werden die aufgeschwommenen Partikel auf einen Filter vakuumfiltriert.

Probe: 7,1 L Mischwasserprobe von der Kläranlage Rastatt nach Rechen (03.08.2015, 18:30 Uhr, Trockenwetter).

Geräte und Materialien:

- Edelstahlsiebe (1 mm und 63 μm)
- VE-Wasser
- 1000 mL Bechergläser
- 20 mL Vollpipetten
- 100 mL 30%ige H_2O_2
- 20 mL Fe(II)-Lösung
- Glasrührfisch
- Heizrührer
- 1000 mL ZnCl_2 -Lösung (Dichte = $1,78 \text{ g cm}^{-3}$; pH = 1,38)
- Dichtentrennapparatur (1 L Imhoff-Trichter)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Glasfaserfilter (Macherey-Nagel MN 85/70)

Versuchsdurchführung

1. Nasssieben

- wie bei V2 (Anhang B.2)
- Änderung: Die Proben wurden insgesamt 24 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.
- Die weitere Behandlung fand mit der Fraktion 1 mm - 63 μm weiter statt. Die Fraktion $>1 \text{ mm}$ wurde verworfen.

2. Organikbehandlung

- Start: 11.08.2015, 10:00 Uhr
- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- 20 mL Fe(II)-Lösung wurden mit einer Vollpipette zu der Fraktion 1 mm - 63 μm gegeben.
- 20 mL H_2O_2 wurden in das gleiche Becherglas dazugegeben und 5 min gewartet vor weiterer Behandlung.
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazugegeben und unter Rühren auf ($75 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt bis zur ersten Blasenbildung.
- Becherglas wurde vom Heizrührer genommen und auf den Labortisch gestellt bis die Reaktion aufgehört hatte. Die starke Blasenbildung wurde mit etwas VE-Wasser abgeschwächt.
- Danach wurde das Becherglas wieder auf den Heizrührer gestellt und für 1 h unter sanftem Rühren weiter auf $75 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt (mit Thermometer überprüft).

- Nach 60 min wurde das Becherglas auf Organikreste überprüft (optisch). Aufgrund von deutlich sichtbarer Organik wurde die letzten 4 Schritte noch einmal wiederholt.
- Insgesamt wurde 5x H₂O₂ zu der Probe dazugegeben (11:00 Uhr; 12:00 Uhr; 13:00 Uhr; 14:00 Uhr).

3. Dichtentrennung mit ZnCl₂

- Der Imhoff-Trichter wurde aufgebaut.
- Die ZnCl₂-Lösung (Dichte = 1,78 g cm⁻³) wurde in das Becherglas mit der H₂O₂ und Fe(II) behandelten Probe gegeben. Dies fand unter dem Abzug statt. Langsame Zugabe von ZnCl₂-Lösung.
- Die Probe wurde insgesamt 30 min gerührt, um eine vollständige Vermischung der Lösungen zu erzielen.
- Dann wurde die komplette Lösung in den Imhoff-Trichter überführt und mit wenig VE-Wasser das Becherglas ausgespült.
- Anschließend wurde die Probe 24 h sedimentieren gelassen.
- Start: 12.08.2015 10:30 Uhr
- Ende: 13.08.2015 10:30 Uhr

4. Vakuumfiltration

- Nach der Dichtentrennung wurde der sedimentierte Teil der Probe abgelassen, auf Mikropartikel begutachtet und dann verworfen.
- Vier Glasfaserfilter wurden ausgewogen.
- Das obere Drittel der Dichtentrennung wurde auf insgesamt vier Glasfaserfilter filtriert. Dabei wurde der Imhoff-Trichter gründlich mit VE-Wasser ausgespült, um alle Partikel zu übertragen.
- Die Filter wurden für 24 h bei 60 °C getrocknet.
- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Filter erneut gewogen.

Tab. B.2.: Versuch V3 - Erhobene Daten

Fraktion	Becherglas [g]			Filter [g]		
	vorher	nachher	Δ	vorher	nachher	Δ
>1 mm	274,4	274,5	0,1	-	-	-
1 mm - 63 μm	224,0	224,5	0,5	0,1343	0,6999	0,5656
				0,1343	0,6711	0,5368
				0,1346	0,9329	0,7983
				0,1346	0,1692	0,0346

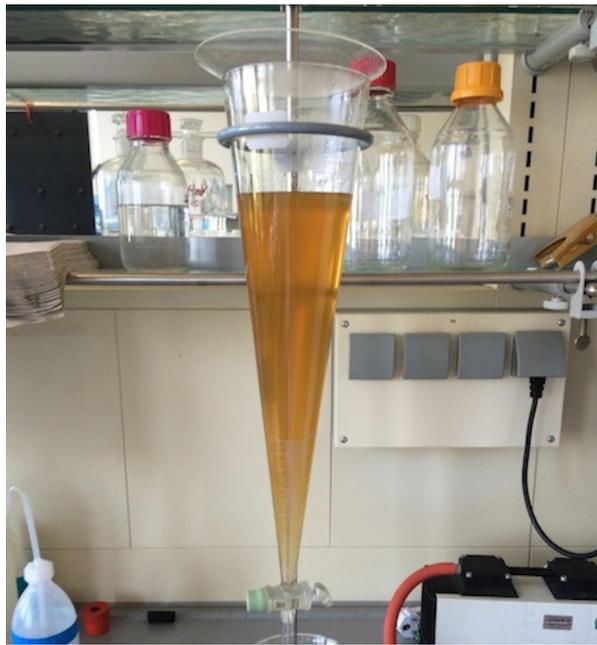
Versuchsbeobachtungen

- Sieben: Probe enthält relativ viel Cellulose in Form von Toilettenpapier und wenig andere organische und anorganische Stoffe (Trockenwetterprobe)

- Organikentfernung:
 - Probenlösung verfärbt sich nach Zugabe von H_2O_2 gelblich.
 - Toilettenpapier ist nach der 24 h Behandlung optisch nicht mehr sichtbar.
- Dichtentrennung:
 - Bei Zugabe der ZnCl_2 -Lösung zu der Probe erfolgt ein direkter Farbumschwung von gelb nach rötlich-braun.
 - Nach 24 h Sedimentation wieder rötlich brauner Niederschlag sichtbar wie in B.2.
 - Diesmal keine Schaum- und Blasenbildung wie in B.2.
- Filtration:
 - Filter sehr voll und damit nicht für Analyse geeignet.
 - Gewicht Filterbelag (1,9353 g) höher als Gewicht der Ausgangsprobe (Fraktion 1 mm - 63 μm : 0,5 g).

Schlussfolgerung

1. Eine verlängerte WPO scheint zu einer guten Organikentfernung zu führen. Aus diesem Grund wird empfohlen alle weiteren Proben mind. 5x mit H_2O_2 zu behandeln und anschließend mind. 24 h weiter rühren zu lassen.
2. Auch nach längerer WPO und ausreichender Temperatur reagiert die WPO behandelte Probe mit der ZnCl_2 -Lösung und es bildet sich ein rötlich-brauner Niederschlag.
3. Aufgrund der ausbleibenden Blasenbildung wird vermutet, dass der Großteil des H_2O_2 vollständig reagiert ist und es demnach zu keiner Komplikation mehr kommt.
4. Hauptaufgabe der nächsten Versuche muss die Unterbindung des rötlich-braunen Niederschlags sein, da dieser auf der einen Seite die Dichtentrennung behindert und auf der anderen Seite die Filter besetzt.



(a) 1 h



(b) 4 h



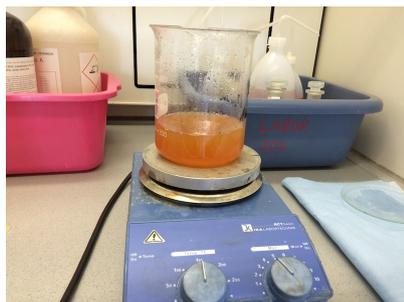
(c) 1 h



(d) 4 h



(e) 4 h

(f) Zugabe ZnCl_2 -Lösung

(g) Filter



(h) Filter 1



(i) Filter 2



(j) Filter 3



(k) Filter 4

Abb. B.3.: Versuch V3 - Zugabe ZnCl_2 -Lösung zu WPO behandelter Probe (f), Dichtentrennung nach 1 h (a+c), nach 4 h (b,d+e) und Filter (g-k)

B.4. Versuch V4 - Organikbehandlung und Dichtentrennung nach Masura et al. (2015)

Name: Julia Lauer

Datum: 24.08.2015 - 26.08.2015

Zusammenfassung

Methode:

1. Nasssieben: 1 mm und 63 μm
2. Organikbehandlung: WPO mit H_2O_2 und Fe(II)-Lösung für insgesamt 24 Stunden bei 75 °C
3. Dichtentrennung: mit NaCl-Lösung von einer Dichte von 1,2 g cm^{-3} für 24 Stunden
4. Vakuumfiltration: auf einen Cellulose-Nitrat-Filter

Die Durchführbarkeit dieses Versuchs wurde bewiesen. Es kommt zu keiner Niederschlagsbildung bei der Verwendung von NaCl. Die geringe Dichte von NaCl ist jedoch hinderlich auch schwere Plastiksorten in den Proben wiederzufinden.

Fragestellung

1. Kommt es auch bei der Verwendung von NaCl statt ZnCl_2 zu einer Flockung bei der Dichtentrennung?
2. Welche maximale Dichte kann von NaCl erreicht werden für die Dichtentrennung?

Hypothese

1. Nach Masura et al. (2015) und einem Telefoninterview mit Herrn Löder kommt es bei der Verwendung von NaCl zu keiner Flockung bei der Dichtentrennung.
2. Die in der Literatur erwähnte max. Dichte von NaCl liegt bei 1,2 g cm^{-3} .

Versuchsaufbau

Eine Mischwasserprobe soll in Anlehnung an Masura et al. (2015) aufbereitet werden. Im ersten Schritt findet eine Nasssiebung der Mischwasserprobe statt, welche anschließend mit H_2O_2 und einer Fe(II)-Lösung als Katalysator auf Organik behandelt wird. Im nächsten Schritt wird eine Dichtentrennung mit einer NaCl-Lösung durchgeführt. Danach werden die aufgeschwommenen Partikel auf einen Filter vakuumfiltriert.

Probe: 4,4 L Mischwasserprobe von der Kläranlage Rastatt nach Rechen (04.08.2015, 17:45 Uhr, Trockenwetter).

Geräte und Materialien:

- Edelstahlsiebe (1 mm und 63 μm)
- VE-Wasser
- 1000 mL Bechergläser
- 20 mL Vollpipetten
- 100 mL 30%ige H_2O_2
- 20 mL Fe(II)-Lösung
- Glasrührfisch
- Heizrührer
- 1000 mL NaCl-Lösung (Dichte = $1,2 \text{ g cm}^{-3}$; pH = 6,5)
- Dichtentrennapparatur (1 L Imhoff-Trichter)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Cellulose-Nitrat-Membranfilter (Sartorius Stedim biotech S.A., $\text{Ø} = 50 \text{ mm}$, Porengröße $0,45 \mu\text{m}$)

Versuchsdurchführung

1. Nasssieben

- wie bei V2 (Anhang B.2)
- Änderung: Die Proben wurden insgesamt 24 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.
- Die weitere Behandlung fand mit der Fraktion 1 mm - 63 μm weiter statt. Die Fraktion $>1 \text{ mm}$ wurde verworfen.

2. Organikbehandlung

- Start: 24.08.2015, 09:45 Uhr
- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- 20 mL Fe(II)-Lösung wurden mit einer Vollpipette zu der Fraktion 1 mm - 63 μm gegeben.
- 20 mL H_2O_2 wurden in das gleiche Becherglas dazugegeben und 5 min gewartet vor weiterer Behandlung.
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazugegeben und unter Rühren auf ($75 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt bis zur ersten Blasenbildung.
- Becherglas wurde vom Heizrührer genommen und auf den Labortisch gestellt bis die Reaktion aufgehört hatte. Die starke Blasenbildung wurde mit etwas VE-Wasser abgeschwächt.
- Danach wurde das Becherglas wieder auf den Heizrührer gestellt und für 1 h unter sanftem Rühren weiter auf $75 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt (mit Thermometer überprüft).

- Nach 60 min wurde das Becherglas auf Organikreste überprüft (optisch). Aufgrund von deutlich sichtbarer Organik wurde die letzten 4 Schritte noch einmal wiederholt.
- Insgesamt wurde 5x H₂O₂ zu der Probe dazugegeben (10:45 Uhr; 11:45 Uhr; 12:45 Uhr; 13:45 Uhr).

3. Dichtentrennung mit NaCl

- Der Imhoff-Trichter wurde aufgebaut.
- Die NaCl-Lösung (Dichte = 1,2 g cm⁻³) wurde in das Becherglas mit der H₂O₂ und Fe(II) behandelten Probe gegeben. Dies fand unter dem Abzug statt. Langsame Zugabe von NaCl-Lösung.
- Die Probe wurde insgesamt 30 min gerührt, um eine vollständige Vermischung der Lösungen zu erzielen.
- Dann wurde die komplette Lösung in den Imhoff-Trichter überführt und mit wenig VE-Wasser das Becherglas ausgespült.
- Anschließend wurde die Probe 24 h sedimentieren gelassen.
- Start: 25.08.2015 10:40 Uhr
- Ende: 26.08.2015 10:30 Uhr

4. Vakuumfiltration

- Nach der Dichtentrennung wurde der sedimentierte Teil der Probe abgelassen, auf Mikropartikel begutachtet und dann verworfen.
- Ein Cellulose-Nitrat-Membranfilter wurden ausgewogen.
- Das obere Drittel der Dichtentrennung wurde auf den Cellulose-Nitrat-Filter filtriert. Dabei wurde der Imhoff-Trichter gründlich mit VE-Wasser ausgespült, um alle Partikel zu übertragen.
- Der Filter wurden für 24 h bei 60 °C getrocknet.
- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Filter erneut gewogen.

Tab. B.3.: Versuch V4 - Erhobene Daten

Fraktion	Becherglas [g]			Filter [g]		
	vorher	nachher	Δ	vorher	nachher	Δ
>1 mm	264,9	265,1	0,2	-	-	-
1 mm - 63 μm	269,1	269,5	0,4	0,0842	0,1025	0,0183

Versuchsbeobachtungen

- Sieben:
 - Probe enthält relativ viel Cellulose in Form von Toilettenpapier und wenig andere organische und anorganische Stoffe (Trockenwetterprobe)

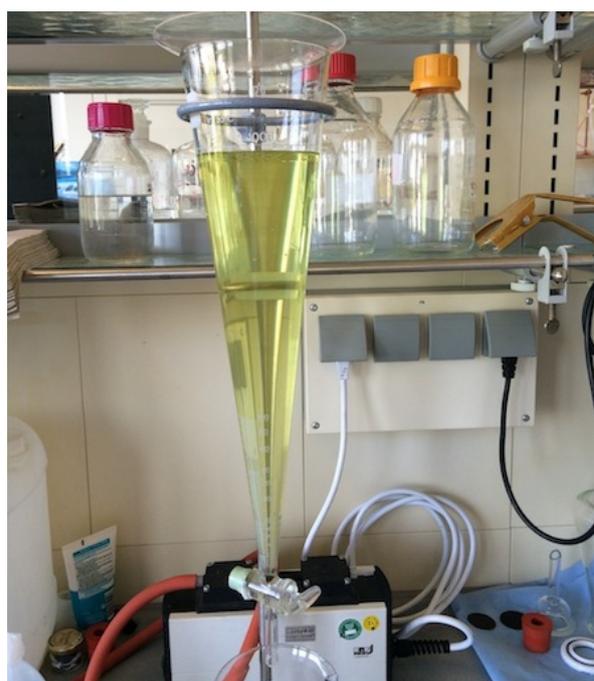
- Organikentfernung:
 - Probenlösung verfärbt sich nach Zugabe von H_2O_2 gelb.
 - Toilettenpapier ist nach der 24 h Behandlung optisch nicht mehr sichtbar.
- Dichtentrennung:
 - Bei Zugabe der NaCl-Lösung zu der Probe erfolgt KEIN Farbumschwung.
 - Auch nach 24 h Sedimentation ist KEIN rötlich brauner Niederschlag sichtbar.
 - Keine Schaum- und Blasenbildung.
- Filtration:
 - Cellulose-Filter nach Trocknen sehr spröde.
 - Deutliche Reduzierung des Probengewichts von Anfang bis Ende der Behandlung. Trotzdem immer noch relativ vollbesetzte Filter.

