



Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie

Masterarbeit

Status Quo und Methodenentwicklung zur  
Probenahme, -vorbereitung und Analytik  
von Mikroplastik in Kläranlagen

Lisa Christina Jansch, BSc

September 2022



**EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG**

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

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

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

Datum 21.08.2022

---

Unterschrift Verfasser/in  
Lisa Christina Jansch

## **DANKSAGUNG**

Zuerst möchte ich vor allem meinen Eltern danken, die mich immer unterstützt und aufgebaut haben. Ohne sie hätte ich das alles nicht geschafft und bessere Wegbegleiter könnte ich mir nicht wünschen. Auch der Rest meiner Familie war immer verlässlich an meiner Seite. Außerdem gebührt meinen Freunden ein Dankeschön, dass sie mich auch in schweren Zeiten zum Lachen gebracht habe. Meinem Verlobten, den ich während meines Studiums kennengelernt habe, möchte ich besonders danken. Dafür, dass er mich stets aufgebaut und zum Lachen gebracht hat, wenn ich es brauchte. All diese Menschen haben mir geholfen dieses Studium zu meistern und zu werden wer ich heute bin.

Im Bezug auf diese Arbeit und die letzten Monate möchte ich meinem Betreuer Univ. Prof. Thomas Meisel danken, der mich unterstützt und inspiriert hat. Ich konnte in dieser Zeit viel lernen und mich weiterentwickeln.

Außerdem danken möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen im Mikroplastik-Team, die mir bei den Auswertungen geholfen, und mit Diskussionen zur Seite gestanden haben. Auch sämtlichen weiteren Professoren und wissenschaftlichen Mitarbeitern der Universität möchte ich für die Hilfe bei meiner Arbeit und für die Lehre in den letzten Jahren an der Montanuniversität Leoben danken.

## **Kurzfassung**

### **Status Quo und Methodenentwicklung zur Probenahme, - vorbereitung und Analytik von Mikroplastik in Kläranlagen**

Im Zuge dieser Arbeit werden komplexe Medien der Kläranlage, nämlich der Sandfang und der flüssige sowie entwässerte Klärschlamm einer österreichischen Kläranlage mit Mischkanalsystem auf Mikroplastik untersucht. Hierfür wird zuerst eine umfassende Literaturrecherche zur derzeitigen allgemeinen und rechtlichen Situation, zu Mikroplastik in Kläranlagen, sowie zur Probenahme, Aufbereitung und Analytik durchgeführt. Es wird speziell die uneinheitliche Vorgehensweise und Darstellung der Ergebnisse als Problem vorgefunden. Bei den Klärschlammproben gibt es keine rechtlichen Vorgaben zur Probenahme, die Sandfang Beprobung erfolgt in Anlehnung an die ÖNROM S 2127. Die Proben werden, nach der Nachempfindung einiger Studien, zuerst mit dem Fentons Reagenz behandelt, um die biologisch organische Matrix zu entfernen, die Sandfangprobe wird zusätzlich einer Dichteseperation mit Kaliumkarbonat Lösung in zwei Schritten unterzogen, um die anorganische Matrix zu entfernen. Nach der Filtration der Lösungen werden die Filter analysiert. Als effektivster Filter kristallisiert sich der Whatman Anodisc Filter heraus. Zur Analyse werden das Lichtmikroskop, die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie, die Raman-Spektroskopie und die LDIR-Spektroskopie verwendet, wobei Mikroplastik nachgewiesen werden kann.

## **Abstract**

### **Status quo and method development of sampling, preparation, and analysis of microplastic in wastewater treatment plants**

In this thesis, complex samples from key utilities e.g., the sandtrap, the liquid and the dewatered sewage sludge of an Austrian wastewater treatment plant with a mixed sewer system is investigated for microplastics occurrence. An extensive literature research concerning the status and legal basis, microplastic in wastewater treatment plants, as well as sampling, preparation and measurement is conducted. A problem in this specific sampling target is especially the inconsistent measurement approach and presentation of results. While there is no legal foundation for the sampling of sewage sludge, the norm ÖNORM S 2127 is used for the sampling of the sandtrap material. Derived from the study of available research in the literature, the samples are treated with the Fenton's reagent to eliminate the biological, organic matrix. The sandtrap material is further prepared with a density separation with potassium carbonate in two steps to remove the inorganic matrix. The solutions are then filtered and measured using Whatman Anodisc filter that turned out to be the most effective substrate for spectroscopic analysis. To analyze the microplastic particles on the filters, an optical microscope, a Fourier transformation infrared spectroscopy, a Raman spectroscopy and a LDIR spectroscopy are used, and microplastic is evidenced.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
1.1 Problemstellung .....	4
1.2 Zielsetzung .....	5
<b>2 GRUNDLAGEN UND STAND DER FORSCHUNG .....</b>	<b>6</b>
2.1 Mikroplastik .....	6
2.1.1 Allgemeines .....	6
2.1.2 Rechtlicher Aspekt .....	13
2.1.3 Mikroplastik in der Umwelt .....	18
2.2 Kläranlagen .....	20
2.3 Probenahme in Kläranlagen .....	24
2.4 Mikroplastik in Kläranlagen .....	29
2.4.1 Stand der Technik .....	29
2.4.2 Abtrennung der biologisch organischen Matrix .....	30
2.4.3 Abtrennung der anorganischen Matrix .....	35
2.4.4 Messverfahren für Mikroplastik .....	37
2.4.5 Mikroplastikmengen in Kläranlagen .....	41
<b>3 METHODIK .....</b>	<b>46</b>
3.1 Vorbereitende Versuche .....	46
3.1.1 Dichteseparation und Filtration .....	46
3.1.2 Korngrößenverteilung .....	50
3.2 Ausgewählte Kläranlage .....	54
3.3 Probenahme Kläranlage Knittelfeld .....	55
3.4 Probenhandling .....	57
3.5 Probenvorbereitung .....	57
3.5.1 Biologisch Organische Matrix .....	58
3.5.2 Anorganische Matrix .....	60
3.5.3 Versuchsreihe .....	61
3.6 Messung der Proben .....	61
<b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>63</b>
4.1 Darstellung des schlussendlichen Probenvorbereitungsprozesses .....	63
4.2 Untersuchung der Proben mit dem Mikroskop .....	64

4.3	Gewichtsreduktion durch die Abtrennung der biologisch organischen Matrix .....	70
4.4	Untersuchung der Proben mit dem FTIR auf Mikroplastikpartikel .....	71
4.5	Untersuchung der Proben mit dem Raman-Spektroskopie auf Mikroplastikpartikel .....	77
4.6	Ergebnisse der Messungen mit dem LDIR .....	80
4.7	Allgemeine Beobachtungen .....	83
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>89</b>
6.1	Literaturverzeichnis .....	89
6.2	Abkürzungsverzeichnis .....	95
6.3	Tabellen .....	97
6.4	Abbildungen .....	97
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>101</b>

# 1 Einleitung

Kunststoffe sind aus der heutigen Lebensweise nicht mehr wegzudenken. Im Jahr 2017 wurden nur in Deutschland über 14 Millionen Tonnen Kunststoffe produziert, weltweit sind es 301 Millionen Tonnen jährlich. Die am häufigsten verwendeten Kunststoff sind Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen niedrige Dichte (LDPE), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), Polyurethan (PU) und weitere Kunststoffe wie Polycarbonat (PC), Polyamide (PA) sowie andere Thermoplaste. Die verschiedenen Kunststoffarten werden für die unterschiedlichsten Produkte eingesetzt und charakterisieren sich vor allem durch ihre verschiedene Nutzungsdauer. Die am häufigsten eingesetzten Kunststoffarten sind theoretisch wiederverwertbar. Vor allem sehr kurzlebige Produkte wie Strohhalme, Einkaufsackerl, Flaschen, Becher, Wattestäbchen, Besteck und „To-go Produkte“ werden meist falsch entsorgt und stellen somit ein Problem für die Umwelt dar. Im EU-Durchschnitt werden pro Jahr ca. 32 kg Verpackungsabfälle pro Kopf entsorgt, Österreich liegt hier mit 34 kg pro Kopf über dem Durchschnitt (Fuhr et al. 2019; PlascticsEurope 2021).

Diesem Problem wird versucht durch gesetzliche Regelwerke wie der Verpackungsverordnung oder der Single-Use-Plastik Richtlinie entgegenzuwirken. Bei der Single-Use-Plastik Richtlinie, kurz SUP, wurde ab dem Jahr 2021 eine Marktbeschränkung für Produkte wie Wattestäbchen, Einwegplastik-Besteck, Trinkhalme, Plastikteller und andere eingeführt. Zusätzlich besteht eine Kennzeichnungspflicht für bestimmte Produkte wie Feuchttücher und Damenhygieneprodukte. Ab 2025 müssen auch Sammelquoten und Quoten für die Verwendung von Recyclingmaterialien in PET Flaschen und anderen Getränkeverpackungen erfüllt werden. (Europäisches Parlament und Rat 05.Juni/2019)

In Europa kommt es also derzeit zu Bestrebungen in Form von Gesetzen und Sammelquoten zu Kunststoffprodukten, welche der weiteren Gefährdung von Menschen und Umwelt entgegenwirken sollen. Hier kann Großteils von einer stofflichen oder thermischen Verwertung gesprochen werden. Weltweit gesehen wird aber noch ein erheblicher Anteil des anfallenden Abfalls deponiert oder unsachgemäß entsorgt. Dadurch gelangen Kunststoffprodukte in Flüsse, Meere oder den Boden und somit schlussendlich wieder zum Menschen. (Primpke et al. 2017) Durch Fragmentierungen und Zersetzungen größerer Kunststoffteile kann es zur Bildung von Mikroplastik, genauer sekundärem Mikroplastik kommen. Mikroplastik kann aber auch durch das Auswaschen von Fasern aus Kleidung oder vom Reifenabrieb im Straßenverkehr entstehen. Von Mikroplastik spricht man, wenn es sich um Partikel kleiner 5 mm handelt, wobei hier zwischen „großen“ Partikeln im Bereich von 1-5 mm und von „kleinem“ Mikroplastik < 1 mm gesprochen werden kann. (Essel et al. 2015) Der Begriff Mikroplastik ist aber nicht weltweit einheitlich definiert. Die ISO-Arbeitsgruppe „Plastics in the environment“ schlägt den Größenbereich von 1 bis 1000 Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ) vor. Einer anderen Empfehlung zu Folge sollten auch die Punkte fest, wasserunlöslich und synthetisch oder halbsynthetisch in die Definition mit aufgenommen werden (Liebmann und Sexlinger 2020).