Schlussfolgerung

1. Die Behandlung mit NaCl nach WPO führt zu keinen Komplikationen bei der Dichtentrennung. Es wurde bewiesen, dass die Anwendung von Masura et al. (2015) durchführbar ist.
2. Trotz besserer Ergebnisse mit NaCl als Dichtentrennmedium, stört die maximale Dichte von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$. Weitere Versuche werden testen, welche Möglichkeiten es gibt, um ZnCl_2 als Trennmedium zu verwenden, ohne einen Niederschlag zu verursachen.
3. Ein Vergleich der pH-Werte von ZnCl_2 (pH = 1,38) und NaCl (pH = 6,5) lässt vermuten, dass der pH-Wert eine Rolle bei der Entstehung des rötlich-braunen Niederschlags spielt.
4. Die Verwendung von Cellulose-Nitrat-Membranfiltern ist für die weitere Behandlung nicht zu empfehlen.



(a) 0 h



(b) 4 h



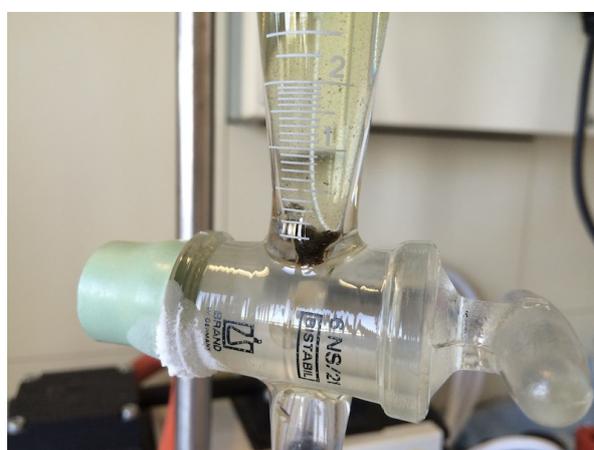
(c) 0 h



(d) 4 h



(e) Filter



(f) 4 h

Abb. B.4.: Versuch V4 - Dichtentrennung nach 0h (a+c), nach 4 h (b,d+f) und Filter (e)

B.5. Versuch V5 - Test verschiedener Varianten der Organikbehandlung

Name: Julia Lauer

Datum:

V 5.1: 31.08.2015 - 02.09.2015

V 5.2: 01.09.2015 - 03.09.2015

V 5.3: 07.09.2015 - 09.09.2015

Zusammenfassung

Methode:

1. Nasssieben: 1 mm und 63 μm
2. Organikbehandlung:
 - V 5.1: mit H_2O_2 für 24 h
 - V 5.2: mit H_2O_2 und Hitze für 24 h
 - V 5.3: WPO für 24 h und nachgeschaltetem Waschen der Probe über 63 μm Sieb
3. Dichtentrennung: mit ZnCl_2 -Lösung von einer Dichte von $1,71 \text{ g cm}^{-3}$ für 24 Stunden
4. Vakuumfiltration: auf einen Polycarbonatfilter

Die Behandlung der Probe nur mit H_2O_2 ist für die Organikbehandlung von Mischwasserproben nicht ausreichend.

Das Waschen nach der WPO führte erfolgreich zu keiner Flockenbildung bei der Dichtentrennung.

Fragestellung

1. V 5.1:
 - Reicht eine Organikbehandlung nur mit H_2O_2 aus oder wird Fe(II) als Katalysator benötigt?
 - Kommt es bei der Dichtentrennung auch zu einer Flockung, wenn kein Fe(II) verwendet wird?
2. V 5.2:
 - Gibt es Unterschiede im Vgl. zu V 5.1, wenn bei der Organikbehandlung die Probe erhitzt wird?
3. V 5.3:
 - Kann eine Flockung verhindert werden, wenn nach der WPO ein Waschen der Probe über einem Sieb stattfindet, bevor die Dichtentrennung durchgeführt wird?

Hypothese

1. Es wird vermutet, dass die Organikbehandlung nur mit H_2O_2 über 24 h nicht ausreichend ist für Mischwasserproben.
2. Ein Waschen der Probe nach der WPO und vor der Dichtentrennung kann eine Flockung verhindern.

Versuchsaufbau

Eine Mischwasserprobe soll aufbereitet werden. Im ersten Schritt findet eine Nasssiebung der Mischwasserprobe statt, welche anschließend mit H_2O_2 (und einer Fe(II)-Lösung als Katalysator) auf Organik behandelt wird. Im nächsten Schritt wird eine Dichtentrennung mit einer ZnCl_2 -Lösung durchgeführt. Danach werden die aufgeschwommenen Partikel auf einen Filter vakuumfiltriert.

Probe: 13,4 L Mischwasserprobe von der Kläranlage Rastatt nach Rechen (26.08.2015, 11:30 Uhr, Trockenwetter).

Geräte und Materialien:

- Edelstahlsiebe (1 mm und 63 μm)
- VE-Wasser
- 1000 mL Bechergläser
- 20 mL Vollpipetten
- 300 mL 30%ige H_2O_2
- 20 mL Fe(II)-Lösung
- Glasrührfisch
- Heizrührer
- 3 L ZnCl_2 -Lösung (Dichte = 1,71 g cm^{-3} ; pH = 1,38)
- Dichtentrennapparatur (1 L Imhoff-Trichter)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Polycarbonatfilter (Cyclopore Track Etched Membrane, Whatman, $\text{Ø} = 47$ mm, Porengröße 1,0 μm)

Versuchsdurchführung

Für alle Versuche

1. Nasssieben

- wie bei V2 (Anhang B.2)
- Änderung: Die Proben wurden insgesamt 24 h bei 60 °C getrocknet.
- Die weitere Behandlung fand mit der Fraktion 1 mm - 63 µm weiter statt. Die Fraktion >1 mm wurde verworfen.
- Die Fraktion 1 mm - 63 µm wird in drei gleich große Teilproben unterteilt für die einzelnen Teilversuche.

Versuch 5.1

2. Organikbehandlung

- Start: 31.08.2015, 09:00 Uhr
- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- 100 mL 30%ige H₂O₂ wurden in das Becherglas der Fraktion 1 mm - 63 µm gegeben.
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazugegeben und für 24 h auf dem Magnerrührer rühren gelassen.
- Ab 01.09.2015 09:00 Uhr wurde die Probe für 1 h auf 75 °C erhitzt, um das H₂O₂ auszukochen.

3. Dichtentrennung mit ZnCl₂

- Der Imhoff-Trichter wurde aufgebaut.
- Die ZnCl₂-Lösung (Dichte = 1,71 g cm⁻³) wurde in das Becherglas mit der H₂O₂ behandelten Probe gegeben. Dies fand unter dem Abzug statt. Langsame Zugabe von ZnCl₂-Lösung.
- Die Probe wurde insgesamt 30 min gerührt, um eine vollständige Vermischung der Lösungen zu erzielen.
- Dann wurde die komplette Lösung in den Imhoff-Trichter überführt und mit wenig VE-Wasser das Becherglas ausgespült.
- Anschließend wurde die Probe 24 h sedimentieren gelassen.
- Start: 01.09.2015 11:00 Uhr
- Ende: 02.09.2015 11:00 Uhr

4. Vakuumfiltration

- Nach der Dichtentrennung wurde der sedimentierte Teil der Probe abgelassen, auf Mikropartikel begutachtet und dann verworfen.
- Ein Polycarbonat-Membranfilter wurden ausgewogen.
- Das obere Drittel der Dichtentrennung wurde auf den Polycarbonatfilter filtriert. Dabei wurde der Imhoff-Trichter gründlich mit VE-Wasser ausgespült, um alle Partikel zu übertragen.
- Der Filter wurde für 24 h bei 60 °C getrocknet.
- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Filter erneut gewogen.

Versuch 5.2

2. Organikbehandlung

- Start: 01.09.2015, 11:00 Uhr
- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- 40 mL 30%ige H_2O_2 wurden in das Becherglas der Fraktion 1 mm - 63 μm gegeben.
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazugegeben und für 1 h auf dem Magnerrührer bei 75 °C rühren gelassen.
- Nach jeweils 1 h weitere Zugabe von H_2O_2 zu der Probe, bis insgesamt 100 mL H_2O_2 verbraucht sind. (Zugabe: 12:00 Uhr, 13:00 Uhr, 14:00 Uhr)
- Probe wurde noch bis 15:30 Uhr erhitzt. Danach wurde nur noch gerührt für insgesamt 24 h.
- Ab 02.09.2015 11:00 Uhr wurde die Probe für 1 h auf 75 °C erhitzt, um das restliche H_2O_2 auszukochen.

3. Dichtentrennung mit ZnCl_2

- wie V 5.1
- Start: 02.09.2015 12:00 Uhr
- Ende: 03.09.2015 12:00 Uhr

4. Vakuumfiltration

- wie V 5.1

Versuch 5.3

2. Organikbehandlung

- Start: 07.09.2015, 09:30 Uhr
- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- 20 mL Fe(II)-Lösung wurden mit einer Vollpipette zu der Fraktion 1 mm - 63 μm gegeben.
- 20 mL 30%ige H_2O_2 wurden in das gleiche Becherglas dazugegeben und 5 min gewartet vor weiterer Behandlung.
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazugegeben und unter Rühren auf (75 °C erhitzt bis zur ersten Blasenbildung.
- Becherglas wurde vom Heizrührer genommen und auf den Labortisch gestellt bis die Reaktion aufgehört hatte. Die starke Blasenbildung wurde mit etwas VE-Wasser abgeschwächt.
- Danach wurde das Becherglas wieder auf den Heizrührer gestellt und für 1 h unter sanftem Rühren weiter auf 75 °C erhitzt (mit Thermometer überprüft).
- Nach 60 min wurde das Becherglas auf Organikreste überprüft (optisch). Aufgrund von deutlich sichtbarer Organik wurde die letzten 4 Schritte noch einmal wiederholt.

- Insgesamt wurde 5x H₂O₂ zu der Probe dazugegeben (10:30 Uhr; 11:30 Uhr; 12:30 Uhr; 13:30 Uhr).
- Die Probe wurde bis 15:30 Uhr weiter erhitzt. Danach wurde die Probe für insgesamt 24 h gerührt.
- Ab 08.09.2015 9:00 Uhr wurde die Probe noch einmal für 1 h auf 75 °C erhitzt um alle H₂O₂-Reste zu entfernen.

3. Dichtentrennung mit ZnCl₂

- Vor der Dichtentrennung wurde die WPO-behandelte Probe über einem 63 µm Edelstahlsieb gewaschen. Dafür wurde die Probe komplett auf den Sieb überführt und mehrmals mit VE-Wasser gründlich gewaschen.
- Die gut gewaschene Probe wurde mit möglichst wenig VE-Wasser vollständig in ein 1000 mL Becherglas überführt.
- Zu der Probe wurde langsam und unter ständigem Rühren die ZnCl₂-Lösung dazugegeben.
- Das restliche Vorgehen erfolgte wie in V 5.1 beschrieben.
- Start: 08.09.2015 11:00 Uhr
- Ende: 09.09.2015 11:00 Uhr

4. Vakuumfiltration

- wie V 5.1

Tab. B.4.: Versuch V5 - Erhobene Daten

Versuch	Fraktion	Becherglas [g]			Filter [g]		
		vorher	nachher	Δ	vorher	nachher	Δ
V 5.1 - V 5.3	>1 mm	280,4	280,8	0,4	-	-	-
V 5.1	1 mm - 63 µm	282,3	282,6	0,3	0,0307	0,0710	0,0403
V 5.2	1 mm - 63 µm	266,1	266,5	0,4	0,0305	0,0660	0,0355
V 5.3	1 mm - 63 µm	270,3	270,8	0,5	0,0306	0,0479	0,0173

Versuchsbeobachtungen

- Probe enthält relativ viel Cellulose in Form von Toilettenpapier und wenig andere organische und anorganische Stoffe (Trockenwetterproben)
- Viele kleine Partikel bleiben im 1 mm-Analysesieb hängen durch z.B. Toilettenpapier (auch Partikel <1 mm)
- V 5.1:
 - Sichtbare Cellulosereste nach Organikbehandlung vorhanden.
 - Bei Zugabe ZnCl₂ zu H₂O₂-behandelter Probe fängt Probe an heftig zu schäumen.

- Rötlich-brauner Niederschlag ist bei Dichtentrennung zu beobachten, obwohl kein Fe(II) verwendet wurde.
- Flocken sedimentieren vollständig und schwimmen nicht auf.
- Blasenbildung auch noch nach 24 h deutlich sichtbar.
- V 5.2:
 - Nur noch wenige Cellulose-Reste nach Organikbehandlung vorhanden.
 - Probe schäumt leicht auf bei Zugabe von ZnCl₂-Lösung.
 - KEIN rötlich-brauner Niederschlag ist zu beobachten (auch nicht nach 24 h Sedimentation).
 - Blasenbildung wie bei V 5.1 auch nach 24 h sichtbar.
- V5.3:
 - KEINE sichtbaren Cellulose-Reste mehr nach Organikbehandlung.
 - Waschen der Probe über dem Sieb zeigt, dass doch noch relativ viele Festpartikel vorhanden sind nach Organikbehandlung.
 - Bei Zugabe von ZnCl₂-Lösung zu gewaschener Probe kein Farbumschwung, kein Niederschlag und keine Blasenbildung zu beobachten (auch nach 24 h nicht).
- Probengewicht auf Filter bei V 5.3 am kleinsten (auch im Verhältnis zum Anfang der Probenbehandlung).

Schlussfolgerung

1. Das Nasssieben der Mischwasserprobe wird nur mit einem 63 µm-Analysesieb durchgeführt, damit keine Partikel <1 mm im <1 mm-Sieb hängen bleiben.
2. Die Behandlung der Probe nur mit H₂O₂ ohne Fe(II) als Katalysator ist wie vermutet nicht ausreichend für die Entfernung der organischen Reststoffe.
3. Restliches H₂O₂ führt zur Blasenbildung in Kombination mit ZnCl₂ bei Dichtentrennung.
4. Rötlicher Niederschlag bei V 5.1 ist nicht erklärbar. Annahme, dass rötlicher Niederschlag aus der Zugabe von Fe(II) resultiert wurde hier wiederlegt. Ursache könnte eine Verunreinigung der Geräte mit Fe(II) aus den vorhergehenden Versuchen sein.
5. Ein Waschen der Probe nach WPO verhindert erfolgreich einen Niederschlag und Blasenbildung bei der Dichtentrennung. Filter ist danach nur noch wenig besetzt.

Aus diesen Gründen wird in den nächsten Versuchen die Probe nach der WPO immer erst gewaschen vor der Dichtentrennung. In den nächsten Schritten muss die Organikbehandlung noch optimiert werden und untersucht werden, ob die Menge H₂O₂ zu einem Unterschied bei der Behandlung führt.