Im Gegensatz zum sekundären Mikroplastik gibt es auch primäres Mikroplastik, welches vor allem in Kosmetik- und Hygieneprodukten und Reinigungsmitteln gezielt eingesetzt wird (Essel et al. 2015).

Mikroplastik gelangt somit entweder in sekundärer oder primärer Form in den Wasserkreislauf, wird über die Luft mitgetragen oder in den Boden eingebracht. Die Eintragung in den Boden wurde oft nicht beschrieben. Dieser wird aber durch das Düngen mit Klärschlämmen und durch den äolischen Transport in der Luft belastet und gelangt so in Nahrungsmittel und Lebewesen und schlussendlich zurück zum Menschen (Fuhr et al. 2019).

Die Methodik wie dieses Mikroplastik in Gewässer-, Boden-, oder Schlammproben nachgewiesen und analysiert werden kann, ist noch nicht vereinheitlicht oder definiert worden. Vor allem im aquatischen Bereich gibt es noch wenige Studien über Eintragsquellen, Transportverhalten und Verteilung von Mikroplastik. Teilweise werden bei Studien hohe Schwankungen bei den Ergebnissen beobachtet, abhängig von der Probenahme, der Probenvorbereitung und Mikroplastikmessung. Außerdem werden die Ergebnisse in unterschiedlichen Einheiten angegeben, z.B. Partikelanzahl pro Volums- oder Masseneinheit bzw. als Masse Mikroplastik pro Volums- oder Masseneinheit. Diese sind nicht direkt vergleichbar es sei denn die Größenverteilung und die durchschnittliche Dichte ist bekannt. Im Bereich der Kläranlagen kann die Mikroplastikkonzentration noch durch andere Faktoren wie dem Kanalsystem oder dem Einzugsgebiet beeinflusst werden. (Liebmann und Sexlinger 2020)

## 1.1 Problemstellung

Wie bereits beschrieben gibt es kein einheitliches Vorgehen bei der Untersuchung von Proben aus Kläranlagen bezogen auf Mikroplastik. Die Methoden unterscheiden sich von Säure- oder Basenaufschluss der Probe, um den biologischen, organischen Anteil, nicht jedoch die Mikroplastikpartikel, zu eliminieren bis hin zu enzymatischen Reagenzien, welche schonender sein sollen. Ein Problem stellt hier die Tatsache dar, dass Kunststoffe durch den Aufschluss mit Säuren und Basen angegriffen werden können und somit das Ergebnis verfälscht wird. Reifenabriebpartikel sind ein weiterer Punkt, welcher in der Probenvorbereitung mit Chemikalien nicht berücksichtigt wird. Es ist nicht bekannt, ob die zum größten Teil aus Gummi bestehenden Partikel durch die Verwendung von Säuren und Basen eliminiert werden. Reifenabrieb wird derzeit in den wenigsten Publikation zum Thema Mikroplastik in Kläranlage beschrieben. Weitere Unterschiede in der Aufbereitung ergeben sich beim Aspekt der Dichteseperation, um den anorganischen Teil von Kläranlagenproben, wie zum Beispiel Silikate in Form von Sanden und Ton, zu entfernen. Auch hier wird auf verschiedene Chemikalien gesetzt, welche sich aber in ihren Eigenschaften wie Kosten und Umweltauswirkungen unterscheiden. Zusätzlich werden häufig Klärschlammproben analysiert, nachdem bereits Flockungsmittel aus Polymeren hinzugegeben wurden, auch dieser Unterschied wird nicht miteinbezogen. Dadurch ist es nicht möglich die Ausgangskonzentration im Klärschlamm zu messen, welches durch Umwelteinflüsse und letztendlich vom Menschen ins Abwasser eingebracht wird.

## 1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es ein Konzept über die Probenahme, Probenvor- und -aufbereitung und die Analyse von Proben aus gewählten Kläranlagen in Österreich zu erstellen und mögliche Fehlerquellen und -einträge zu beschreiben. Die derzeit vorliegende Literatur soll betrachtet werden, um so die am besten geeignete Methode zur Vorbereitung der Probe zu eruieren und anschließend selbst zu erproben. Es soll festgestellt werden, ob und welche Aspekte in der Literatur wenig bis nicht beschrieben sind und so eine Durchführung schwierig ist. Hierfür soll vor allem ein Fokus auf die Proben aus dem Sandfang sowie den flüssigen und entwässerten Klärschlamm gelegt werden, da diese Proben eine wesentlich kompliziertere Matrix darstellen als der Ablauf der Kläranlage.

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

In den folgenden theoretischen Kapiteln wird der derzeitige Wissensstand zum Thema Mikroplastik dargestellt und wie es in die Umwelt und somit wieder zum Menschen gelangt. Ein wesentlicher Aspekt ist hier der Eintrag in die aquatische Umwelt und somit auch das Thema Kläranlage. Der allgemeine Prozess der Kläranlage und die Probennahme soll erklärt werden, ebenso der derzeitige Stand der Technik aus verschiedenen Literaturquellen über die Probenvorbereitung sowie die Analytik.

### 2.1 Mikroplastik

Wie bereits beschrieben gibt es keine genaue und einheitliche Definition für Mikroplastik. Wie Mikroplastik entsteht und in welchen Mengen es wo anfällt, wird in den folgenden Unterkapiteln ausgeführt.

#### 2.1.1 Allgemeines

Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen niedrige Dichte (LDPE), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), Polyurethan (PU) und andere Kunststoffe wie Polycarbonat (PC), Polyamide (PA) und weitere Thermoplaste sind die gängigsten verwendeten Kunststoffe. Der Prozentanteil am Gesamtkunststoffeinsatz im Jahr 2015 der einzelnen Industriesektoren ist in Abbildung 1 dargestellt (Fuhr et al. 2019).

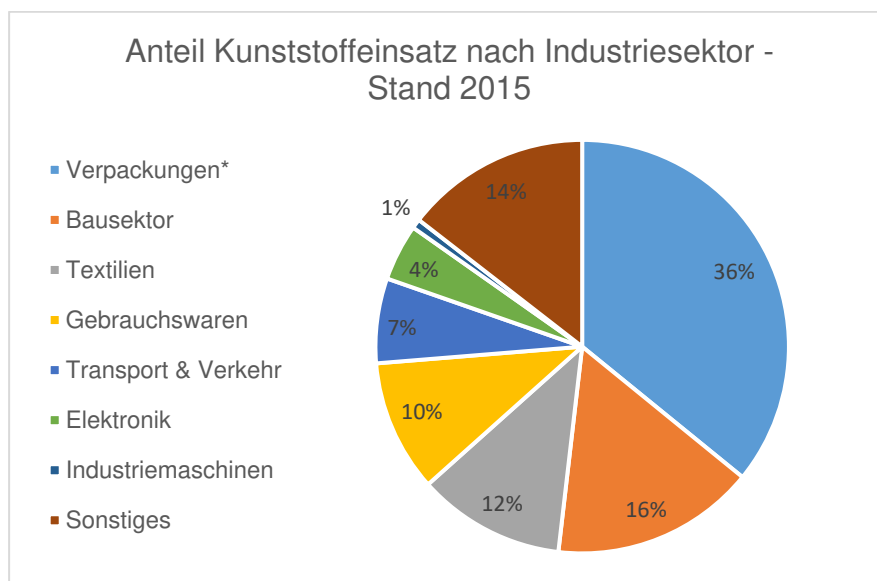


Abbildung 1: prozentueller Kunststoffeinsatz nach Industriesektoren - Stand 2015; \* nur einmal verwendet (Fuhr et al. 2019)

Aus dem Bericht der PlasticsEurope (2021) geht hervor, dass im Jahr 2020 ungefähr 301 Millionen Tonnen Kunststoffe global produziert wurden. In dieser Zahl sind die Menge an recycelten Kunststoff und auch die Menge an PET, PA und Polyacrylfasern nicht miteinbezogen. In Europa beläuft sich die Produktionsmenge auf 55 Millionen Tonnen. Weltweit gesehen produziert China am meisten Kunststoffe. Im Jahr 2020 wurden

29,5 Millionen Tonnen „post-consumer waste“, also Kunststoffprodukte, die von Konsument:innen nach ihrer Nutzung entsorgt wurden in der EU gesammelt. 34,6 % der Kunststoffabfälle wurden recycelt (davon 0,2 % chemisch recycelt), 42 % elektrisch/thermisch genutzt und ca. 23,4 % deponiert. Wichtig ist hier die Betrachtung der unterschiedlichen Nutzungsdauer der Kunststoffprodukte, die je nach Art sehr schwanken kann und somit den Anfall an Abfall beeinflusst (PlascticsEurope 2021).

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die unterschiedlichen Kunststoffe mit ihrer Dichte in  $\text{g/cm}^3$  und ihrem Verwendungszweck aufgelistet (Lusher et al. 2018).

Tabelle 1: International gängige Kunststoffarten mit ihrer Dichte in  $\text{g/cm}^3$  und ihrem Verwendungszweck (Lusher et al. 2018)

Kunststoffart	Abkürzung	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	Verwendungszweck
Polypropylen	PP	0,82 – 0,90	Verpackungen, To-go Essensverpackungen, Textilien, Frischhalteboxen
Polyethylen (low density)	LDPE	0,92 – 0,93	Plastiksäcke, Plastikflaschen, Verpackungen, „Microbeads“
Polyethylen (high density)	HDPE	0,94 – 0,97	
Polystyrol	PS	1,05 – 1,06	Verpackungen, To-go Essensverpackungen
Polyethylenterephthalat	PET	1,31 – 1,43	Plastikflaschen, Plastikcontainer, synthetische Fasern
Polyamide	PA-66	1,13 – 1,15	Synthetische Fasern
Polycarbonat	PC	1,20 – 1,22	Plastikflaschen, synthetisches Glas
Poly(methyl)methacrylat	PMMA	1,16 – 1,20	Synthetisches Glas

Generell brauchen Kunststoffe für die Zersetzung durch physikalische, chemische und biologische Prozesse mehrere Jahrhunderte, weshalb größere und kleinere Kunststoffteile sowie Mikroplastik lange in der Umwelt bestehen bleiben. Mikroplastik, welches durch Zersetzung oder durch Auswaschung ins Meer gelangt, ist ubiquitär und bioverfügbar. Mikroplastik wird von den Organismen aufgenommen und kann somit, ebenso wie größere Kunststoffteile, zu einer Beeinträchtigung dieser führen. Synthetische Chemiefasern, welche durch Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsverfahren aus Erdöl hergestellt werden, sind ein großer Bestandteil in Haus- und Heimtextilien und in Bekleidungen und technischen Textilien. Hier handelt es sich meistens um die Kunststoffarten Polyester, Polyactid, Polypropylen, Polyethylen und Elastan (Essel et al. 2015). Textilien machen dadurch ca. 15 % der weltweiten jährlichen Kunststoffproduktion aus (Fuhr et al. 2019). In Browne et al. (2011) wurden Versuche über den Austrag von Fasern aus Textilien in

Waschmaschinen durchgeführt. Dafür wurden Betttücher, Fleece-Jacken und Hemden bei 40 °C bei ca. 600 Umdrehungen pro Minute gewaschen und dann die freigewordenen Fasern gezählt. Es wurden bei Betttüchern durchschnittlich ca. 130, bei Hemden 150 und bei Fleece-Jacken ca. 260 Fasern pro Liter Abwasser frei, bei einer Fleece-Jacke wurden sogar 1900 Fasern freigesetzt. Browne et al. (2011) geht hier außerdem von der Annahme aus, dass es bei der Anzahl an Fasern pro Litern Abwasser zu jahreszeitlichen Schwankung kommt, da der Mensch die Waschmaschine im Winter häufiger nutzt als im Sommer aufgrund der wesentlich dickeren Kleidung (Browne et al. 2011). Ungefähr 94 % der produzierten Chemiefasern werden in Asien, vor allem in China hergestellt, und davon werden ca. 50 % für die Kleidungsindustrie verwendet. Als Alternative zu synthetischen Chemiefasern gibt es auch Polymere aus Zellulose, welche aus Holz gewonnen werden. Ein Problem stellt hier die Entsorgung von Kleidung dar, da es meist keine geordnete Sammlung und gibt und diese häufig falsch entsorgt werden und im Meer landen. Außerdem ist der Recyclingprozess von Fasern schwierig, da die Fasern nicht gemischt vorliegen sollten und die Qualität bei der Wiederverwendung kontinuierlich schlechter wird (Fuhr et al. 2019).

Zusätzlich zu sekundärem Mikroplastik aus Zersetzungsprozessen und aus der Freisetzung von Fasern kann es auch zur Entstehung von sekundärem Mikroplastik beim Verlust von Pellets kommen. Bei den Verfahren des Spritzgießens und das Extrudieren, welche zur Herstellung und Weiterverarbeitung von Kunststoffen durch Pellets eingesetzt werden, kommt es zur Entstehung von Abfällen, oder Pellets gehen verloren. Dieser Verlust geschieht bei der Herstellung, der Verarbeitung, dem Transport und dem Recycling (Essel et al. 2015).

Eine weitere Eintragungsquelle für sekundäres Mikroplastik ist der Abrieb von Reifen durch den Straßenverkehr. Hierbei handelt es sich um Synthetikgummi, ein synthetisches Polymer, bei dem die Polymerketten durch Schwefelbrücken vernetzt sind (Essel et al. 2015). Neben dem Gummi gelangen auch Schwermetalloxide wie Zink, Cadmium, Blei, Chrom, Nickel und Kupfer, aber auch Salze und organische Verbindungen wie PAKs durch den Reifenabrieb in die Umwelt. Die Reifenabriebe bilden mit den Straßenabrieben Verbindungen zu einem ca. 50/50-prozentigen Anteil aus (BMVI 2021). Die Zusammensetzung eines Reifens kann stark variieren, ungefähr kann man aber sagen, dass er zu 40-60 % aus Gummi (synthetischem, meist Styrol-Butadien-Kautschuk und natürlichem Gummi), zu 20-35 % aus Füllmaterialien wie Ruß und Silikaten und zu 12-15 % aus Ölen besteht (Knight et al. 2020).

Es wird teilweise davon ausgegangen, dass der Reifenabrieb ca. 60 % der Mikroplastikemissionen ausmacht und ungefähr 1,5 kg Reifenabrieb pro Jahr pro Person produziert werden (BMVI 2021). Im globalem Durchschnitt sind dies ca. 0,81 kg pro Kopf und Jahr (Gehrke 2018). Eine allgemeine Ausbreitung von Reifenabrieb über den Straßenverkehr ist im Gegensatz zu Emissionsfaktoren und Vorhersagemodell in die Atmosphäre wenig erforscht. Allgemein betrachtet kann von einer Reifenabriebsrate von 53 bis 200 mg/km für PKWs und bis zu 1500 mg/km für LKWs ausgegangen werden. Diese Rate hängt jedoch von der Fahrweise, der Straßenart und anderen Faktoren ab. Der Reifenabrieb wird durch das Regenwasser ins Kanalsystem oder direkt in Gewässer geleitet. Je nach Art des Kanalsystems

(siehe Kapitel 2.2) erfolgt eine Reinigung des Abwassers oder es wird auch direkt in offene Gewässer geleitet (BMVI 2021).

Über das „TyreWearMapping“ Programm vom BMVI (2021) können geographische Daten, Verkehrsdaten, Straßentypen und Fahrsituationen genutzt werden, um die Ausbreitung, den Verbleib und die räumliche Verteilung von Reifenabrieb in der Atmosphäre, in der aquatischen Umwelt und entlang der Straße zu modellieren.

Neben dem sekundären Mikroplastik spielt das primäre Mikroplastik eine große Rolle, vor allem in der aquatischen Umwelt (Essel et al. 2015). In der Studien von Essel et al. (2015) wurden 400 Unternehmen der Kosmetik- und Waschmittelindustrie im Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW) auf den Einsatz von Mikroplastik in ihren Produkten untersucht. Hierfür wurden die hergestellten Mengen an kosmetischen Produkten in Deutschland im Jahr 2002 ermittelt und durch verschiedene Annahmen auf die Einsatzmenge von Mikroplastik aus Kunststoff je Produktgruppe (zum Beispiel „Duschgel und Flüssigseife“) und den Pro-Kopf-Verbrauch an Mikroplastik aus Kunststoff (Polyethylen) je Produktgruppe umgerechnet. So ergeben sich schätzungsweise 6,2 Gramm pro Kopf und Jahr an Polyethylen, welche in Produkten in Europa zum Einsatz kommen. Dass es sich hierbei nur um Polyethylen handelt, ist nicht bewiesen, allerdings wird dies am häufigsten in der Kosmetikindustrie eingesetzt (Essel et al. 2015). Neben Polyethylen werden auch Polyacrylate eingesetzt, welche nach den Einschätzungen von Bertling et al. (2018b) zu etwas 2,5 bis 6,3 % in Kosmetikprodukten vorkommen. Die Spannbreiten in den Prozentangaben variieren jedoch von Studie zu Studie, und so kann gemäß einer Übersichtsstudie von 0,2 bis 10,5 % an eingesetzten Polymeren ausgegangen werden. Vermehrt werden sogenannte „Microbeads“ eingesetzt, welche in „Scrub-off Kosmetikprodukten“ mit den kleinen 5 mm Mikroplastikpartikeln einen Peeling Effekt erzeugen sollen. Ungefähr 3-8 g pro Kopf und Jahr an „Microbeads“ gelangen so ins Abwasser. Dies ergibt sich aus verschiedenen europäischen Hochrechnungen und bezieht sich nur auf Polyethylen und Mikroplastik in Form von „Microbeads“. Nach den Hochrechnungen von Bertling et al. (2018b) sind es bis zu 19 g pro Kopf und Jahr, wenn andere Kunststoffarten und Mikroplastik als Trübungsmittel miteinbezogen werden. Dies würde für Deutschland einen Verbrauch von 1608 Tonnen pro Jahr entsprechen. Einem europäischen Bericht zu folge, wurde zu einer freiwilligen Selbstverpflichtung der Hersteller aufgerufen, bei der auf „Microbeads“ aus Polyethylen verzichtet werden soll. Durch diese Selbstverpflichtung würde sich der Anteil auf ca. 11 g pro Kopf und Jahr reduzieren. Dies würde die Menge auf 922 Tonnen pro Jahr „verringern“ (Bertling et al. 2018b). Für Österreich würde dies bei 8,92 Millionen Einwohnern (Stand 2020) ca. 98,1 Tonnen pro Jahr bei einer Selbstverpflichtung und 169,4 Tonnen pro Jahr ohne Selbstverpflichtung bedeuten. Eine Unterscheidung in der Kunststoffart ergibt sich zwischen den Kosmetikprodukten und den Wasch-, Putz-, und Reinigungsprodukten. Laut Bertling et al. (2018b) handelt es sich neben Polyethylen auch um Polycarboxylate, Cellulosederivate, Styrol-Acrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, nicht-ionische Terephthalatpolymere, Polysilicanpolymere und höhermolekulare Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere, welche in Wasch-, Putz-, und Reinigungsprodukten eingesetzt werden. Diese Polymere liegen aber