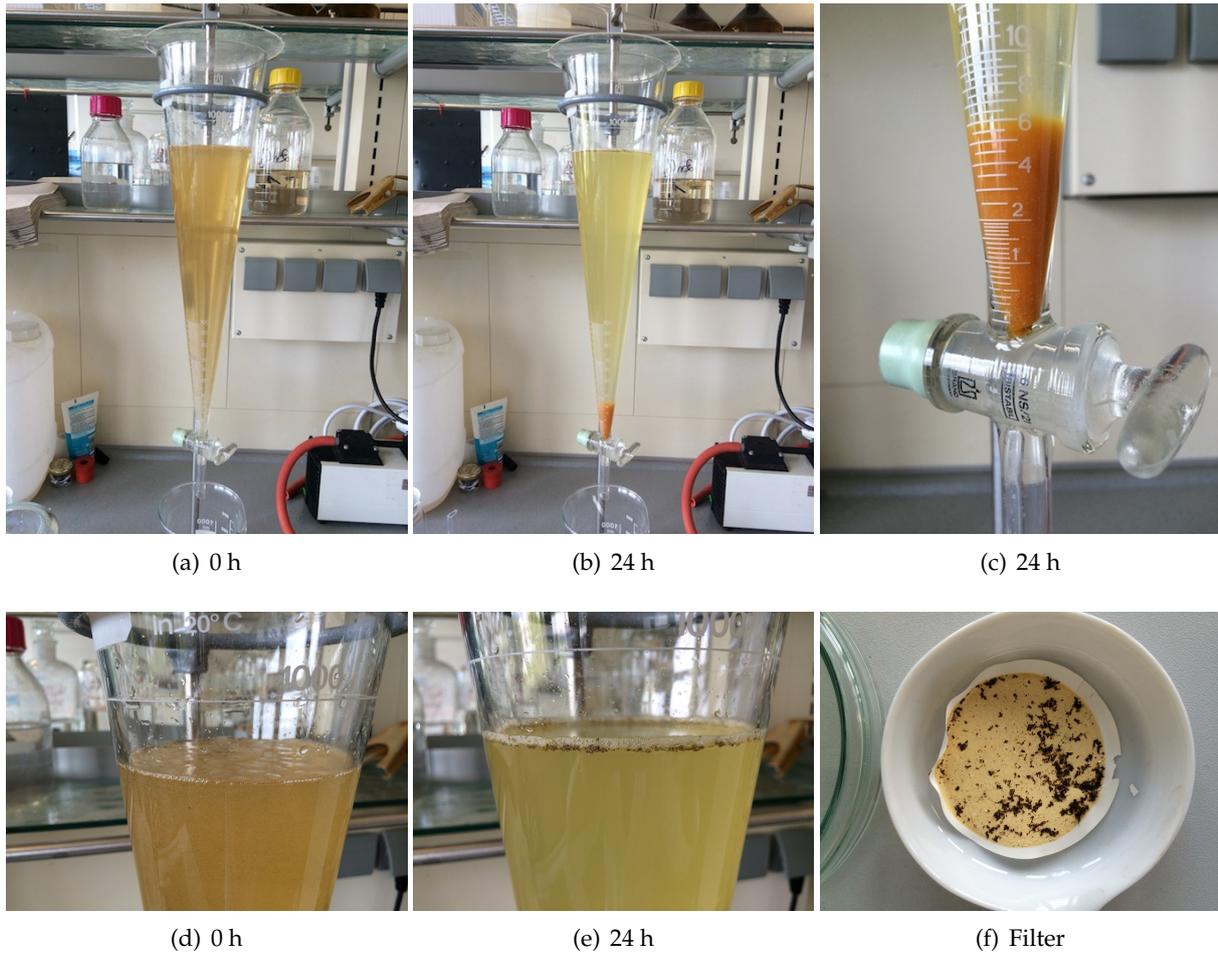


Abb. B.5.: Versuch V5.1 - Dichtentrennung nach 0h (a+d), nach 24 h (b,c+e) und Filter (f)



(a) 1 h



(b) 24 h



(c) 1 h



(d) 24 h

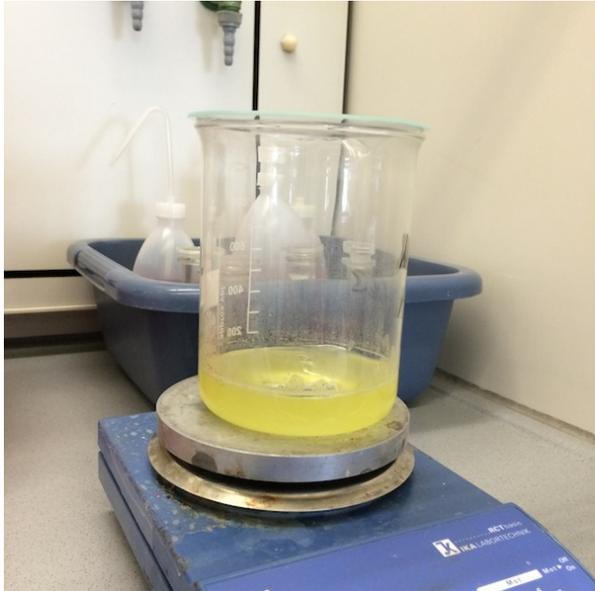


(e) Filter



(f) 24 h

Abb. B.6.: Versuch V5.2 - Dichtentrennung nach 1h (a+c), nach 24 h (b,d+f) und Filter (e)

(a) Zugabe ZnCl_2 

(b) 0 h



(c) 24 h



(d) Filter

Abb. B.7.: Versuch V5.3 - Zugabe ZnCl_2 -Lösung zu WPO-behandelter Probe (a), Dichtentrennung mit vorher gewaschener Probe nach 0h (b), nach 24 h (c) und Filter (d)

B.6. Versuch V6 - Test Zugabemenge von H_2O_2 bei WPO

Name: Julia Lauer

Datum:

V 6.1: 28.09.2015 - 30.09.2015

V 6.2: 29.09.2015 - 01.10.2015

V 6.3: 06.10.2015 - 08.10.2015

Zusammenfassung

Methode:

1. Nasssieben: 63 μm
2. Organikbehandlung:
 - V 6.1: WPO mit insgesamt 100 mL H_2O_2
 - V 6.2: WPO mit insgesamt 140 mL H_2O_2
 - V 6.3: WPO mit insgesamt 180 mL H_2O_2
3. Nasssieben: Waschen der Probe über einen Siebturm mit 1 mm und 63 μm Maschenweite
4. Dichtentrennung: mit ZnCl_2 -Lösung von einer Dichte von $1,69 \text{ g cm}^{-3}$ für 24 Stunden
5. Vakuumfiltration: auf einen Polycarbonatfilter

Eine häufigere Zugabe von H_2O_2 führt zu einer optisch geringen Verbesserung der Organikentfernung. Für die weiteren Versuche wird aus diesem Grund vorgeschlagen, dass die WPO mindestens 24 h und mindestens 5x H_2O_2 hinzugegeben werden.

Auch zeigte der Versuch, dass das Waschen der Probe vor der Dichtentrennung mit 100 % Wahrscheinlichkeit zu keiner Flockung und Niederschlagsbildung während der Dichtentrennung führt. Aus diesem Grund, wird Zwischenschritt Nasssieben/Waschen als zwingend notwendig erachtet in allen weiteren Versuchen.

Fragestellung

1. Führt eine häufigere Anwendung von H_2O_2 bei der WPO zu einer besseren Organikentfernung? Ist das Ergebnis auf den Filtern sichtbar?

Hypothese

1. Eine größere Menge H_2O_2 führt zu einer effektiveren Organikbehandlung.

Versuchsaufbau

Eine Mischwasserprobe soll aufbereitet werden. Im ersten Schritt findet eine Nasssiebung der Mischwasserprobe statt, welche anschließend in drei Teilproben unterteilt wird. Jede der Teilproben wird mit einer unterschiedlichen Menge an H_2O_2 und einer Fe(II)-Lösung als Katalysator auf Organik behandelt. Nach der Organikbehandlung werden die Proben gründlich über

einem Siebtrum gewaschen um H_2O_2 - und Fe(II) -Reste vollständig zu entfernen. Im nächsten Schritt wird eine Dichtentrennung mit einer ZnCl_2 -Lösung durchgeführt. Danach werden die aufgeschwommenen Partikel auf einen Polycarbonatfilter vakuumfiltriert.

Probe: 14,6 L Mischwasserprobe von der Kläranlage Rastatt nach Rechen (10.09.2015, 11:30 Uhr, Trockenwetter).

Geräte und Materialien:

- Edelstahlsiebe (1 mm und 63 μm)
- VE-Wasser
- 1000 mL Bechergläser
- 20 mL Vollpipetten
- 420 mL 30%ige H_2O_2
- 60 mL Fe(II) -Lösung
- Glasrührfisch
- Heizrührer
- 3 L ZnCl_2 -Lösung (Dichte = $1,69 \text{ g cm}^{-3}$; pH = 1,38)
- Dichttrennapparatur (1 L Imhoff-Trichter)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Polycarbonatfilter (Cyclopore Track Etched Membrane, Whatman, $\text{Ø} = 47 \text{ mm}$, Porengröße 1,0 μm)

Versuchsdurchführung

1. Nasssieben

- Die Mischwasserprobe wird über einem 63 μm -Edelstahlanalysesieb nassgesiebt.
- Störstoffe werden bestmöglich mit reichlich VE-Wasser aus der Probe ausgewaschen.
- 3 1 L-Bechergläser wurden gewogen.
- Die 63 μm -Fraktion wird gleichmäßig und vollständig auf insgesamt 3 1 L-Bechergläser verteilt.
- Anschließend wurden die Proben für insgesamt 24 h bei 60 °C getrocknet (Nicht heißer! Gespräch Herr Löder).
- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Bechergläser mit den Proben erneut gewogen.

2. Organikbehandlung

- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- Teilversuche:
 - V 6.1: 5mal 20 mL H_2O_2 (insg. 100 mL); Start: 28.09.2015 11:00 Uhr
 - V 6.2: 7mal 20 mL H_2O_2 (insg. 140 mL); Start: 29.09.2015 10:45 Uhr
 - V 6.3: 9mal 20 mL H_2O_2 (insg. 180 mL); Start: 06.10.2015 09:30 Uhr
- Jeweils 20 mL Fe(II)-Lösung wurden mit einer Vollpipette zu den Teilversuchen gegeben.
- 20 mL H_2O_2 wurden in das gleiche Becherglas dazugegeben und 5 min gewartet vor weiterer Behandlung.
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazugegeben und unter Rühren auf (75 °C erhitzt bis zur ersten Blasenbildung.
- Becherglas wurde vom Heizrührer genommen und auf den Labortisch gestellt bis die Reaktion aufgehört hatte. Die starke Blasenbildung wurde mit etwas VE-Wasser abgeschwächt.
- Danach wurde das Becherglas wieder auf den Heizrührer gestellt und für 30 min unter sanftem Rühren weiter auf 75 °C erhitzt (mit Thermometer überprüft).
- Nach 30 min wurde erneut H_2O_2 zu den Proben dazugegeben.
- Insgesamt wurde 5x (V 6.1), 7x (V 6.2) und 9x (V 6.3) H_2O_2 verwendet.
- Nach der letzten H_2O_2 -Zugabe wurde die Probe noch für weitere 30 min erhitzt, danach für insgesamt 24 h nur noch gerührt.

3. Nasssieben

- Die WPO-behandelte Proben wurden über einen Siebturm (1 mm und 63 μ m) mit VE-Wasser nassgesiebt. Dabei wurde darauf geachtet, dass ausreichend VE-Wasser verwendet wurde um alle Störstoffe aus der Probe zu eliminieren.
- Fraktion >1 mm: mit Pipette in eine Petrischale überführt, verschlossen und bis zur Identifizierung (optisch oder ATR-IR) im Exsikkator aufbewahrt.
- Fraktion 63 μ m bis 1 mm: wurde mit wenig VE-Wasser in ein neues sauberes 1 L-Becherglas überführt.
- Die weitere Dichtentrennung fand nur noch mit der Fraktion 63 μ m bis 1 mm statt.

4. Dichtentrennung mit $ZnCl_2$

- Der Imhoff-Trichter wurde aufgebaut.
- Die $ZnCl_2$ -Lösung (Dichte = 1,69 g cm⁻³) wurde in das Becherglas mit der gewaschenen Probe gegeben.
- Die Probe wurde insgesamt 30 min gerührt, um eine vollständige Vermischung der Lösungen zu erzielen.
- Dann wurde die komplette Lösung in den Imhoff-Trichter überführt und mit wenig VE-Wasser das Becherglas ausgespült.

- Anschließend wurde die Probe 24 h sedimentieren gelassen.

5. Vakuumfiltration

- Nach der Dichtentrennung wurde der sedimentierte Teil der Probe abgelassen, auf Mikropartikel begutachtet und dann verworfen.
- Ein Polycarbonat-Membranfilter wurde ausgewogen.
- Das obere Drittel der Dichtentrennung wurde auf den Polycarbonatfilter filtriert. Dabei wurde der Imhoff-Trichter gründlich mit VE-Wasser ausgespült, um alle Partikel zu übertragen.
- Der Filter wurde für 24 h bei 60 °C getrocknet.
- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Filter erneut gewogen.

6. **Mikroskopie:** Probe V6.2 wurde für die optische Identifizierung separat in einer Petrischale im Exsikkator aufbewahrt und anschließend unter dem Mikroskop untersucht.

Tab. B.5.: Versuch V6 - Erhobene Daten

Versuch	Fraktion	Becherglas [g]			Filter [g]		
		vorher	nachher	Δ	vorher	nachher	Δ
V 6.1	1 mm - 63 μ m	276,4	276,9	0,5	0,0308	0,0485	0,0177
V 6.2	1 mm - 63 μ m	270,3	270,8	0,5	0,0305	0,0418	0,0113
V 6.3	1 mm - 63 μ m	275,2	275,6	0,4	0,0306	0,0426	0,0120

Versuchsbeobachtungen

- Probe enthält relativ viel Cellulose in Form von Toilettenpapier und wenig andere organische und anorganische Stoffe (Trockenwetterproben)
- Die Probe schäumt sehr stark bei Zugabe von H₂O₂ bei der Organikbehandlung.
- Fraktion 63 μ m bis 1 mm enthält auch nach WPO noch einiges an Organik (auf Sieb sichtbar)
- Es bleiben nur sehr wenig Partikel im 1 mm-Sieb hängen. Davon ähnelt keines einem Mikroplastikpartikel.
- Dichtentrennung erfolgt ohne Komplikationen.
- Ein erster optischer Vergleich zeigt nur geringe Unterschiede der Filter der einzelnen Teilversuche. V 6.1 weist minimal mehr Reststoffe auf dem Filter auf.
- Mikroskopie (Filter V6.2):
 - Insgesamt wurde 1/4 der Filteroberfläche mikroskopiert. Dafür wurden 3 Stunden benötigt.
 - Filteroberfläche noch stark mit Restorganik belegt. Dabei kommt es teilweisen oder vollständigen Überlagerungen.

- Dunkle bis schwarze Partikel konnten nicht unter dem Mikroskop identifiziert werden.
- 80 Fasern: farbige oder transparente Fasern; Länge variiert stark zwischen 200 μm und $>1000 \mu\text{m}$
- 51 Partikel: hauptsächlich bunte Partikel (rot, gelb, grün, blau) betrachtet; öfters folienartige Partikel; Größe durchschnittlich 100-300 μm groß
- kleinste gefundene Partikel weist eine Größe von 9 μm auf (verwunderlich da kleinste Siebgröße 63 μm)

Schlussfolgerung

1. Das Waschen der Probe nach WPO war auch in diesem Versuch erfolgreich. Es fand keine Verfärbung der Lösung oder Flockung statt. Auch die Blasenbildung blieb aus. Dies verdeutlicht, dass der Zwischenschritt „Nasssieben/Waschen“ benötigt wird, um eine Dichtentrennung mit $ZnCl_2$ nach einer WPO setzen zu können.
2. Der nur geringe Unterschied in der Filterbelegung bei allen drei Versuchen zeigt, dass die Anzahl der weiteren H_2O_2 -Behandlungen nur eine geringe Rolle spielt. Es wird erwartet, dass eine Verlängerung der Behandlungszeit auf insgesamt 48 h (oder länger) zu einer Verbesserung der Organikentfernung führen kann. Um allerdings das Verfahren nicht noch zeitaufwendiger zu gestalten wird empfohlen, mindestens 5x H_2O_2 zu der Probe zu geben und die Gesamtlänge der Behandlung auf mind. 24 h zu setzen, um die organischen Störstoffe so gering wie möglich zu halten. Diese Mindestmenge an verwendetem H_2O_2 und Mindestdauer von 24 h gewährleisten eine gute Organikentfernung, mit relativ geringem zeitlichem Aufwand und einer geringen Menge Organik bei der Dichtentrennung.
3. Es wird erwartet, dass auch eine WPO über 48 h (oder mehr) niemals zu einer vollständigen Organikentfernung bei Mischwasserproben führt. Dies führt zu dem Schluss, dass weitere Studien sich mit der Möglichkeit der besseren Organikentfernung beschäftigen müssen. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wird die gute Organikbehandlung mit H_2O_2 und $Fe(II)$ als ausreichend für ein gutes Ergebnis betrachtet.
4. Bei der Untersuchungsmethode des optischen Mikroskopierens wurde festgestellt, dass dieses Verfahren einen hohen Arbeitsaufwand aufweist und die Untersuchung nur von auf Mikroplastikpartikel geschulte Personen durchgeführt werden kann.
5. Partikel kleiner 63 μm unter dem Mikroskop haben sich vermutlich in Organikresten gefangen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine Durchführung des Versuchs nach diesem Vorgehen, zu einem positiven Ergebnis bei der Aufbereitung der Mischwasserproben führt. Ein nächster Schritt sollte die Erfassung der Kontaminationsrate sein und eine Reduzierung des behandelten Probevolumens, um die Filterbelegung zu minimieren.