meist gelöst oder als nanoskalige Dispersion und nicht in Form von polymeren Partikeln vor, weshalb der Anteil an Mikroplastik hier als gering angesehen werden kann. Gegenwärtig geht man von einer freigesetzten Menge von 55 Tonnen (im Vergleich zu 922 Tonnen pro Jahr in Deutschland) aus (Bertling et al. 2018b). Umgerechnet auf Österreich entspricht dies ca. 5,8 Tonnen Polymere aus Wasch-, Putz-, und Reinigungsprodukten.

Generell kann man gemäß Fuhr et al. (2019) außerdem anmerken, dass Frauen häufiger von primären Mikroplastik betroffen sind als Männer. Ein Grund hierfür könnte sein, dass Frauen aus westlichen Industrieländern bis zu 15 verschiedene Kosmetikprodukte pro Tag und außerdem auch öfters Reinigungsmittel verwenden. Zusätzlich spielen Hygieneprodukte eine Rolle, da Tampons aus bis zu 6 % und Binden aus bis zu 90 % Kunststoffen bestehen (Fuhr et al. 2019).

Neben Kosmetik-, Reinigungs- und Hygieneprodukten wird primäres Mikroplastik auch in Strahlmitteln zum Entgraten von Oberflächen eingesetzt. Hierbei wird auf Polyamid, Polycarbonat und auf ein Duroplast gesetzt. Damit sollen zum Beispiel Spritzguss- und Extruder-Schnecken gereinigt, Kunststoff- und Leichtstoffteile entgratet und bei anderen Teilen wie Bestandteile von Flugzeugen der Lack entfernt werden. Sollte diese Form der Anwendung auch bei Schiffen in Werften verwendet werden, stellt es einen direkten Eintrag von Mikroplastik in die aquatische Umwelt dar, untersucht ist jener Aspekt aber nicht. Mikroplastik wird auch als Vektor für Arzneimittelwirkstoffe in der Medizin oder in Kunststoffwachsen eingesetzt (Essel et al. 2015).

In der nachkommenden Darstellung Abbildung 2 werden die unterschiedlichen Eintragsquellen von primären Mikroplastik gegenüberstellt, hier wird jedoch Reifenabrieb und freigesetzte Fasern als primäres Mikroplastik Typ B klassifiziert, und nur Zersetzungsprodukte aus Makroplastik als sekundäres Mikroplastik gewertet. Diese Einteilung erfolge laut Bertling et al. (2018a). Sie weicht zwar von der ursprünglich betrachteten Einteilung von Mikroplastik ab, zeigt aber gut die abweichenden Mengen bei den Eintragungsquellen. Die hier dargestellten Fraktion sind nicht alle der in Bertling et al. (2018a) betrachteten Eintragungsquellen. Jene die unter 1,0 % an der gesamten Mikroplastikmenge beitragen, wurden, um die Abbildung übersichtlicher zu machen, nicht berücksichtigt. Beim Reifenabrieb und der Freisetzung bei der Abfallentsorgung kann noch in Einzelquellen unterschieden werden. In Summe handelt es sich um 2880,63 Gramm pro Kopf und Jahr (~2,9 kg pro Kopf und Jahr).

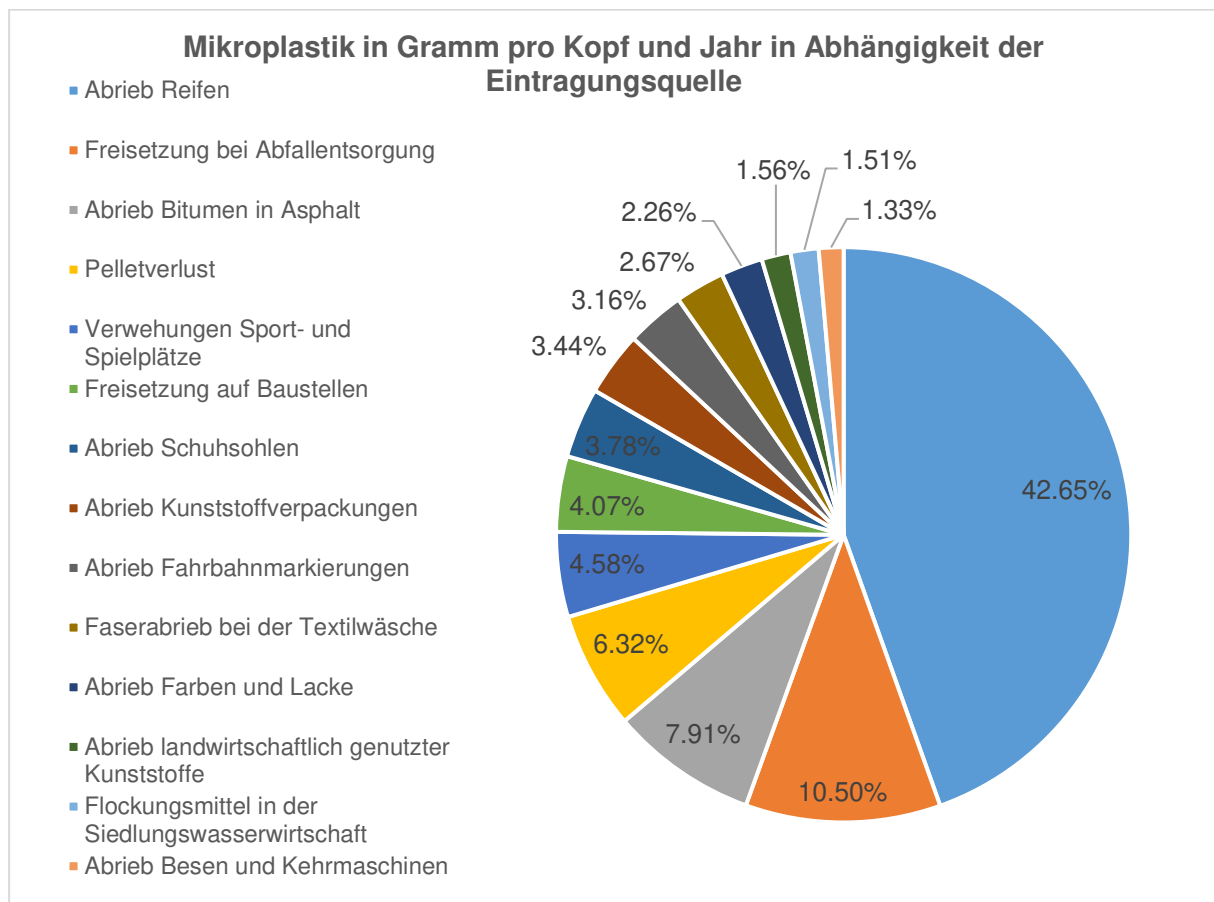


Abbildung 2: Mikroplastik in Gramm pro Kopf und Jahr in Abhängigkeit der Eintragsquelle (Bertling et al. 2018a)

Bei den Eintragsquellen „Abrieb Reifen“ und „Freisetzung bei Abfallentsorgung“, die massenanteilmäßig die größten Eintragsquellen sind, kann noch in Untergruppen unterschieden werden. So ist in Abbildung 3 erkennbar, dass der Reifenabrieb durch PKWs den größten Teil ausmacht.



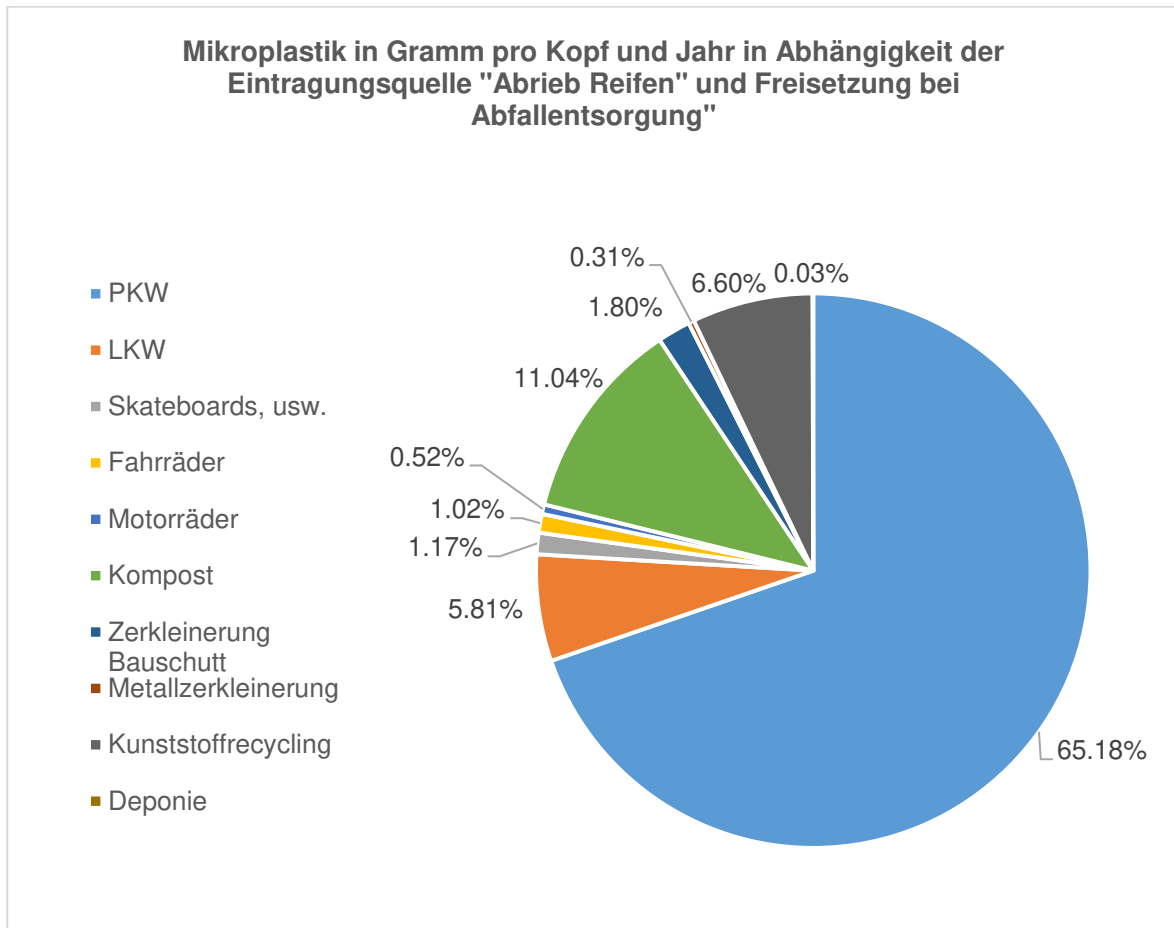


Abbildung 3: Mikroplastik in Gramm pro Kopf und Jahr in Abhängigkeit der Eintragsquellen „Abrieb Reifen“ und „Freisetzung bei Abfallentsorgung“ (Bertling et al. 2018a)

Seitens der Industrie wird vermehrt auf „Bio-Kunststoffe“ gesetzt, welche sich schneller oder vollständig abbauen lassen sollen im Vergleich zu Kunststoffen auf Rohölbasis (Fuhr et al. 2019). Der Marktanteil an Biokunststoff wurde für das Jahr 2023 auf 2,62 Millionen Tonnen weltweit geschätzt und liegt nur etwas über einem Prozent bezogen auf den gesamten globalen Kunststoffmarkt. Generell kann bei „Biokunststoff“ zwischen vier verschiedenen Arten unterschieden werden:

- Kunststoffe, die biobasiert und biologisch abbaubar sind
- Kunststoffe, die fossil basiert und biologisch abbaubar sind
- Kunststoffe, die biobasiert und nicht biologisch abbaubar sind
- und Kunststoffe, die fossil basiert und nicht biologisch abbaubar sind,

Es lässt sich also erkennen, dass der Begriff „Biokunststoff“ nicht sofort bedeutet, dass der Kunststoff durch mikrobiologische Prozesse in Kohlendioxid und Wasser umgewandelt wird. Ein weiterer Begriff ist hier die Kompostierbarkeit. Oftmals wird auf die Industrienorm EN 13432 verwiesen, die eine Kompostierung der Kunststoffe unter bestimmten Bedingungen gewährleistet (Hees 2021). Darin wird beschrieben, dass 90 % der Kunststoffe nach 12 Wochen bei 60 °C in einer Kompostieranlage abgebaut werden sollen. Diese Bedingungen

sind aber nicht realitätskonform und somit werden alle Kunststoffe in Kompostieranalysen aussortiert. Außerdem werden Biokunststoffe oftmals falsch entsorgt und beeinflussen somit entweder die Recyclingfähigkeit von konventionellem Kunststoff, oder werden einer thermischen Verwertung zugeführt. „Biokunststoff“ stellt also aus derzeitiger Sicht keine technische und wirtschaftliche Alternative zu konventionellem Kunststoff dar und ist somit kein Minimierungsfaktor für Mikroplastik (Fuhr et al. 2019; Beier 2009).

### 2.1.2 Rechtlicher Aspekt

Rechtliche Aspekte für die direkte Einschränkung von Mikroplastik gibt es in Österreich und der europäischen Union noch wenige. Es wurde auf die „SUP – Richtlinie“ eingegangen, die für die Reduktion und Kennzeichnungspflicht von Kunststoffen und Quoten für die Sammlung von Kunststoffabfällen und die Wiederverwendung von Kunststoffrecyclat eingesetzt wird. In dieser wird nur bemerkt, dass das Thema „Mikroplastik“ aufgearbeitet und reguliert werden muss (Europäische Kommission 2020). In der Verpackungsverordnung geht es unter anderem um die Wiederverwendung und Vermeidung von Verpackungsabfällen, (BLFUW 2014) in der Abfallrahmenrichtlinie werden die allgemeinen abfallwirtschaftlichen Bedingungen in der EU, wie die Kennzeichnung, gefahrenrelevante Eigenschaften und Herstellerverantwortung geregelt (Europäisches Parlament und Rat 2008a). Außerdem wurde die Verordnung für die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (kurz „REACH“) und die Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (kurz „CLP“) betrachtet (Europäisches Parlament und Rat 2008b, 2006). In der Abfallrahmenrichtlinie, der REACH- und der CLP Verordnung ist nichts über das Thema Mikroplastik zu finden. Gleiches gilt für die Verordnung über Detergenzien und kosmetische Mittel (Europäisches Parlament und Rat 2004, 2009).

Im „Green Deal“ der europäischen Union wird festgesetzt, dass es in der „Kunststoffstrategie“ einen Zusatz zu Mikroplastik geben soll. Außerdem soll ein Augenmerk auf die Freisetzung von Mikroplastik und Chemikalien in Gewässer gelegt werden (Europäische Kommission 2019). Im Aktionsplan der Europäische Kommission (2020) gibt es bereits Pläne über die Regulierung und Messung von Mikroplastik, welche im Aktionsplan des Bundesministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie derzeit ausgearbeitet werden. Die grundsätzlichen Zielsetzungen des Aktionsplans sind gemäß Pixner (2022):

- *„Eindämmung der Mikroplastikverschmutzungen unter Nutzung von Synergien und im Einklang mit relevanten Aktivitäten auf europäischer und globaler Ebene.*
- *Schließung von Wissenslücken über Mikroplastikbelastungen und deren Wirkung auf Mensch und Umwelt unter Nutzung von Synergien und im Einklang mit relevanten Aktivitäten auf europäischer und globaler Ebene. Dazu zählen auch Arbeiten an der Entwicklung harmonisierter Messmethoden, um Daten vergleichbar zu machen.*
- *Stärkung des Bewusstseins über das Problemfeld „Mikroplastik“ in Österreich*

- *Stärkung der Vernetzung der mit Mikroplastik befassten Akteure auf nationaler Ebene und Stärkung des Austausches mit Akteuren auf europäischer und globaler Ebene.“*

Generell soll auch die Entwicklung von biobasierten und biologisch abbaubaren Kunststoffen gefördert werden. Es wurden sogenannte „Aktionsfelder“ definiert. Zu diesen zählen freiwillige Maßnahmen, die Bewusstseinsbildung bei Konsument:innen und in Schulen, die Umsetzung und Weiterentwicklung von Regulierungen, eine stärkere Datenlage sowie Forschung und Innovation und der österreichische Beitrag zur globalen nachhaltigen Entwicklung. Es wird außerdem auf den Gegenstand der uneinheitlichen Mess- und Untersuchungsmethoden von Mikroplastik in Klärschlamm eingegangen. Hierfür wird vorgesehen, dass die Ausbringung von Klärschlamm unterbunden und Phosphor herausgeholt wird, da Phosphor ein wichtiger Rohstoff ist. Im Jahr 2023 soll ein Zwischenbericht und 2026 der finale Umsetzungsbericht zum Aktionsplan erscheinen (Pixner 2022).

2020 wurde ein Bericht über das Verbot von primären Mikroplastik in Produkten durch die europäische Chemikalienagentur (ECHA) im Auftrag der europäischen Kommission ausgearbeitet. Dies soll für Kosmetikprodukte, Farben, Medizinprodukte, Wasch- und Reinigungsmittel und andere Produkte gelten (Liebmann et al. 2020). In diesem Bericht wird davon ausgegangen, dass durch dieses Verbot ca. 500000 Tonnen an Mikroplastik in den nächsten 20 Jahren eingespart werden könnte. Es wird davon ausgegangen, dass ohne diese Regulierung ca. 928000 Tonnen in die Umwelt gelangen würden. Die europäische Kommission diskutiert diesen Vorschlag noch.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Rechtstexte zusammengefasst, die hier für Mikroplastik betrachtet wurden.