Tab. B.6.: Versuch V6.2 - Auswertung der optischen Mikroskopie: Größe der potentiellen synthetischen Fasern

Faser	Länge [μm]	\varnothing [μm]	Faser	Länge [μm]	\varnothing [μm]
0001	399	15	0021	302	18
0002	1201	16	0022	439	16
0003	1467	18	0023	470	12
0004	523	15	0024	545	15
0005	466	12	0025	1293	10
0006	501	14	0026	969	10
0007	463	10	0027	1017	18
0009	535	16	0029	634	14
0010	1211	13	0030	270	21
0011	382	13	0032	565	15
0012	356	15	0037	545	13
0013	287	16	0038	604	11
0014	987	12	0039	1662	19
0015	1348	17	0041	465	10
0016	420	16	0042	994	16
0017	983	12	0063	629	21
0018	945	11	0076	795	8
0019	1363	16			
0020	1304	14			

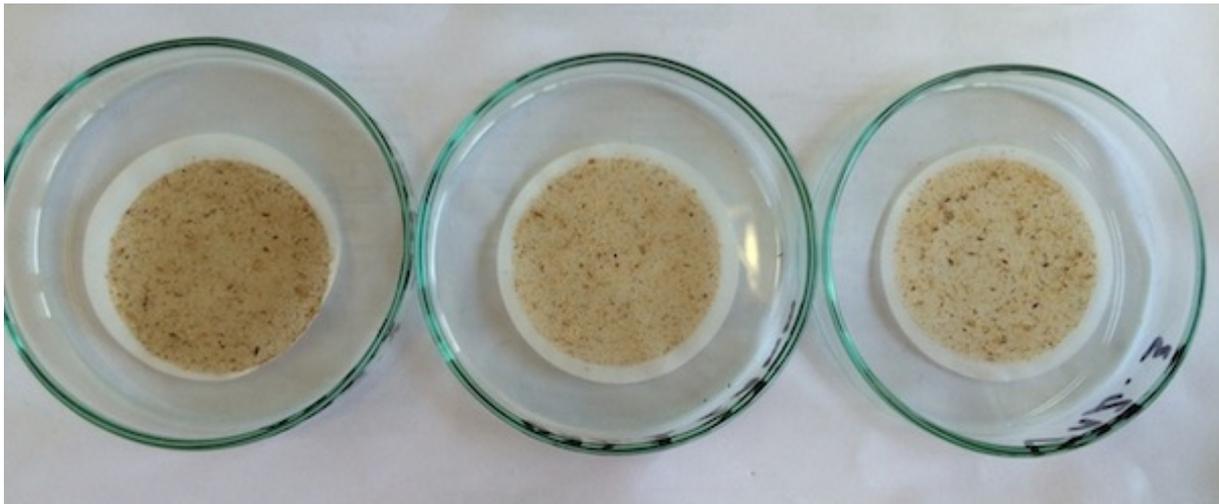


Abb. B.8.: Versuch V6 - Filter der 3 Teilversuche V 6.1 (5x H_2O_2 -Zugabe), V 6.2 (7x H_2O_2 -Zugabe) und V 6.3 (9x H_2O_2 -Zugabe) (v.l.n.r)

Tab. B.7.: Versuch V6.2 - Auswertung der optischen Mikroskopie: Größe der potentiellen Mikroplastikpartikel

Partikel	Größe [µm]	Partikel	Größe [µm]	Partikel	Größe [µm]
0001	139	0018	338	0035	375
0002	248	0019	200	0036	409
0003	34	0020	= Partikel 15	0037	38
0004	223	0021	146	0038	115
0005	75	0022	82	0039	49
0006	77	0023	11	0040	126
0007	196	0024	9	0041	126
0008	23	0025	9	0042	173
0009	88	0026	47	0043	101
0010	9	0027	34	0044	17
0011	133	0028	139	0045	239
0012	146	0029	242	0046	163
0013	178	0030	131	0047	14
0014	145	0031	122	0048	161
0015	133	0032	260	0049	64
0016	38	0033	150	0050	183
0017	44	0034	221	0051	123



(a) 0 h



(b) 0 h

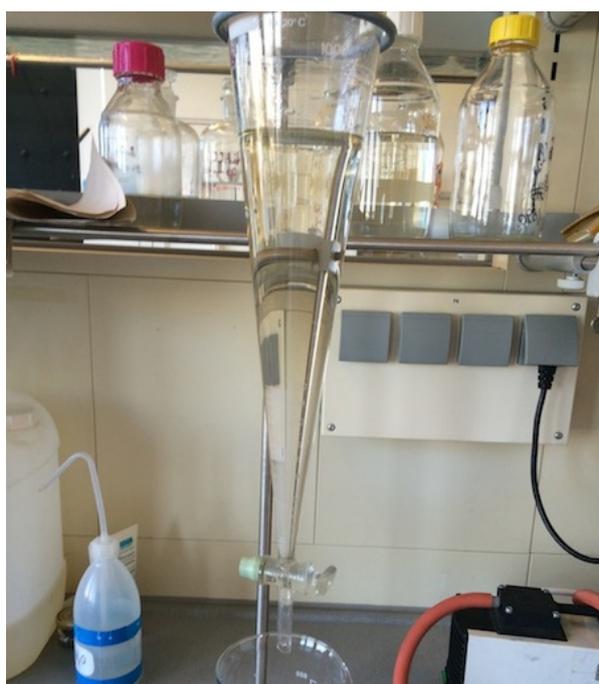


(c) 0 h



(d) Filter

Abb. B.9.: Versuch V6.1 - Dichtentrennung nach 0h (a-c) und Filter (d)



(a) 0 h



(b) 24 h



(c) 0 h



(d) 24 h



(e) 0 h



(f) 24 h

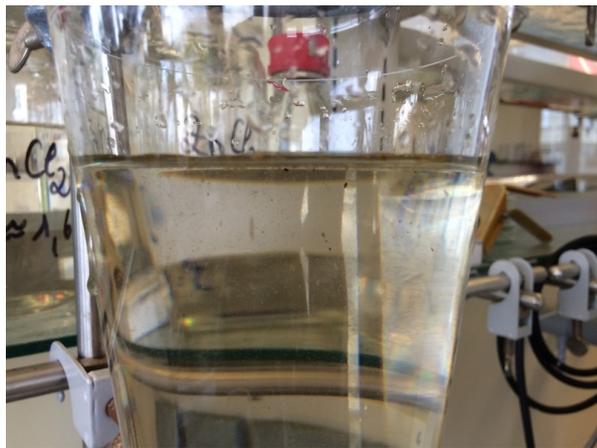
Abb. B.10.: Versuch V 6.2 - Dichttrennung nach 1h (a,c+e) und nach 24 h (b,d+f)



(a) Nasssieben nach WPO



(b) 0 h



(c) 0 h



(d) 24 h



(e) Filter

Abb. B.11.: Versuch V6.3 - Nasssieben der Probe nach WPO mit H_2O_2 und Fe(II) -Lösung (a), Dichtentrennung nach 0 h (b+c), nach 24 h (d) und Filter nach Trocknen (e)

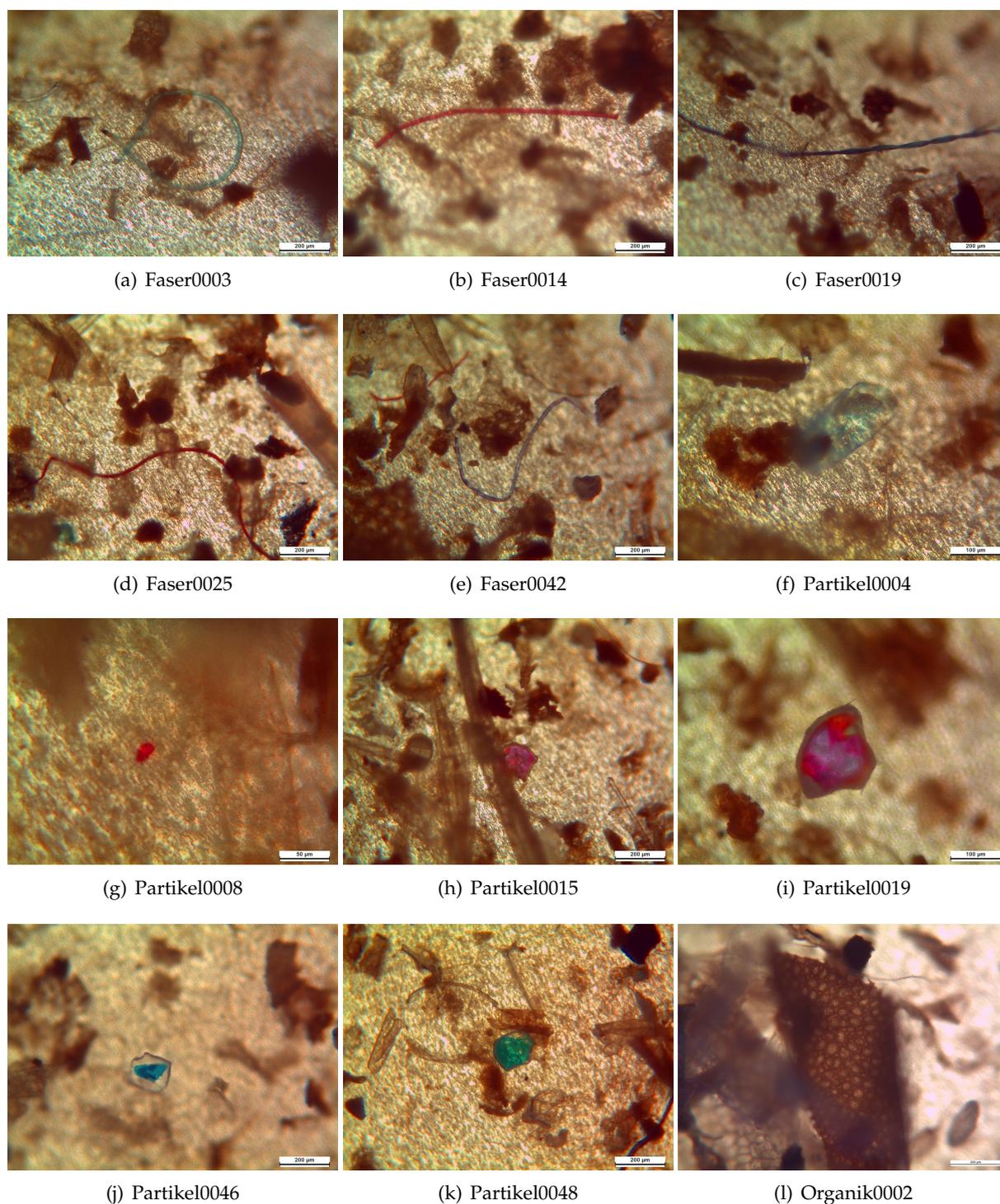


Abb. B.12.: Versuch V6 - Mikroskopie aus Versuch V6.2: aufgenommene Fasern (a-e), Partikel (f-k) und Organik (l)

B.7. Versuch V7 - Reduzierung des Probevolumens

Name: Julia Lauer

Datum: 23.11.2015 - 26.11.2015

Zusammenfassung

Methode (wie V6.1):

1. Nasssieben: 63 μm
2. Organikbehandlung: WPO mit insgesamt 100 mL H_2O_2
3. Nasssieben: Waschen der Probe über einen Siebturm mit 1 mm und 63 μm Maschenweite
4. Dichtentrennung: mit ZnCl_2 -Lösung von einer Dichte von $1,64 \text{ g cm}^{-3}$ für 24 Stunden
5. Vakuumfiltration: auf einen Polycarbonatfilter

Die Probemenge bei Mischwasserproben kann auf 1 L reduziert werden, da die Anzahl der vorhandenen Fasern immer noch sehr hoch ist, aber die Organikbelastung auf dem Filter reduziert ist. Mischwasserproben bei Trockenwetter enthalten hauptsächlich Fasern und nur wenige Partikel.

Fragestellung

1. Führt die Verringerung des Probevolumens von 5 auf 1 L zu einer Verringerung der Filterbelegung (auch in Bezug auf Störpartikel) und damit einer Verringerung der Überlagerung von Partikeln?
2. Sind trotz Verringerung des Probevolumens noch potentielle Mikroplastikpartikel auf Filter erkennbar?

Hypothese

1. Da der Filter aus V 6.2 eine große Anzahl an Partikeln und Fasern aufgewiesen hat, ist davon auszugehen, dass auch bei einer Probemenge von 1 L potentielle Mikroplastikpartikel zu finden sind.
2. Partikel werden aufgrund von weniger Überlagerung unter Mikroskop besser zu erkennen sein.

Versuchsaufbau

Eine Mischwasserprobe soll aufbereitet werden. Im ersten Schritt findet eine Nasssiebung der Mischwasserprobe statt, welche anschließend mit H_2O_2 und einer Fe(II)-Lösung als Katalysator auf Organik behandelt wird. Nach der Organikbehandlung wird die Probe gründlich über einem Siebturm gewaschen um H_2O_2 - und Fe(II)-Reste vollständig zu entfernen. Im nächsten Schritt wird eine Dichtentrennung mit einer ZnCl_2 -Lösung durchgeführt. Danach werden die

aufgeschwommenen Partikel auf einen Polycarbonatfilter vakuumfiltriert. Der getrocknete Filter wird unter einem Mikroskop auf potentielle Mikroplastikpartikel untersucht.

Probe: 5 L Mischwasserprobe von der Kläranlage Rastatt nach Rechen (08.10.2015, 17:30 Uhr, Trockenwetter).

Geräte und Materialien:

- Edelstahlsiebe (1 mm und 63 μm)
- VE-Wasser
- 1000 mL Bechergläser
- 20 mL Vollpipetten
- 420 mL 30%ige H_2O_2
- 60 mL Fe(II)-Lösung
- Glasrührfisch
- Heizrührer
- 3 L ZnCl_2 -Lösung (Dichte = $1,64 \text{ g cm}^{-3}$; pH = 1,38)
- Dichtentrennapparatur (1 L Imhoff-Trichter)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Polycarbonatfilter (Cyclopore Track Etched Membrane, Whatman, $\text{Ø} = 47 \text{ mm}$, Porengröße $1,0 \mu\text{m}$)
- Mikroskop (Leitz Biomed Type 020-507-010) mit Kamera (Leica EC 3) und Software (Leica LAS V4.7)

Versuchsdurchführung

1. Nasssieben

- Die Mischwasserprobe wird mithilfe eines Glasstabes gut durchmischt.
- Aus dem Probeeimer wird nach Durchmischung eine 1 L-Stichprobe mit einem Plastikmessbecher entnommen.
- Diese wird über einem 63 μm -Edelstahlanalysesieb nassgesiebt.
- Störstoffe werden bestmöglich mit reichlich VE-Wasser aus der Probe ausgewaschen.
- Die Feststoffe wurden vollständig von dem Sieb in ein vorher ausgewogenes Becherglas vollständig und mit möglichst wenig VE-Wasser überführt.
- Anschließend wurde die Probe für insgesamt 24 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet (Nicht heißer!).

- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Bechergläser mit den Proben erneut gewogen.

2. Organikbehandlung

- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- 20 mL Fe(II)-Lösung wurden mit einer Vollpipette in das Becherglas dazu gegeben.
- 20 mL H₂O₂ wurden in das gleiche Becherglas dazugegeben und 5 min gewartet vor weiterer Behandlung.
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazu gegeben und unter Rühren auf (75 °C erhitzt bis zur ersten Blasenbildung.
- Becherglas wurde vom Heizrührer genommen und auf den Labortisch gestellt bis die Reaktion aufgehört hatte. Die starke Blasenbildung wurde mit etwas VE-Wasser abgeschwächt.
- Danach wurde das Becherglas wieder auf den Heizrührer gestellt und für 30 min unter sanftem Rühren weiter auf 75 °C erhitzt (mit Thermometer überprüft).
- Nach 30 min wurde erneut H₂O₂ zu den Proben dazugegeben.
- Insgesamt wurde 5x 20 mL H₂O₂ verwendet.
- Nach der letzten H₂O₂-Zugabe wurde die Probe noch für weitere 30 min erhitzt, danach für insgesamt 24 h nur noch gerührt.

3. Nasssieben

- Die WPO-behandeltene Probe wurde über einen Siebturm (1 mm und 63 µm) mit VE-Wasser nassgesiebt. Dabei wurde darauf geachtet, dass ausreichend VE-Wasser verwendet wurde um alle Störstoffe aus der Probe zu eliminieren.
- Fraktion >1 mm: mit Pipette in eine Petrischale überführt, verschlossen und bis zur Identifizierung (optisch oder ATR-IR) im Exsikkator aufbewahrt.
- Fraktion 63 µm bis 1 mm: wurde mit wenig VE-Wasser in ein neues sauberes 1 L-Becherglas überführt.
- Die weitere Dichtentrennung fand nur noch mit der Fraktion 63 µm bis 1 mm statt.

4. Dichtentrennung mit ZnCl₂

- Der Imhoff-Trichter wurde aufgebaut.
- Die ZnCl₂-Lösung (Dichte = 1,64 g cm⁻³) wurde in das Becherglas mit der gewaschenen Probe gegeben.
- Die Probe wurde insgesamt 30 min gerührt, um eine vollständige Vermischung der Lösungen zu erzielen.
- Dann wurde die komplette Lösung in den Imhoff-Trichter überführt und mit wenig VE-Wasser das Becherglas ausgespült.
- Anschließend wurde die Probe 24 h sedimentieren gelassen.

5. Vakuumfiltration

- Nach der Dichtentrennung wurde der sedimentierte Teil der Probe abgelassen, auf Mikropartikel begutachtet und dann verworfen.
 - Ein Polycarbonat-Membranfilter wurde ausgewogen.
 - Das obere Drittel der Dichtentrennung wurde auf den Polycarbonatfilter filtriert. Dabei wurde der Imhoff-Trichter gründlich mit VE-Wasser ausgespült, um alle Partikel zu übertragen.
 - Der Filter wurde für 24 h bei 60 °C getrocknet.
 - Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Filter erneut gewogen.
6. **Mikroskopie:** Teile des Filters wurden unter einem Durchlichtmikroskop auf Mikroplastikpartikel untersucht. Insgesamt wurde die Hälfte der Filterfläche untersucht.

Tab. B.8.: Versuch V7 - Erhobene Daten

Becherglas [g]			Filter [g]		
vorher	nachher	Δ	vorher	nachher	Δ
279,7	280,0	0,3	0,0312	0,0327	0,0015

Versuchsbeobachtungen

- Probe enthält relativ viel Cellulose in Form von Toilettenpapier und wenig andere organische und anorganische Stoffe (Trockenwetterproben)
- Die Probe schäumt sehr stark bei Zugabe von H₂O₂ bei der Organikbehandlung.
- Fraktion 63 µm bis 1 mm enthält auch nach WPO noch einiges an Organik (auf Sieb sichtbar).
- Es bleiben nur sehr wenig Partikel im 1 mm-Sieb hängen. Davon ähnelt keines einem Mikroplastikpartikel.
- Dichtentrennung erfolgt ohne Komplikationen.
- Mikroskop (Angaben bezogen auf 1/2 Filterfläche):
 - 20 farbige Partikel (potentielle Mikroplastikpartikel)
 - * davon weist der Großteil folienartige Strukturen auf
 - * Farben variieren zwischen rot, gelb, grün, blau, schwarz, transparent
 - * Größen der Partikel liegen zwischen 80 µm und 320 µm
 - * Es wurden nur Partikel >63 µm betrachtet, da dies die Nachweisgrenze des Versuchs darstellt.
 - 100 Fasern
 - * Großteil der Fasern sind transparent

- * Faserlänge liegt zwischen 300 μm bis über 1000 μm (Faserlänge nicht komplett mit Mikroskop zu erfassen, da teilweise zu lang für Messungen bzw. dreidimensional gedreht).
- * Fasern schnell im Bereich $>1000 \mu\text{m}$ durch Länge
- * Fasern sehr dünn, größtenteils $<15 \mu\text{m}$.
- Viele körnig transparente Partikel auf Filteroberfläche zu erkennen. Oberfläche der Partikel wirkt unter Mikroskop körnig. Partikel sind schwer mittels Kamera aufzunehmen.
- Flächendeckend gelbliche Verfärbung des Filters, stellenweise deutliche gelbe Flecken auf Filter erkennbar.
- Teilweise Partikel von Organik überlagert und nur teilweise oder gar nicht sichtbar. Organikmenge deutlich geringer als bei V 6.2.
- Schwarze Partikel wurden bei dieser Mikroskopie nicht betrachtet.

Schlussfolgerung

1. Versuchsdurchführung auch mit kleineren Proben problemlos durchführbar.
2. Hochgerechnet auf ganzen Filter sind 200 Fasern und 40 Partikel (größtenteils folienartig) in 1 L Probe vorhanden.
3. Es wird davon ausgegangen, dass die Kontaminationsrate bei einer 1 L-Probe genauso hoch sind, wie bei einer 5 /L-Probe. Grund für diese Annahme ist, dass davon ausgegangen wird, dass die Blindprobe vor Probenahme keine Partikeln und Fasern enthält, die Aufbereitung aber die gleiche bleibt unter gleichen räumlichen Begebenheiten.
4. Daraus folgt, dass die Proben hauptsächlich Fasern enthalten. Diese Aussage ist nicht weiter verwunderlich, das es sich bei der Probe um Mischwasserproben handelt.
5. Fasern sind größtenteils zu dünn für eine IR-Mikrospektroskopie. Aus diesem Grund ist eine später eindeutige Identifizierung mittels IR nicht möglich. Synthetikfasern sind schwer von organischen Fasern zu unterscheiden (insbesondere transparente). Es kann nur bei deutlich gefärbten Fasern davon ausgegangen, dass diese menschlichen Ursprungs sind. Aber auch bei diesen Fasern müsste noch eine Unterscheidung zwischen Synthetik und natürlichen Fasern, welche eingefärbt wurden erfolgen.
6. Wie bei den vorangegangenen Proben können dunkle Partikel nicht betrachtet werden. Insbesondere wenn dunkle Partikel zu groß sind, gelang die Beleuchtung nicht durch den Partikel und es sind im Mikroskop keine Farben mehr sichtbar. Damit erscheint ein Partikel unter dem Mikroskop als schwarz, obwohl er mit dem Auge sichtbar eine andere Farbe aufweist.
7. Wie im Blindversuch (V 8) sind der Großteil der Partikel folienartig.
8. Die Filterbelegung ist deutlich weniger und damit besser zu untersuchen als bei V 6.2. Es kommt zu deutlich weniger Überlappung einzelner Partikel.

9. In Zukunft sollten nur Partikel $>63 \mu\text{m}$ betrachtet werden, da das die Maschenweite der Edelstahlsiebe ist und nur bis zu diesem Grad die Anzahl der Partikel zuverlässig bestimmt werden kann. Fasern können trotz ihrer Länge teilweise während der Behandlung verloren gehen, da sie eine geringe Dicke aufweisen und durch den Edelstahlsieb gleiten können.

Insgesamt ist es sinnvoller, bei Proben mit großem Orgikanteil eine kleine Probenmenge aufzubereiten, damit die Filterbelegung nicht zu groß wird und es zu Überlagerungen kommt. Die Menge von 1 L sollte jedoch nicht unterschritten werden, da bei gleichbleibender Kontamination das Ergebnis immer schwerer auszuwerten ist.

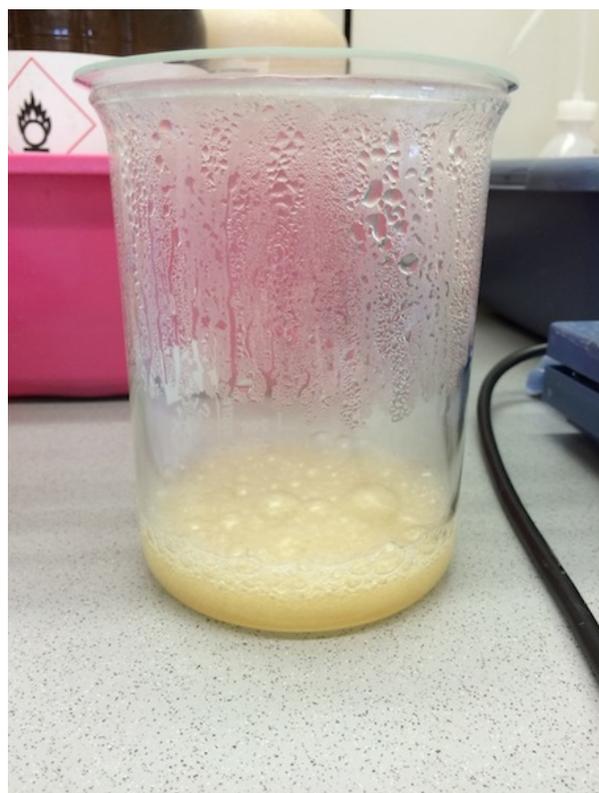
Weitere Studien sollten untersuchen, wie hoch die Wiederfindungsrate des Versuchs ist. Des Weiteren sollten weitere Untersuchungen im Bereich der Kontaminationsvermeidung unternommen werden. Die Kontaminationsrate aus V 8 ist nicht zu vernachlässigen.

Tab. B.9.: Versuch V7 - Auswertung der optischen Mikroskopie: Größe der potentiellen synthetischen Fasern

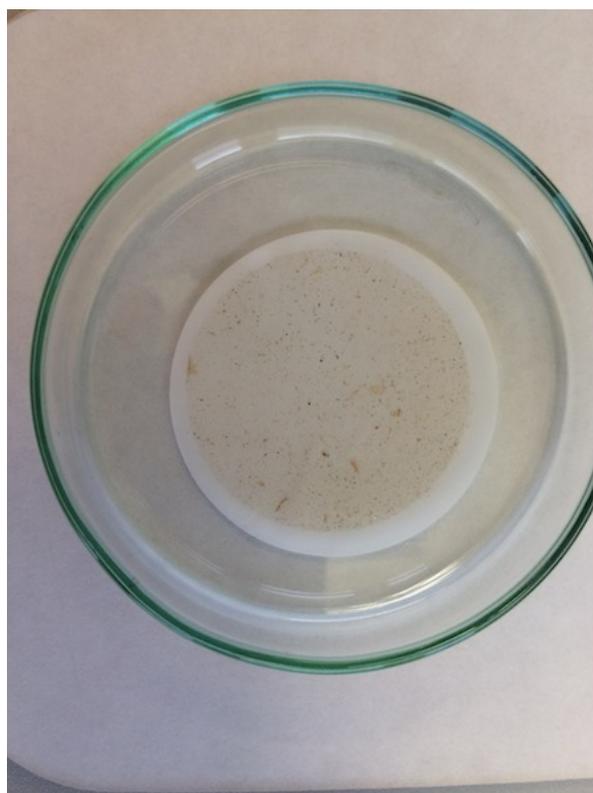
Faser	Länge [μm]	Eigenschaften	Faser	Länge [μm]	Eigenschaften
0001	647	transparent	0007	-	transparent/gedreht
0002	316	blau	0008	-	transparent/schwarze Punkte/lang
0003	628	blau	0009	-	grün/lang
0004	460	lila	0010	587	rot
0005	324	rot	0011	1388	rot
0006	-	transparent/lang	0012	-	rot/lang

Tab. B.10.: Versuch V7 - Auswertung der optischen Mikroskopie: Größe der potentiellen Mikroplastikpartikel

Partikel	Größe [μm]	Eigenschaften	Partikel	Größe [μm]	Eigenschaften
0001	82	blau	0006	230	grün/transparent/Folie
0002	158	blau/Folie	0007	171	grün/körnig
0003	236	bunt/Folie	0008	-	grün/Folie
0004	299	rot/Folie	0009	161	blau/Folie
0005	324	bunt/Folie			



(a) WPO



(b) Filter

Abb. B.13.: Versuch V7 - Blasenbildung bei WPO nach Zugabe von H_2O_2 und Fe(II) -Lösung und anschließendem Erhitzen der Probe (a) und Filter (b)

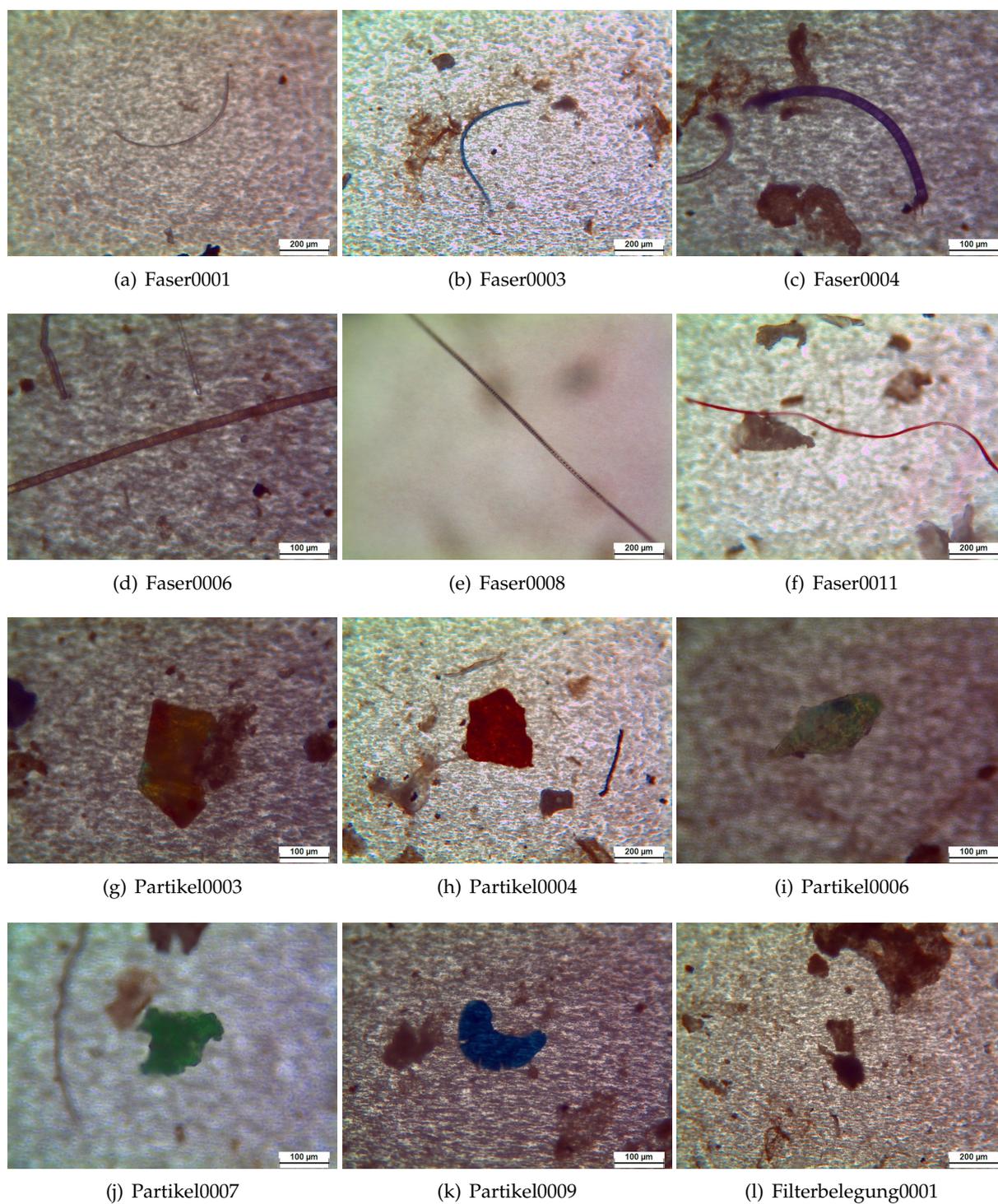


Abb. B.14.: Versuch V7 - Mikroskopie: aufgenommene Fasern (a-f), Partikel (g-k) und die Filterbelegung (l)

B.8. Versuch V8 - Blindprobe

Name: Julia Lauer

Datum: 12.10.2015 - 15.10.2015

Zusammenfassung

Methode (wie V6.1):

1. Nasssieben: 63 μm
2. Organikbehandlung: WPO mit insgesamt 100 mL H_2O_2 (5x H_2O_2 -Zugabe)
3. Nasssieben: Waschen der Probe über einen Siebturm mit 1 mm und 63 μm Maschenweite
4. Dichtentrennung: mit ZnCl_2 -Lösung von einer Dichte von $1,64 \text{ g cm}^{-3}$ für 24 Stunden der Fraktion $<1 \text{ mm}$
5. Vakuumfiltration: auf einen Polycarbonatfilter
6. Mikroskopie: von 1/4 des Filters

Die Versuchsdurchführung führt zu einer Kontamination des Polycarbonatfilter. Die Kontaminationsrate liegt dabei bei 124 Fasern und 64 farbigen Partikeln.

Fragestellung

1. Kommt es zu einer Kontamination der Probe während Probenahme und -aufbereitung?
2. Sind die Verunreinigungen auch mit dem bloßen Auge sichtbar oder erst unter dem Mikroskop erkennbar?
3. Wie hoch ist die Kontaminationsrate?

Hypothese

1. Beim Beachten aller Vorkehrungen, die gegen die Kontamination getroffen werden müssen, sollte es zu einer minimalen Kontamination der Probe während Probenahme und -aufbereitung kommen.
2. Es werden hauptsächlich Fasern als Kontaminanten erwartet, da diese durch Kleidung und Luft eingetragen werden können.
3. Die erkennbaren Partikel auf dem Filter sollten deutlich geringer sein, als die in V 6.2.

Versuchsaufbau

Eine Blindprobe soll aufbereitet werden. Im ersten Schritt findet eine Nasssiebung der Probe statt, welche anschließend mit H_2O_2 und einer Fe(II)-Lösung als Katalysator auf Organik behandelt wird. Nach der Organikbehandlung wird die Probe gründlich über einem Siebtrum gewaschen um H_2O_2 - und Fe(II)-Reste vollständig zu entfernen. Im nächsten Schritt wird eine Dichtentrennung mit einer ZnCl_2 -Lösung durchgeführt. Danach werden die aufgeschwommenen Partikel auf einen Polycarbonatfilter vakuumfiltriert.