Tabelle 2: Rechtliche Betrachtung zum Thema „Mikroplastik“ in ausgewählten Rechtstexten

Richtlinie (EU) 2019/904 des europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 über die Verringerung der Auswirkungen bestimmter Kunststoffprodukte auf die Umwelt (Europäisches Parlament und Rat 05.Juni/2019)	<i>„Mikroplastik fällt nicht direkt in den Geltungsbereich dieser Richtlinie, trägt aber auch zur Meeresvermüllung bei, die Union sollte daher ein umfassendes Konzept für dieses Problem erstellen. Die Union sollten allen Herstellern nahelegen, Mikroplastik in ihren Formulierungen strikt zu begrenzen“</i>
	<i>„Durch größere Kunststoffteile und daraus resultierenden Fragmenten oder Mikroplastik kann es zu erheblicher Bodenverschmutzung und -kontamination kommen, und diese Kunststoffe können in die Meeresumwelt gelangen“</i>
	<i>„Die mit dieser Richtlinie eingeführten Beschränkungen des Inverkehrbringens sollten auch für Artikel aus oxo-abbaubarem Kunststoff gelten, da diese Art von Kunststoff sich nicht hinreichend biologisch abbaut und so zur Verschmutzung der Umwelt durch Mikroplastik beiträgt, nicht kompostierbar ist, sich negativ auf das Recycling von herkömmlichen Kunststoffen auswirkt und nicht zu einem nachgewiesenen Umweltnutzen führt.“</i>
*„oxo-abbaubarer Kunststoff: Kunststoff, der Zusatzstoffe enthält, die durch Oxidation einen Zerfall des Kunststoffes in Mikroplastik oder einen chemischen Abbau herbeiführen“	
Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen und bestimmten Warenresten (Verpackungsverordnung 2014) (BLFUW 2014)	kein Verweis auf Mikroplastik
Richtlinie (EU) 2008/98/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien(Europäisches Parlament und Rat 2008a)	kein Verweis auf Mikroplastik
	die Kommission wird sich mit Mikroplastik beschäftigen indem sie:

Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: Ein neuer Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft für ein sauberes und wettbewerbsfähigeres Europa (Europäische Kommission 2020)	<i>„den gezielten Zusatz von Mikroplastik beschränkt und sich – unter Berücksichtigung der Stellungnahme der Europäischen Chemikalienagentur – mit dem Granulat-Problem befasst;“</i>
	<i>„Kennzeichnungs-, Standardisierungs-, Zertifizierungs- und Regulierungsmaßnahmen in Bezug auf die unbeabsichtigte Freisetzung von Mikroplastik entwickelt, einschließlich Maßnahmen zur Erhöhung der Abscheidung von Mikroplastik in allen relevanten Phasen des Lebenszyklus von Produkten;“</i>
	<i>„Methoden zur Messung von unbeabsichtigt freigesetztem Mikroplastik, insbesondere aus Reifen und Textilien, weiterentwickelt und harmonisiert und harmonisierte Daten über Mikroplastikkonzentrationen im Meerwasser bereitstellt;“</i>
	<i>„die Lücken in Bezug auf die wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Risiken und das Vorkommen von Mikroplastik in der Umwelt, im Trinkwasser und in Lebensmitteln schließt.“</i>
Die „Beschränkung des gezielten Zusatzes von Mikroplastik und Maßnahmen zur Verringerung der unbeabsichtigten Freisetzung von Mikroplastik“ wird für das Jahr 2021 als Schlüsselmaßnahme genannt	
REACH Verordnung (Europäisches Parlament und Rat 2006)	kein Verweis auf Mikroplastik
VERORDNUNG (EG) Nr. 1907/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission	
Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinie 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (Europäisches Parlament und Rat 2008b)	kein Verweis auf Mikroplastik

kurz „CLP - Verordnung" genannt	
Verordnung (EG) Nr. 648/2004 des europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 über Detergenzien (Europäisches Parlament und Rat 2004)	kein Verweis auf Mikroplastik oder „Microbeads"
generell soll unter anderem die biologische Abbaubarkeit von Tensiden in Detergenzien geregelt werden;	
Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des europäischen Parlaments vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel (Europäisches Parlament und Rat 2009)	kein Verweis auf Mikroplastik oder „Microbeads"
„Green Deal“ der Europäischen Kommission (Europäische Kommission 2019)	Verweis auf Mikroplastik, in Bezug auf die Kunststoffstrategie und die Freisetzung in Gewässer; soll in Zukunft miteinbezogen werden
Aktionsplan des Bundesministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (Pixner 2022)	Zielesetzung für die Unterbindung der unfreiwilligen und gezielten Freisetzung von Mikroplastik und Verstärkung der Forschung, Bewusstseinsbildung und Regulierung

### 2.1.3 Mikroplastik in der Umwelt

Neben der Entstehung und Verwendung von Mikroplastik ist auch der Aspekt der Freisetzung und des Transports in die Umwelt zu betrachten. Ein Punkt ist die Freisetzung ins Meer, da entweder durch unsachgemäße Entsorgung von Abfällen oder durch Abwässer Mikroplastik direkt oder indirekt eingeleitet werden oder dort entstehen. Da noch wenige Daten zu den Eintragungsquellen, der Verteilung und dem Transportverhalten zu Mikroplastik in aquatischen Medien vorliegen, ist die Bewertung dessen schwierig (Liebmann und Sexlinger 2020). Mikroplastik hat chemische und mechanische Auswirkungen im Meer. Durch die Nahrungsaufnahme gelangt es in den Verdauungstrakt von Lebewesen wie Meeresschildkröten, andere Meeressäuger und Seevögel, wodurch die weitere Nahrungsaufnahme reduziert wird. Studien ergeben, dass bereits bei 100 % der Meeresschildkröten und mehr als 50 % der Seevögel und anderen Meereslebewesen Mikroplastik in den Mägen vorgefunden wurde (Waldschläger 2018). Laut McCormick et al. (2014) können durch punktuelle Eintragungsquellen wie z.B.: Kläranlagen erhöhte Mikroplastikkonzentrationen in die wässrigen Medien Flüssen und Bächen auftreten. In ihren Versuchen wurde der North Shore Kanal in Chicago, Illinois vor und nach der Einleitung von in einer Kläranlage geklärten Abwässern beprobt. Hier wurden 1,94 Partikel/m<sup>3</sup> vor und 17,94 Partikel/m<sup>3</sup> nach einer Einleitung gefunden (McCormick et al. 2014). In der Studie von Talvitie et al. (2015) wurde ebenfalls das Wasser des Zu- und Ablaufs in eine Kläranlage gemessen. Es wurden im Zulauf 180 Textilfasern und 430 synthetische Partikel pro Liter gefunden, nach der Behandlung wurden im Ablauf nur mehr ca. 4,9 ( $\pm 1,4$ ) Fasern und 8,6 ( $\pm 2,5$ ) Partikel gefunden. Hier muss jedoch angemerkt werden, dass es sich nur um die Beprobung einer Zulaufprobe handelte, da es Probleme bei der Filtrierung durch die Verstopfung mit organischem Material gab. In dieser Studie von Talvitie et al. (2015) wird also im Gegensatz zur Studie von McCormick et al. (2014) gezeigt, dass es in der Kläranlage zu einer Anreicherung des Mikroplastiks im Klärschlamm kommt und ein geringerer Anteil wieder in die Umwelt geleitet wird. Neben der Eintragung durch Kläranlage spielt auch die Einleitung von Fabriksabwässern eine Rolle. In der Studie von Lechner et al. (2014) wurde die Donau in den Jahren 2010 bis 2012 auf Plastikpartikel und Fischlarven untersucht. Die dabei gefundenen Pellets wiesen eine Größe von  $4,13 \pm 0,48$  mm auf, die Flakes eine Größe von  $2,81 \pm 0,51$  mm. Dies befindet sich also eher im größeren Mikroplastikbereich von 1 bis 5 mm. Es wurden mehr Plastikpartikel als Fischlarven gefunden, im Jahr 2010 wurden hier  $10,9 \pm 43,6$  g/1000 m<sup>3</sup> Filterwasser gefunden, im Jahr 2012  $2,2 \pm 3,0$  g/1000 m<sup>3</sup> Filterwasser. Entlang der Donau befinden sich, auch außerhalb von Österreich, mehrere Fabriken. Es könnte sein, dass es hier zu einem Unfall oder zur Eintragung durch die Produktion, die Verpackung oder den Transport von Kunststoffen in einer nahe gelegenen Fabrik gekommen ist (Lechner et al. 2014).

Abwässer aus privatem und industriellem Gebrauch sind nicht nur aufgrund der Mikroplastikeintragung, sondern auch aufgrund der Chemikalien ein umweltschädigender Gesichtspunkt (Bertling et al. 2018b). Durch den Einsatz von Wasch-, Putz-, und Reinigungsprodukten (WPR Produkte) gelangten in Deutschland im Jahr 2008 ca. 630000 Tonnen an Chemikalien ins Abwasser (Gesamtmenge abzüglich Wasser). Dies sind

unter anderem Tenside, Phosphate, Enzyme, Phosphonate, Silikone, Duftstoffe und optische Aufheller (Bertling et al. 2018b). Neben den genannten Chemikalien gelangen ca. 5,9 Tonnen Mikroplastik pro Jahr in Österreich an Wasch-, Putz-, und Reinigungsprodukten ins Abwasser. Aus Kosmetikprodukten sind es zwischen 98,1 und 169,4 Tonnen pro Jahr (Bertling et al. 2018b).