Probe: 4,5 L VE-Wasser aus dem Laborwaschbecken (08.10.2015, 11:00 Uhr). Aufbewahrung der Probe in einem 5 L Plastikeimer im Kühlschrank bis Beginn der Versuchsdurchführung.

Geräte und Materialien:

- Edelstahlsiebe (1 mm und 63 μm)
- VE-Wasser
- 1000 mL Bechergläser
- 20 mL Vollpipetten
- 420 mL 30%ige H_2O_2
- 60 mL Fe(II)-Lösung
- Glasrührfisch
- Heizrührer
- 1 L ZnCl_2 -Lösung (Dichte = 1,64 g cm^{-3})
- Dichtentrennapparatur (1 L Imhoff-Trichter)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Polycarbonatfilter (Cyclopore Track Etched Membrane, Whatman, $\text{Ø} = 47$ mm, Porengröße 1,0 μm)
- Mikroskop (Leitz Biomed Type 020-507-010) mit Kamera (Leica EC 3) und Software (Leica LAS V4.7)

Versuchsdurchführung

1. Nasssieben

- Die Blindprobe wird über einem 63 μm -Edelstahlanalysesieb nassgesiebt.
- Störstoffe werden bestmöglich mit reichlich VE-Wasser aus der Probe ausgewaschen.
- Ein 1 L-Bechergläser wurde gewogen.
- Die 63 μm -Fraktion wurde vollständig und mit möglichst wenig VE-Wasser in ein 1 L-Bechergläser überführt.

- Anschließend wurden die Probe für insgesamt 24 h bei 60 °C getrocknet.
- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Bechergläser mit den Proben erneut gewogen.

2. Organikbehandlung

- Die Organikbehandlung fand unter dem Abzug statt.
- 20 mL Fe(II)-Lösung wurden mit einer Vollpipette in das Becherglas dazu gegeben.
- 20 mL H₂O₂ wurden in das gleiche Becherglas dazugegeben und 5 min gewartet vor weiterer Behandlung.
- Ein Rührfisch aus Glas wurde dazu gegeben und unter Rühren auf (75 °C erhitzt bis zur ersten Blasenbildung).
- Becherglas wurde vom Heizrührer genommen und auf den Labortisch gestellt bis die Reaktion aufgehört hatte. Die starke Blasenbildung wurde mit etwas VE-Wasser abgeschwächt.
- Danach wurde das Becherglas wieder auf den Heizrührer gestellt und für 30 min unter sanftem Rühren weiter auf 75 °C erhitzt (mit Thermometer überprüft).
- Nach 30 min wurde erneut H₂O₂ zu den Proben dazugegeben.
- Insgesamt wurde 5x 20 mL H₂O₂ verwendet.
- Nach der letzten H₂O₂-Zugabe wurde die Probe noch für weitere 30 min erhitzt, danach für insgesamt 24 h nur noch gerührt.

3. Nasssieben

- Die WPO-behandeltene Probe wurde über einen Siebturm (1 mm und 63 µm) mit VE-Wasser nassgesiebt. Dabei wurde darauf geachtet, dass ausreichend VE-Wasser verwendet wurde um alle Störstoffe aus der Probe zu eliminieren.
- Fraktion >1 mm: mit Pipette in eine Petrischale überführt, verschlossen und bis zur Identifizierung (optisch oder ATR-IR) im Exsikkator aufbewahrt.
- Fraktion 63 µm bis 1 mm: wurde mit wenig VE-Wasser in ein neues sauberes 1 L-Becherglas überführt.
- Die weitere Dichtentrennung fand nur noch mit der Fraktion 63 µm bis 1 mm statt.

4. Dichtentrennung mit ZnCl₂

- Der Imhoff-Trichter wurde aufgebaut.
- Die ZnCl₂-Lösung (Dichte = 1,64 g cm⁻³) wurde in das Becherglas mit der gewaschenen Probe gegeben.
- Die Probe wurde insgesamt 30 min gerührt, um eine vollständige Vermischung der Lösungen zu erzielen.
- Dann wurde die komplette Lösung in den Imhoff-Trichter überführt und mit wenig VE-Wasser das Becherglas ausgespült.
- Anschließend wurde die Probe 24 h sedimentieren gelassen.

5. Vakuumfiltration

- Nach der Dichtentrennung wurde der sedimentierte Teil der Probe abgelassen, auf Mikropartikel begutachtet und dann verworfen.
- Ein Polycarbonat-Membranfilter wurde ausgewogen.
- Das obere Drittel der Dichtentrennung wurde auf den Polycarbonatfilter filtriert. Dabei wurde der Imhoff-Trichter gründlich mit VE-Wasser ausgespült, um alle Partikel zu übertragen.
- Der Filter wurde für 24 h bei 60 °C getrocknet.
- Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Filter erneut gewogen.
- Der Filter wurde in einer Petrischale im Exsikkator aufbewahrt bis zur optischen Identifizierung.

6. Mikroskopie:

- Teile des Filters wurden unter einem Durchlichtmikroskop auf Mikroplastikpartikel untersucht. Insgesamt wurde 1/4 der Filterfläche untersucht.

Tab. B.11.: Versuch V8 - Erhobene Daten

Becherglas [g]			Filter [g]		
vorher	nachher	Δ	vorher	nachher	Δ
266,0	266,0	0,0	0,0308	0,0334	0,0026

Versuchsbeobachtungen

- Probe enthält keine sichtbaren Verunreinigungen bei Probenahme.
- Die Probe schäumt stark bei Zugabe von H_2O_2 bei der Organikbehandlung.
- Es bleiben keine Partikel im 1 mm-Sieb hängen.
- Dichttrennung erfolgt ohne Komplikationen.
- Erste optische Untersuchung zeigt eine gelbliche Verfärbung des Filters und einige dunkle Partikel. Genauere Aussagen können nur mit Mikroskop getroffen werden.
- Mikroskopie (Angaben bezogen auf 1/4 der Filteroberfläche):
 - 16 farbige Partikel (potentielle Mikroplastikpartikel)
 - * davon weisen 14 folienartige Strukturen auf
 - * Farben variieren zwischen rot, gelb, grün, blau, schwarz, transparent
 - * Größen der Partikel liegen zwischen 11 μm und 514 μm
 - 31 Fasern
 - * Großteil der Fasern sind transparent

- * Faserlänge liegt zwischen 290 μm bis über 1600 μm (Faserlänge nicht komplett mit Mikroskop zu erfassen, da teilweise zu lang für Messungen bzw. dreidimensional gedreht)
- Viele körnig transparente Partikel auf Filteroberfläche zu erkennen (über 65 Partikel). Oberfläche der Partikel wirkt unter Mikroskop körnig. Partikel sind schwer mittels Kamera aufzunehmen. (Größe: 0001: 160 μm ; 0004: 392 μm)
- Flächendeckend gelbliche Verfärbung des Filters, stellenweise deutliche gelbe Flecken auf Filter erkennbar.
- Schwarze Partikel wurden bei dieser Mikroskopie nicht betrachtet.

Schlussfolgerung

1. Durchführung der Blindprobe verlief ohne weitere Probleme.
2. Folienartige Partikel, welche auch bereits in V 6 gefunden wurden, stammen aus Aufbereitungsprozess. Demnach müssen die Partikel bei den nächsten Untersuchungen ausgeschlossen werden.
3. Fasern, welche durch die Aufbereitung in die Probe gelangt sind, sind überwiegend transparent. Transparente Fasern sollten bei weiteren optischen Betrachtungen ausgeschlossen werden.
4. Es wird vermutet, dass es sich bei den transparenten Partikeln um ZnCl_2 -Partikel handelt, welche durch trocknen des Filters auf der Filteroberfläche auskristallisieren. Aus dieser Beobachtung folgt, dass bei weiterer Mikroskopie keine transparenten Partikel betrachtet werden.
5. Gelbliche Verfärbung wird ebenfalls auf das ZnCl_2 zurückgeführt.
6. Insgesamt sind weniger Partikel und Fasern auf der Filteroberfläche zu erkennen. Daraus wird geschlossen, dass die Versuchsdurchführung erfolgreich zu einer Trennung von potentiellen Mikroplastikpartikeln führt.

Geht man davon aus, dass VE-Wasser keine potentiellen Mikroplastikpartikel und -fasern enthält, liegt die Kontaminationsrate der Versuchsdurchführung bei insgesamt 124 Fasern (überwiegend transparent) und 64 farbigen Partikeln (überwiegend folienartige Partikel).

Bei Durchführung einer kompletten Versuchsreihe wird empfohlen, bei Mikroskopie keine transparenten und keine folienartigen Partikel zu zählen. Des weiteren können, wie bereits in Versuchen vorher festgestellt keine dunklen bis schwarzen Partikel identifiziert werden.

Um eine eindeutige Identifizierung der Partikel zu gewährleisten, müssen diese mittels IR-Mikrospektroskopie betrachtet werden. Aufgrund der extrem dünnen Fasern ($\text{Ø}10 \mu\text{m}$) ist die Identifizierung der Fasern mittels IR- Mikrospektroskopie wahrscheinlich nicht möglich. Es wird vermutet, dass die Kontaminationsrate der Probe bei der Aufbereitung auch bei Reduzierung des Probenvolumens, bei ähnlicher Kontamination ergibt.

Die Kontamination der Probe wurde nur einmal durchgeführt, um zu erfahren, wie hoch die Kontamination bei gegebenen Raumbedingungen ist. Da es nur ein einzelner Versuch ist,

handelt es sich bei dem Ergebnis nur um eine Momentaufnahme. Bei Durchführung einer kompletten Versuchsreihe, sollte die Kontamination an mindestens 3 Blindproben durchgeführt werden und anschließend ein Mittelmaß daraus gebildet werden.

Tab. B.12.: Versuch V8 - Auswertung der optischen Mikroskopie: Größe der potentiellen synthetischen Fasern

Faser	Länge [µm]	Eigenschaften	Faser	Länge [µm]	Eigenschaften
0001	609	blau	0006	> 979	schwarz
0002	1099	transparent	0007	289	blau
0003	> 1636	blau/gedreht	0008	361	blau
0004	290	transparent	0009	810	transparent/gedreht
0005	> 1278	transparent	0010	374	gelb

Tab. B.13.: Versuch V8 - Auswertung der optischen Mikroskopie: Größe der potentiellen Mikroplastikpartikel

Partikel	Größe [µm]	Eigenschaften	Partikel	Größe [µm]	Eigenschaften
0001	84	rot/Folie	0008	120	grün/rot/Folie
0002	36	rot/Folie	0009	127	rot/Folie
0003	11	rot/klein	0010	163	grün/schwarz/gelb/Folie
0004	40	transparent	0011	100	grün/blau/Folie
0005	105	blau/Folie	0012	140	bunt/Folie
0006	195	grün/Folie	0013	74	rot/Folie
0007	20	grün/Folie/klein	0014	514	grün/Folie



Abb. B.15.: Versuch V8 - Filter einer Blindprobe nach Trocknen: Kontamination des Filters ist mit bloßem Auge sichtbar

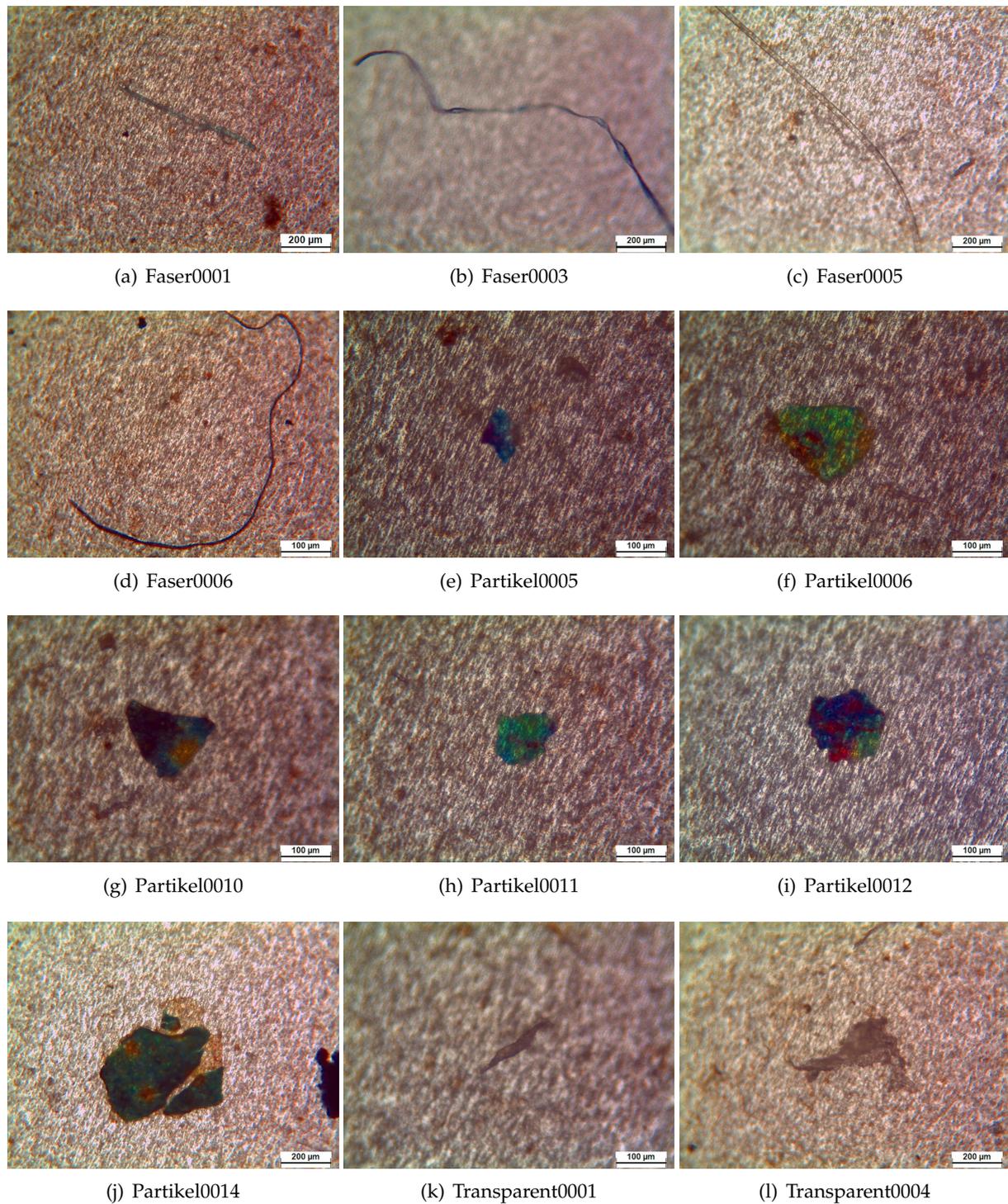


Abb. B.16.: Versuch V8 - Mikroskopie: aufgenommene Fasern (a-d), folienartige bunte Partikel (e-j) und körnig transparente Partikel (k-l)

B.9. Versuch V9 - Herkunft körnige, transparente Partikel

Name: Julia Lauer

Datum: 11.01.2016 - 13.01.2016

Zusammenfassung

Die körnig transparenten Partikel scheinen von der ZnCl_2 -Lösung zu kommen. Bei zukünftiger Mikroskopie sollte diese Partikel nicht gezählt werden, da sie sehr wahrscheinlich nicht aus Kunststoff bestehen.

Fragestellung

1. Ist die ZnCl_2 -Lösung der Verursacher der körnig transparenten Partikel, welche bereits in V7 und V8 beobachtet werden konnten?

Hypothese

1. Es wird davon ausgegangen, dass die Partikel aus der ZnCl_2 -Lösung bei Trocknung des Filters auskristallisieren und dann auf der Oberfläche sichtbar werden.

Versuchsaufbau

Geräte und Materialien:

- 210 mL ZnCl_2 -Lösung (Dichte = $1,68 \text{ g cm}^{-3}$)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Polycarbonatfilter (Cyclopore Track Etched Membrane, Whatman, $\text{Ø} = 47 \text{ mm}$, Porengröße $1,0 \text{ }\mu\text{m}$)
- Mikroskop (Leitz Biomed Type 020-507-010) mit Kamera (Leica EC 3) und Software (Leica LAS V4.7)

Versuchsdurchführung

1. **Ansetzen ZnCl_2 -Lösung:** die verwendete ZnCl_2 -Lösung wurde nach dem Herstellen vor weiterer Anwendung über einen Glasfaserfilter filtriert
2. **Vakuumfiltration**
 - Ein Polycarbonat-Membranfilter wurde ausgewogen.
 - 210 mL ZnCl_2 -Lösung wurden über den Filter vakuumfiltriert.
 - Der Filter wurde mit wenig VE-Wasser nachgewaschen.
 - Der Filter wurde für 24 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.
 - Nach 15 min aus dem Trockenschrank wurden die Filter erneut gewogen.

3. **Mikroskopie:** Die Oberfläche des Filters wurde stichprobenartig auf transparente Partikel mit körniger Oberfläche untersucht.

Tab. B.14.: Versuch V9 - Erhobene Daten

Filter [g]		
vorher	nachher	Δ
0,0313	0,0338	0,0025

Versuchsbeobachtungen

- Es wurden einige kleine transparente Partikel mit körniger Oberfläche gefunden. Die Größe der Partikel liegt zwischen 50-120 μm .
- Der Filter wies auch nach einem kleinen Arbeitsschritt bereits Kontaminationen in Form von Fasern oder roten Partikeln auf.

Schlussfolgerung

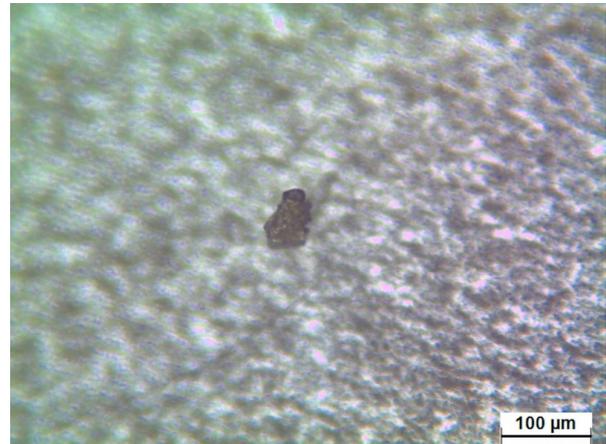
1. Es kann davon ausgegangen werden, dass die körnig transparenten Partikel ihren Ursprung in der ZnCl_2 -Lösung haben. Eine eindeutige Identifizierung ist jedoch nur durch eine chemische Analyse möglich.
2. Es wird vermutet, dass die roten Partikel ihren Ursprung um Gummistopfen haben und beim ersten Filtrationsschritt (der Reinigung der ZnCl_2 -Lösung) in die Lösung gelangt sind.
3. Die roten Partikel und die beobachteten Fasern auf dem Filter verdeutlichen, dass die Sauberkeit bei den Untersuchungen eine enorme Rolle spielen. Schon ein kleiner Zwischenschritt kann zu einer Erhöhung der Kontaminationsrate führen. Aus diesem Grund sollten Versuche möglichst wenige Zwischenschritte aufweisen um das Ziel der Separation von Mikroplastikpartikeln von organischen und anorganischen Partikeln zu erreichen.

Tab. B.15.: Versuch V9 - Auswertung der optischen Mikroskopie: Größe der roten und der körnigen, transparenten Partikel

Partikel	Größe [μm]	Eigenschaften	Partikel	Größe [μm]	Eigenschaften
0001	95	körnig/transparent	0006	184	rot
0002	100	körnig/transparent	0007	108	rot
0003	65	körnig/transparent	0008	103	körnig/transparent
0004	119	körnig/transparent	0009	67	körnig/transparent
0005	46	körnig/transparent	0010	63	körnig/transparent

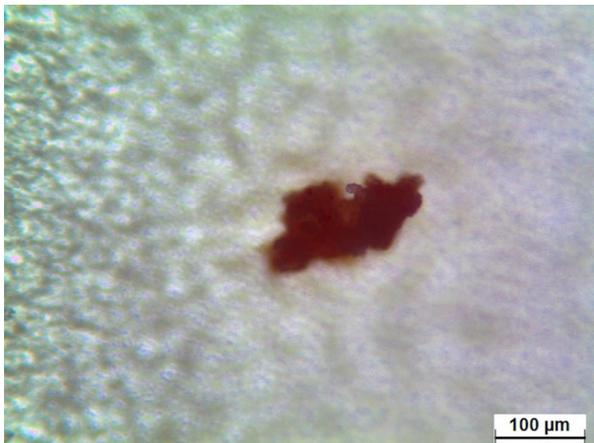


(a) Partikel0008

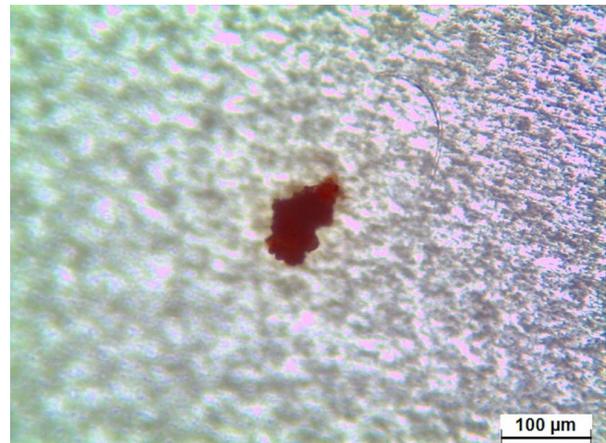


(b) Partikel0009

Abb. B.17.: Versuch V9 - Körnige, transparente Partikel bei der optischen Untersuchung mit dem Mikroskop stammen mit großer Sicherheit von der $ZnCl_2$ -Lösung



(a) Partikel0006



(b) Partikel0007

Abb. B.18.: Versuch V9 - Rötliche Partikel bei der optischen Untersuchung mit dem Mikroskop stammen vermutlich von der Kontamination der Probe bei Filtration durch den Gummistopfen

B.10. Versuch V10 - IR- oder Raman-Mikrospektroskopie

Name: Julia Lauer

Datum: 16.06.2015 und 29.07.2015

Zusammenfassung

V10 testete welche Methode zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln besser geeignet ist. Raman-Mikrospektroskopie wird aufgrund der Fluoreszenz bei geringen Organikrückständen für diese Arbeit ausgeschlossen. Mithilfe des ATR-IR wurden erste Referenzspektren von 7 verschiedenen Kunststoffsorten und von Cellulose aufgenommen.

Fragestellung

1. Ist die IR- oder die Raman-Mikrospektroskopie geeigneter für die Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln?

Hypothese

1. Beide Methoden sind laut Literatur zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln geeignet.

Versuchsaufbau

Geräte und Materialien:

- Glasfaserfilter (Macherey-Nagel MN 85/70)
- Filtrationsgerät mit Vakuumpumpe
- Magnetrührer und Magnetstab aus Glas
- 8 Proben
 - HDPE: grüner Deckel Aldi-Wasserflasche
 - LDPE: leichte Verpackung Wattepad
 - PP: blauer Deckel Laborflasche
 - PET: transparente Aldi-Wasserflasche
 - PES: Faser Fleecepullover
 - PS: weiße Schaumstoffverpackung
 - PVC: Kompaktprobe IFG
 - Cellulose: Toilettenpapier
- „SENSOR 27“ mit einer Diamant-ATR-Einheit von Bruker
- „SENTERRA“ dispersiven Ramanspektrometer der Firma Bruker gekoppelt mit einem Olympus-Mikroskop
- Auswertung: OPUS 7.5 Software

Versuchsdurchführung

1. Zerkleinerung der Proben PES und LDPE mit Schere; HDPE, PP und PET mit Feile; PS kleines Stück von Verpackung abgebrochen
2. Cellulose zerkleinert und 30 min in VE unter Rühren zerkleinert
3. zerkleinerte Proben auf Glasfaserfilter filtrieren und im Trockenschrank 24 h bei 100 °C getrocknet
4. Raman-Mikrospektroskopie der Proben auf Filter
5. ATR-IR-Spektroskopie der zerkleinerten Proben ohne Filter

Erhobene Daten

- Raman-Spektren (Rohdaten in Anlagen-CD)
- ATR-IR-Spektren (Rohdaten in Anlagen-CD)

Versuchsbeobachtungen

- Raman-Mikrospektroskopie
 - HDPE: Messung problemlos
 - LDPE: Messung problemlos; sieht aus wie bedruckt
 - PP: Messungen problemlos; Partikel sehen unter Mikroskop transparent aus mit blauen Spots
 - PET: Messungen problemlos
 - PES: starke Fluoreszenz der Spektren
 - PVC: hohe Laserintensität notwendig gewesen, da Partikel sehr dunkel (führte zu Pyrolyse der Probenoberfläche)
 - PS: Messungen problemlos
 - Cellulose: starke Fluoreszenz!
- ATR-IR-Spektroskopie
 - Messung aller Proben problemlos mittels ATR-IR-Spektroskopie -> Referenzspektren
- Mikroskopie wurde durch unebene Oberfläche des Glasfaserfilters erschwert.

Schlussfolgerung

1. Raman-Mikrospektroskopie: Kleinste organische Verunreinigungen führen zu starker Fluoreszenz und damit Überlagerung der Raman-Spektren. Raman ist nicht für Mischwasserproben geeignet, da Risiko von organischen Resten auf Probenoberfläche groß.

2. ATR-IR: Erstellung einer kleinen Referenzdatenbank mit den Proben. Spektren ähneln anderen Studien (Löder et al., 2015).
3. Filterhalter notwendig für plane und fixierte Oberfläche des Filters.

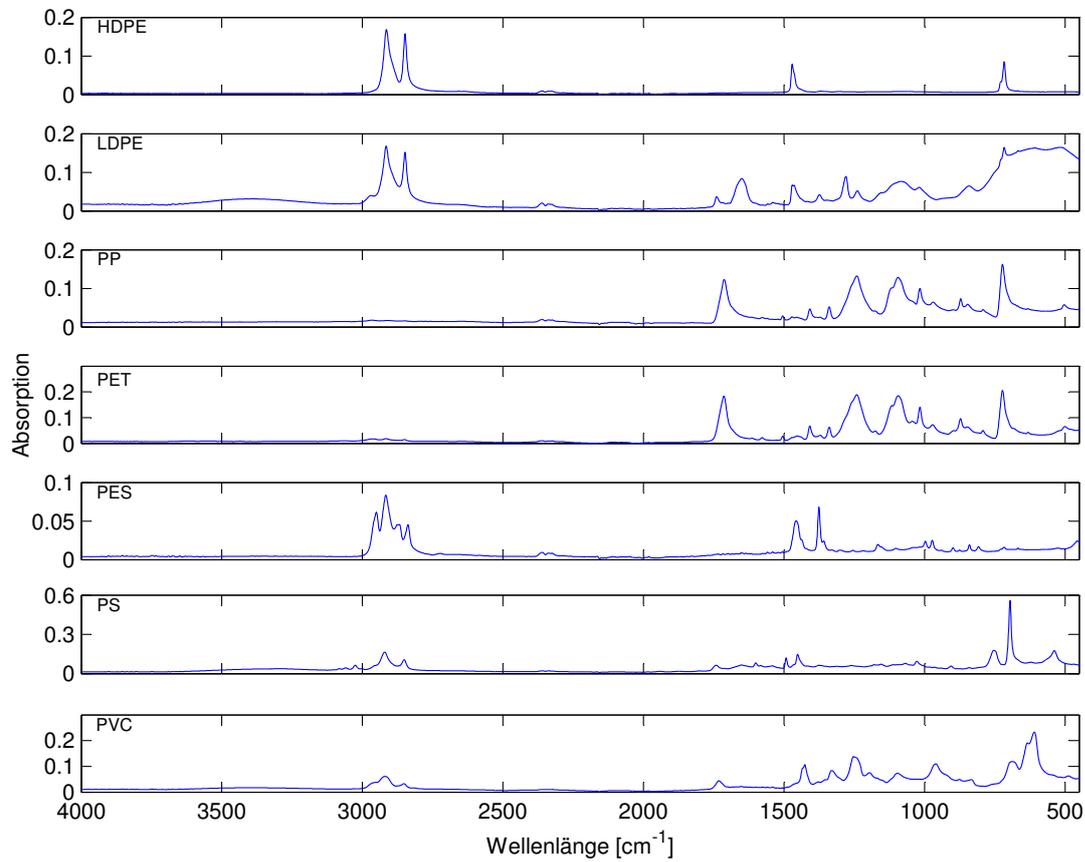


Abb. B.19.: Versuch V10 - ATR-IR-Spektren der Polymere HDPE, LDPE, PP, PET, PES, PS und PVC im Wellenlängenbereich 4000-500 cm^{-1}

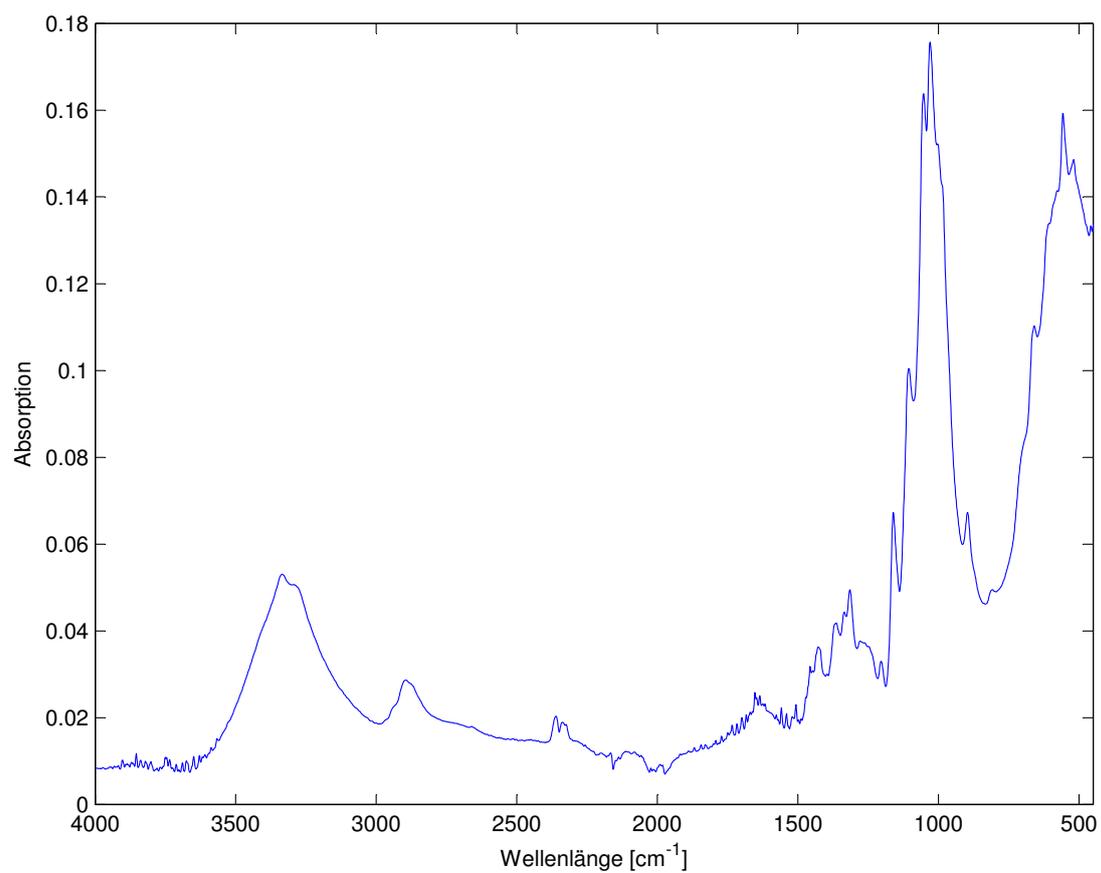


Abb. B.20.: Versuch V10 - ATR-IR-Spektrum von Cellulose im Wellenlängenbereich 4000-500 cm⁻¹

B.11. Versuch V11 - Filterauswahl für die IR-Mikrospektroskopie

Name: Julia Lauer

Datum: Juni - September 2015

Zusammenfassung

V11 untersuchte 5 verschiedene Filter auf ihre Anwendbarkeit bei der IR-Mikrospektroskopie. Der Polycarbonat-Filter wird als der vielversprechendste Filter für die nächsten Versuche weiterverwendet.

Fragestellung

1. Welcher Filter ist für die IR-Mikrospektroskopie (und die optische Mikroskopie) am besten geeignet?

Hypothese

1. Es wird vermutet, dass der Polycarbonatfilter die beste Wahl ist.

Versuchsaufbau

Geräte und Materialien:

- untersuchte Filter:
 - Cellulose-Nitrat- (CN) Membranfilter (Sartorius stedim biotech S.A., Ø= 50 mm, Porengröße 0,45 µm)
 - Cellulose-Acetat- (CA) Membranfilter (Sartorius stedim biotech S.A., Ø= 50 mm, Porengröße 0,45 µm)
 - Cellulose-Filter (Cat. No 1003055, Whatman, Ø= 50 mm, Porengröße 6 µm)
 - Polycarbonat- (PC) Membranfilter (Cyclopore Track Etched Membrane, Whatman, Ø= 47 mm, Porengröße 1,0 µm)
 - Glasfaserfilter (MN 85/70, Marcherey-Nagel, Ø= 50 mm, Porengröße 0,6 µm): 1 Filter unbehandelt, 1 Filter vorher gewaschen und geblüht
- „TENSOR 27“ mit einer Diamant-ATR-Einheit von Bruker
- Auswertung: OPUS 7.5 Software

Versuchsdurchführung

Mithilfe des ATR-IR-Spektrometers wurden die Spektren der einzelnen Filter aufgenommen und anschließend ausgewertet. Ein Filter, der für IR-Messungen geeignet hat sollte möglichst wenig Eigenabsorption aufweisen. Nach Löder et al. (2015) sollte die Absorption den Wert 0,5 nicht überschreiten. Eine geringe Eigenabsorption im Fingerprint-Bereich wäre wünschenswert.