Durch das Mikroplastik selbst können Stoffe wie POPs (persistant organic pollutants) ins aquatische System gelangen, welche lipophile Eigenschaften aufweisen und so ins Fettgewebe der Lebewesen gelangen. Diese Schadstoffe können zu mutagenen, fortpflanzungsschädigenden und hormonbeeinflussenden Eigenschaften führen (Waldschläger 2018).

In der nachfolgenden Abbildung 4 sind Eintragungsquellen ins aquatische System dargestellt, die das bereits beschriebene Transportverhalten visualisiert

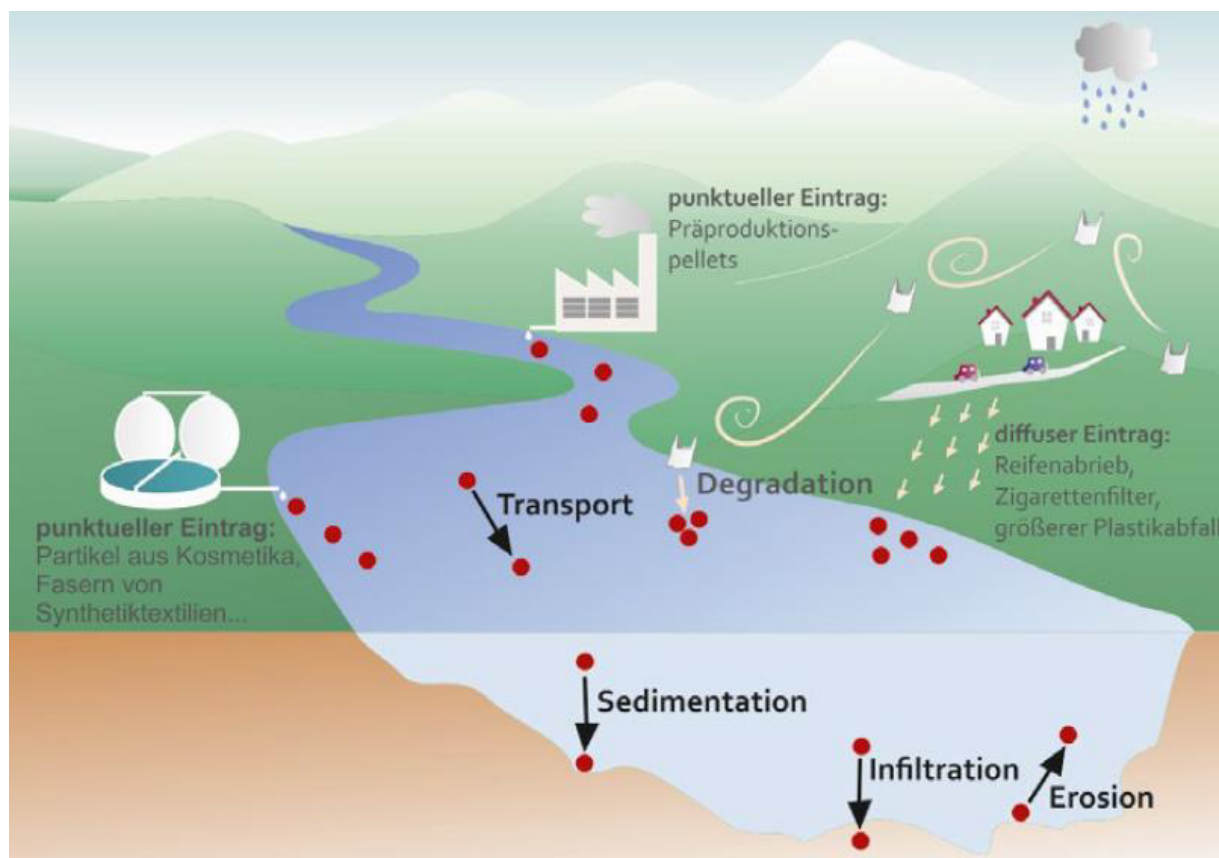


Abbildung 4: Eintragungsquellen und Transportwege von Mikroplastik in die aquatische Umwelt (Waldschläger 2018)

Neben der Eintragung von Mikroplastik ins aquatische System ist die Verschmutzung des Bodens zu charakterisieren. Man geht davon aus, dass die Mikroplastikverschmutzung in den Böden zwischen 4- bis 23-mal höher ist als im Meer. Dies kann unter anderem durch die Nutzung von Klärschlamm als Dünger erklärt werden (Fuhr et al. 2019). Im Jahr 2019 wurden in Österreich ca. 235000 t TS (Trockensubstanz) kommunaler Klärschlamm produziert. Davon



wurden 21 % auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht, der Rest wurde thermisch verwertet oder einer sonstigen Behandlung zugeführt (BKUEMIT 2020). Gemäß Fuhr et al. (2019) entsprechen diese landwirtschaftlich eingesetzten Klärschlammengen umgerechnet ungefähr 890 Tonnen Mikroplastik pro Jahr, welche auf den Boden aufgebracht werden. In anderen Ländern wie Großbritannien und Frankreich liegen diese aufgebrauchten Mikroplastikmengen bei über 11000 Tonnen. Aber nicht nur die Auftragung von Klärschlamm, sondern auch die Verteilung und der Transport von Mikroplastik durch den atmosphärischen Eintrag, sprich Winde, beeinträchtigt den Boden (Fuhr et al. 2019). Böden können zusätzlich durch falsch entsorgten Abfall und durch Verschleppungen bei Hochwasser verunreinigt werden. Es wurden Partikel in abgelegenen Bergregionen der Schweizer Alpen gefunden, in denen keine Düngung mit Sekundärrohstoffdüngern stattfand, oder Kunststoff anderweitig für landwirtschaftliche Zwecke genutzt wurde (Folien, Siloballen, ...) (Liebmann und Sexlinger 2020).

Das Medium Luft enthält ebenso Mikroplastikpartikel, so wurden zum Beispiel Proben in Paris im urbanen und suburbanen Bereich gezogen und bis zu 355 Partikel/m<sup>2</sup>/d berechnet. Bei einer Berechnung der Innenluft wurden bis zu 11130 Fasern/m<sup>2</sup>/d festgestellt. Aufgrund der Art der gefundenen Kunststoffe wird davon ausgegangen, dass die Kleidung eine Hauptquelle für Mikroplastik in das Medium Luft ist. Die Partikelgrößen schwanken von 5 bis 200 µm (Liebmann und Sexlinger 2020).

In abgefüllten Trinkwasserflaschen werden häufig Fragmente und Fasern gefunden, die Konzentrationen schwanken hier von 0-57 Partikel pro Liter. Betrachten man den Bereich > 20 µm so findet man weniger Partikel als im Bereich < 20 µm. Es wurden zum Beispiel bei Einweg PET-Falschen 0-5506 Partikel pro Liter, bei Mehrweg PET-Flasch 0-10321 Partikel pro Liter und bei Glasflaschen 540-5605 Partikel pro Liter gefunden. Über Mikroplastik im Grundwasser hingegen gibt es noch wenige Studien (Liebmann und Sexlinger 2020).

Dass Mikroplastik durch die Umwelt wieder zurück zum Menschen und von diesem aufgenommen wird, zeigt die Studie von Schwabl et al. (2019). Hierfür wurden Menschen aus verschiedenen Teilen der Welt mit unterschiedlichen Merkmalen untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Ess- und Trinkgewohnheiten sowie die verwendeten Produkte (Kosmetika, etc.) dokumentiert, ebenso wie Geschlecht, Alter, und andere Merkmale. Bei allen Teilnehmer:innen konnte Mikroplastik im Stuhl gefunden werden, ungefähr 20 Partikel pro 10 Gramm Stuhlprobe.

## 2.2 Kläranlagen

In Österreich gibt es die Richtlinie 98/15/EG über die Behandlung von kommunalen Abwässern, welche die Sammlung, Behandlung und Einleitung von kommunalen und bestimmten Industriebässern zum Schutz der Umwelt vor schädlichen Auswirkungen des Abwassers schützt. Da es in Österreich eine ungleichmäßige Verteilung der Bevölkerungsdichte gibt, muss sichergestellt werden, dass jeder Haushalt und jede Gemeinde einen Anschluss an eine kommunale Kläranlage, eine Hauskläranlage oder eine Senkgrube

hat (Lenz et al. 2020). Laut dem Statusbericht 2021 über die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich sind 4 % der österreichischen Haushalte nicht ans öffentliche Kanalnetz angeschlossen (BKUEMIT 2020). Wichtig ist bei Kläranlagen die Unterscheidung zwischen einem Misch- und einem Trennsystem. Bei einem Mischkanal werden sowohl die Schmutz- als auch Regenwässer gemeinsam in einen Kanal geleitet, bei einem Trennsystem liegt keine Vermischung vor. Bei Mischsystemen kann es aufgrund von Starkregenereignissen dazu kommen, dass ein Teil des gesammelten Kanalwassers nicht in der Kläranlage behandelt wird, sondern direkt in Gewässer zurück- oder in Regenüberlaufbecken geleitet werden (Lucke 2014). In einem Mischkanal werden aufgrund der Einleitung von Regenabwasser auch die Straßenabwässer eingeleitet, weshalb Mikroplastik in Form von Reifenabrieb miteingeleitet wird. Der restliche Reifenabrieb sammelt sich neben der Straße an oder wird in den Boden oder in Oberflächenwässer geleitet (Sexlinger et al. 2021). Dies ist jedoch noch weitgehend unerforscht. Bei den Untersuchungen von Lusher et al. (2018) konnten keine statistisch signifikanten Korrelationen zwischen der Mikroplastikmenge und der Niederschlagsmenge festgestellt werden. Es müssten noch weitere Untersuchungen zu den saisonalen Trends und zusammenhängenden Bedingungen gemacht werden (Lusher et al. 2018). Herr DI Eitzenberger von der Kläranlage Wiener Neustadt wies bei einem Gespräch darauf hin, dass die Wetterlage auf die Mikroplastikkonzentration nach dem Faulturm keinen Einfluss hätte, da dafür das Fassungsvermögen der Faultürme zu groß ist, als dass sich hier Veränderungen zeigen würden. Es müsste schon zu sehr starken und langen Regenereignissen kommen, um hier einen Effekt zu erreichen (Eitzenberger 2022).