Erhobene Daten

- ATR-IR-Spektren der Filter (Rohdaten in Anlagen-CD)

Versuchsbeobachtungen

- Die Spektren der einzelnen Filter weisen alle im Wellenlängenbereich von $<1250\text{ cm}^{-1}$ starke Eigenabsorption auf.
- Alle Filter, außer Polycarbonat, liegen im Bereich der Eigenabsorption unter dem Wert 0,5.

Schlussfolgerung

1. Trotz der für die anderen Filter positiv ausfallenden Ergebnisse der Spektroskopie, wurde sich ab V5 für den Polycarbonatfilter entschieden.
2. Grund: Glasfaser- und Cellulose-Filter weisen unruhige Oberflächen auf, welche die optische Mikroskopie stört. Cellulose-Nitrat- und Cellulose-Acetat-Filter werden bei hohen Temperaturen (z.B. beim Trocknen) spröde.
3. Achtung: PC-Filter besteht selbst aus einem Kunststoff. Es könnte bei Messungen von Polycarbonatpartikeln zu Problemen kommen.

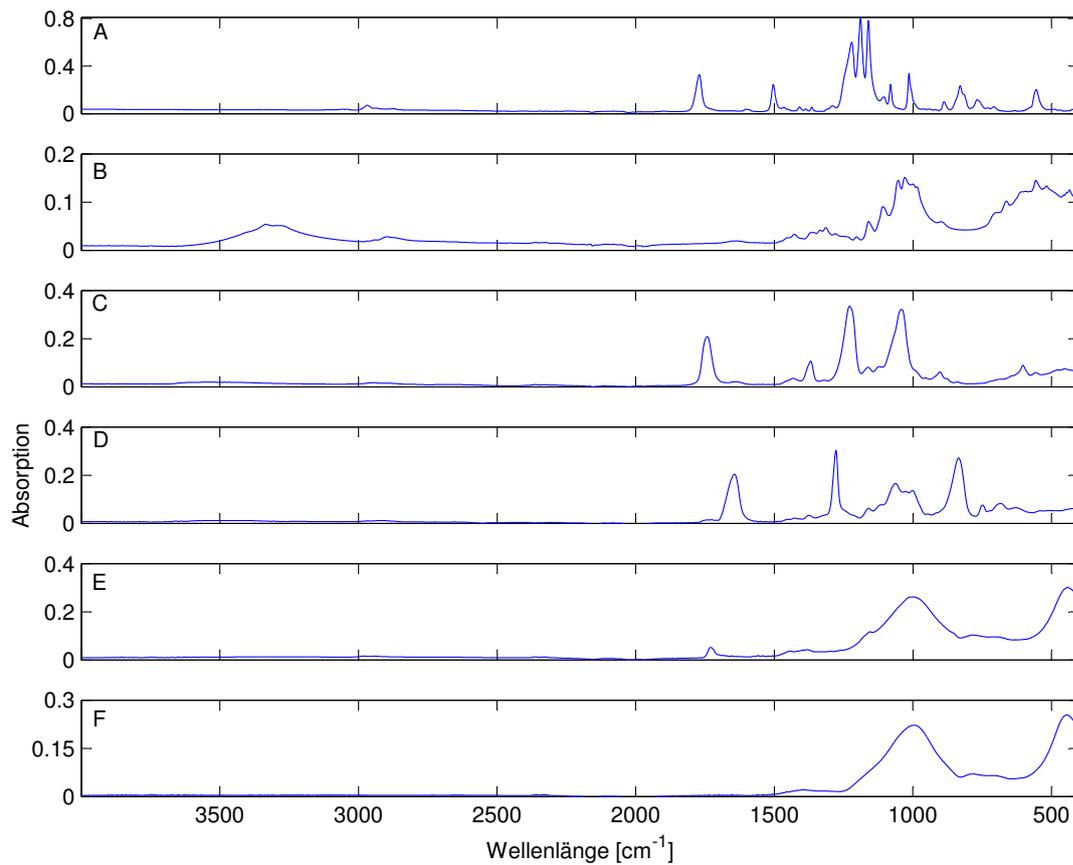


Abb. B.21.: Versuch V11 - ATR-IR-Spektren der Filter Polycarbonatmembranfilter (A), Cellulosefilter (B), Cellulose-Acetat-Membranfilter (C), Cellulose-Nitrat-Membranfilter (D), Glasfaserfilter (unbehandelt) (E), Glasfaserfilter (gewaschen und gegläht) (F) im Wellenlängenbereich 4000-500 cm⁻¹

B.12. Versuch V12 - IR-Imaging

Name: Julia Lauer

Datum:

Zusammenfassung

Untersucht wurde die Methode des FPA micro-FTIR von Löder et al. (2015) auf ihre Anwendbarkeit bei Mischwasserproben. Erste Untersuchungen führten die Methode an einer bekannten Ausgangssubstanz (PE) durch. Es ergibt sich, dass die Methode an einer bekannten Ausgangsprobe anwendbar ist, aber derzeit geeignete Filter fehlen, um sie an einer Realprobe durchzuführen. Des Weiteren können zu große/dicke Partikel nicht analysiert werden, da es bei der Messung zu totaler Absorption kommt und damit eine Auswertung der Spektren unmöglich ist. Das große dafür erforderliche Datenvolumen und der enorme Zeitaufwand der nachgeschalteten Auswertung der Ergebnisse, bedarf weiterer Forschung.

Fragestellung

1. Ist die FPA micro-FTIR, entwickelt von Löder et al. (2015), auf eine vorbehandelte Mischwasserprobe anwendbar?

Hypothese

1. Mit einem geeigneten Filter ist die FPA micro-FTIR eine Methode, welche ganze Filterflächen auf Mikroplastikpartikel analysieren kann.

Versuchsaufbau

Geräte und Materialien:

- Peelingprobe (Garnier Skin Naturals Hautklar 3 in 1)
- Filtrationsapparatur mit Vakuumpumpe
- Polycarbonatfilter (Cyclopore Track Etched Membrane, Whatman, Ø= 47 mm, Porengröße 1,0 µm)
- Petrischale
- CaF₂-Träger (Firma Korth Kristalle GmbH, Ø= 5 cm, Dicke = 2 mm)
- „HYPERION“ FTIR-Mikrospektroskop (Bruker)
- Auswertung: OPUS 7.5 Software

Versuchsdurchführung

1. Probenvorbereitung:

- Etwas Peelingprobe wurde für 2 h unter Rühren in VE-Wasser aufgelöst.
- Anschließend wurde die Probe über einen Polycarbonat-Filter filtriert und bei 60 °C für 24 h getrocknet.
- Der Filter wurde bis zur weiteren Untersuchung in einer Petrischale im Exsikkator aufbewahrt.

2. FTIR-Mikrospektroskopie

- Einige auf dem Filter vorhandene Partikel (transparente und blaue) wurden auf einen CaF₂-Träger übertragen.
- Spektren von einem transparenten und einem blauen Partikel wurden in Transmission gemessen und mit Referenzspektren verglichen (Inhaltstoffe des Peeling zeigen, dass sich in der Probe PE-Partikel befinden müssen)

3. FPA micro-FTIR

- Durchführung des FPA micro-FTIR nach Löder et al. (2015) des PE-Partikels.
- Anschließend wurde ein "chemical imaging" einer Fläche von 170x170 µm der Bandenbreiten 1479-1426 cm⁻¹ und 2946-2830 cm⁻¹ durchgeführt.

Versuchsbeobachtungen

- Probenvorbereitung:
 - In der Peelingprobe befanden sich sowohl transparente, als auch blaue Partikel. Eine erste Trocknung eines Filters bei 100 °C ergab, dass die blauen Partikel auf der Filteroberfläche geschmolzen waren. Es lag die Vermutung nahe, dass es sich bei den blauen Partikeln um PE handelt und die transparenten Partikel Titandioxid (im Peeling enthalten).
- FTIR-Mikrospektroskopie
 - Die FTIR-Mikrospektroskopie ergab, dass das Spektrum des transparenten Partikels keinem Kunststoffspektrum aus der selbst erstellten Spektrendatenbank ähnelt. Aus der Erfahrung von Herrn Heissler (KIT IFG) liegt die Vermutung nahe, dass die transparenten Partikel Titandioxid sind. Ein Referenzspektrum liegt jedoch nicht vor.
 - Das Spektrum des blauen Partikels ähnelt dem ATR-IR-Referenzspektrum von HD-PE aus V11. Es wird daraus geschlossen, dass der blaue Partikel aus PE besteht.
- FPA micro-FTIR
 - 1. Messung eines blauen Partikels auf dem CaF₂-Träger: totale Absorption des Spektrums -> Feinstruktur geht verloren und eine Interpretation des Spektrums ist nicht möglich.

- 2. Messung kleiner blauer Partikel: Messung in Transmission gelingt.
- Imaging einer kleinen Fläche rund um den blauen Partikel in kunststoffcharakteristischen Bandenbreiten gelingt.

Schlussfolgerung

1. Blaue Partikel in Peeling-Probe bestehen aus PE, transparente Partikel vermutlich aus Titandioxid.
2. Chemical Imaging durchführbar auf CaF₂-Träger, aber nicht auf Polycarbonatfilter.
3. Zu große/dicke Partikel führen zu Totalabsorption und eine Auswertung der Spektren ist nicht mehr möglich. Es müssen demzufolge Überlegungen gemacht werden, ob die Siebgröße von 1 mm auf 500 µm gesenkt werden muss in der Methode, um zu große Partikel und eine Überlagerung des Filters zu vermeiden.
4. Die vollständige Übertragung einer Realprobe von einem Filter auf den CaF₂-Träger ist unrealistisch und wird vermutlich mit Verlusten einhergehen.
5. Die Methode nach Löder et al. (2015) konnte an einem bekannten Partikel erfolgreich durchgeführt werden. An Realproben ist diese Methode jedoch derzeit noch undenkbar, da (1.) geeignete Filter fehlen und (2.) das Datenvolumen für einen kompletten Filter enorm ist.
6. Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei >20 µm.

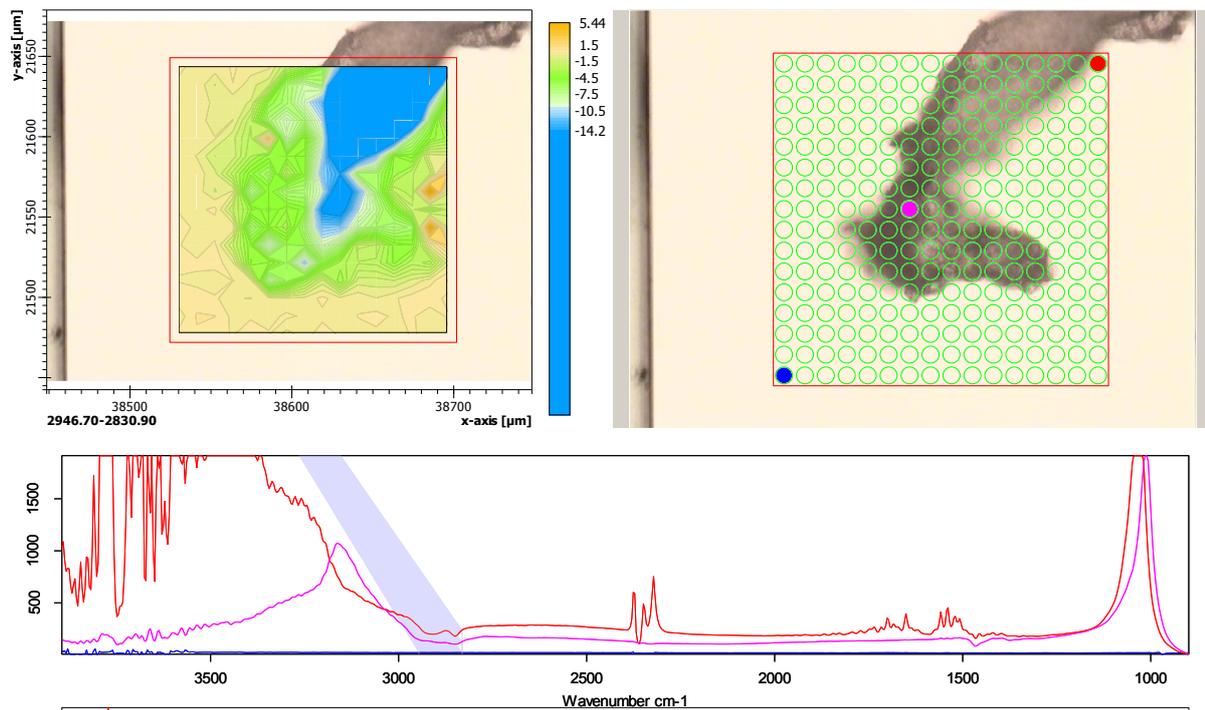


Abb. B.22.: Versuch V12 - Chemical Imaging des Wellenlängenbereichs $2946\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$ einer $170\times 170\text{ }\mu\text{m}$ Fläche nach FPA micro-FTIR nach den Parametern von Löder et al. (2015)

C. Skizzen Filterhalter für IR-Mikrospektroskopie und optische Mikroskopie

Für die Identifizierung und Quantifizierung ist ein Filterhalter von Vorteil. Er fixiert den Filter, dass er nicht verrutschen kann, die Oberfläche wird plan gehalten und es kommt zu weniger Verlust und/oder Kontamination von Mikroplastikpartikeln.

Aufbau:

Der Filterhalter besteht aus zwei Trägerplatten, welche sowohl die Ober- als auch Unterseite des Filters halten. Die Platten sollten für die IR-Mikrospektroskopie bei Messungen in Transmission aus einem IR-inaktiven Material (z.B. CaF_2) bestehen. Für die Messung in Reflexion reicht es aus, wenn nur der Träger der Oberseite aus CaF_2 besteht. Für eine optische Mikroskopie reicht es aus Glas als Material zu verwenden. Der Filter wird zwischen den zwei Trägerplatten fixiert und mithilfe eines Gehäuses befestigt.

Die Idee für diese Art von Filterhalter stammt von Stefan Heißler (KIT IFG). Die Anfertigung müsste durch eine Werkstatt erfolgen. Abbildung C.1 zeigt einen bereits existierenden Filterhalter am IFG, welcher für andere Messungen hergestellt wurde und bisher nicht die optimale Größe und Material aufweist.

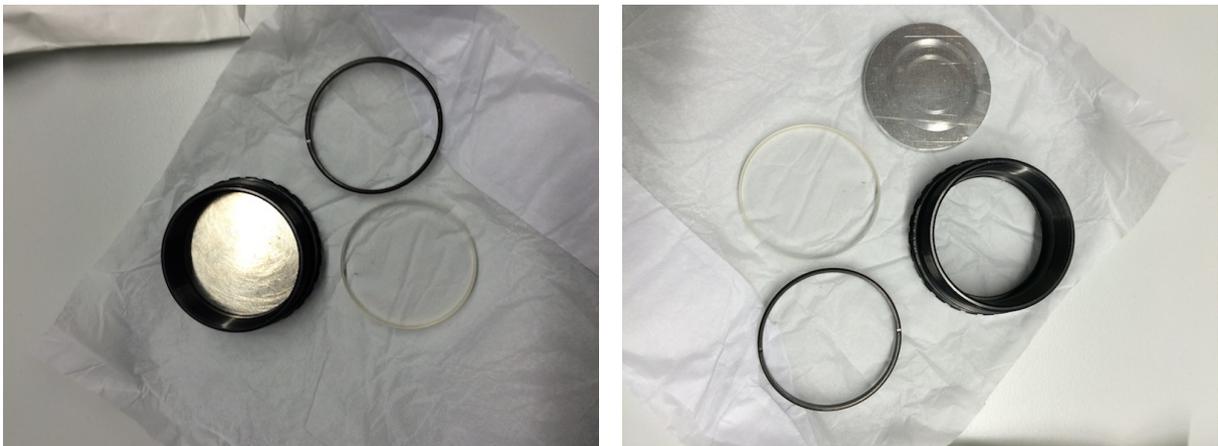


Abb. C.1.: Bereits existierender Filterhalter am KIT-IFG, welcher für die Fixierung von Filtern bei der Mikroskopie verwendet werden kann