Wichtig für die Auslegung einer Kläranlage ist der  $EW_{60}$ , also der Einwohnerwert, welcher dem biologischen Sauerstoffbedarf von 60 g Sauerstoff pro Tag pro Einwohner entspricht. Je höher der  $EW_{60}$  einer Kläranlage, umso mehr organisch biologisch abbaubare Abwässer werden behandelt. Ziel der Kläranlage ist es, eine Reduktion von Stickstoff um ca. 81 % und eine Reduktion von Phosphor um ca. 91 % vom Zulauf des Abwassers bis zum Ablauf zu erreichen. Auch der chemische und biologische Sauerstoffbedarf, kurz CSB und  $BSB_5$ , sollen reduziert werden (Lenz et al. 2020).

In einer Kläranlage gibt es drei Reinigungsstufen. Die erste Stufe ist die mechanische Reinigung, zu welcher der Rechen oder das Sieb, der Sand- und Fettfang und die Vorklärung zählen. Hier werden die groben anorganischen und organischen Bestandteile wie Holz, Steine, Sand, etc. herausgefischt und in der Vorklärung, der sogenannte Primärschlamm, abgezogen. Anschließend folgt die biologische Reinigungsstufe, bei der der Belebtschlamm mithilfe von Mikroorganismen so behandelt wird, dass der Stickstoff-, Phosphor- und Kohlenstoffgehalt abnimmt. In diesem Prozess finden eine Nitrifikation und eine Denitrifikation statt. So werden bei der Nitrifikation die Stickstoffverbindungen in den aeroben Zonen zu Nitrat oxidiert und in den anaeroben Zonen, bei der Denitrifikation zu Stickstoff reduziert, welcher als Gas aus dem Abwasser entweicht. Durch Zugabe von Eisen- oder Aluminiumsalzen wird Phosphor ausgefällt, dies zählt zur sogenannten chemischen Reinigung. Im Belebungsbecken wird am meisten Energie benötigt, da es eine ständige Belüftung, Umwälzung und Rezirkulation braucht. Das Abwasser gelangt weiter ins Nachklärbecken, in welchem sich der restliche

Schlamm absetzt und das geklärte Abwasser über den Ablauf in die Umwelt entlassen wird. Der hier abgesetzte Schlamm wird zurück ins Belebungsbecken als Nährstoff für die Mikroorganismen geleitet beziehungsweise gelangt bei einem Überschuss mit dem in der Vorklärung abgezogenen Primärschlamm in den Faulturm. Der Schlamm, der zurück ins Belebungsbecken geleitet wird, wird als Rücklaufschlamm bezeichnet und der Schlamm, der weiter zum Faulturm geleitet wird, Überschussschlamm. Oft wird vor dem Klärschlamm noch ein Eindicker geschaltet, um die Trockensubstanz des Schlammes zu erhöhen (Seela 2021).

Im Faulturm findet die biologische Stabilisierung statt. Hier soll die anschließende Entwässerung verbessert und eine Geruchsbelästigung vermieden werden. Das dabei entstehende Gas kann zur energetischen Nutzung weiterverwendet werden. Der stabilisierte Schlamm gelangt anschließend noch in eine Entwässerungsstufe, bei der meist eine Kammerfilterpresse eingesetzt wird (Keicher et al. 2009; Lucke 2014). Bei dieser Entwässerungsstufe kann der Wassergehalt um 20-45 % minimiert werden, bei einer anschließenden Trocknung kann der Trockenrückstand auch um bis zu 85-95 % entwässert werden. Die Trocknung ist vor allem für die Volumenreduktion für den anschließenden Transport von Bedeutung (Seela 2021).

Für die bessere Entwässerung werden Flockungsmittel hinzugegeben, um die Feststoffpartikel miteinander zu verbinden. Die einzelnen Partikel in der Suspension haben Oberflächenladungen, die zu Abstoßungs- und Anziehungsreaktionen führen. Durch diese Prozesse kommt es zu einer Stabilisierung der Suspension. Durch die Zugabe von Flockungsmittel möchte man diese Suspension destabilisieren. Meist werden dafür langkettige, hochmolekulare Verbindungen in ionischer oder nichtionischer Form verwendet, sprich kationische bzw. anionische und nichtionische Polymere. Wichtig für den Einsatz dieser Flockungsmittel ist die Oberflächenladung der Suspension und der pH-Wert. Grundsätzlich funktioniert die Bildung der Flockung durch Adsorption der langkettigen Polymere und Aneinanderbinden der Partikel durch Brückenbildung (Hahn 1987). Die organischen Polymere können natürlich vorkommen oder synthetisch hergestellt werden. Bei den anionischen und kationischen Polymeren handelt es sich meist um synthetisch hergestellte Flockungshilfsmittel auf Erdölbasis. Zu den natürlich vorkommenden Polymeren zählen zum Beispiel modifizierte Stärken (Seela 2021).

Die Kläranlage kann auch zur Co-Fermentation verwendet werden. Hier werden Co-Substrate, also Speise- und Lebensmittelreste zur Erhöhung der Gasproduktion in den Faulturm geleitet. Dies kann eine weitere Eintragsquelle für Mikroplastik in die Kläranlage bedeuten (Sexlinger et al. 2021).

In der nachfolgenden Abbildung 5 ist das beschriebene Schema einer Kläranlage gezeigt, wobei die blaue Linie die sogenannte Wasserlinie und die braune Linie die Schlammlinie repräsentiert. Als rote Linie wird das produzierte Gas dargestellt. Die Feststoffe, die beim Rechen und dem Sandfang abgetrennt werden, sind in schwarz gezeigt, gleiches gilt für das Flockungsmittel, welches bei der Schlammentwässerung zugegeben wird. Die Feststoffe des Sandfangs und das Rechengut werden anschließend deponiert. Die Abkürzungen PS, RS und

ÜSS stehen für den Primär-, den Rücklauf- und den Überschussschlamm (Keicher et al. 2009; Lucke 2014). Der Überschussschlamm wird häufig auch Sekundärschlamm genannt (Seela 2021).

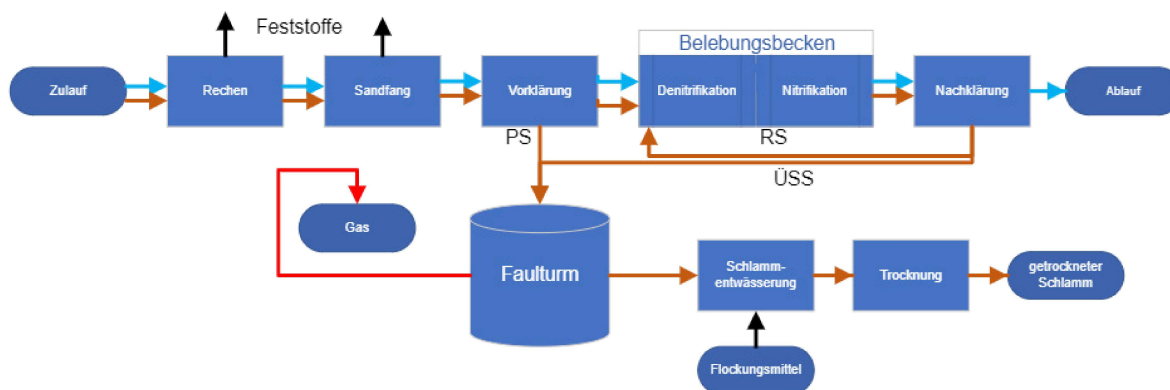


Abbildung 5: Schema einer Kläranlage

Die Klärschlammmengen und die Art der Beseitigung und Verwertung dessen hat sich in den Jahren von 1995 bis 2018 stark verändert, wie in Tabelle 3 gezeigt wird. Zu erkennen ist hier der starke Rückgang der Deponierung und die Zunahme bei der Verbrennung des Klärschlammes. Ein Grund hierfür ist das Deponierungsverbot von 2004, auf welches nicht näher eingegangen wird (Lenz et al. 2020). Gemäß dem Statusbericht über die Abfallwirtschaft in Österreich von 2019 wurden hier von den 235000 t TS Klärschlamm 21 % auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht und 46 % thermisch behandelt sowie 33 % einer sonstigen Behandlung zugeführt. Die im Burgenland anfallenden Klärschlämme werden zu fast 70 % in der Landwirtschaft ausgebracht, in Niederösterreich ca. 40 % und in Oberösterreich ca. 60 %. (BKUEMIT 2020)

Tabelle 3: Behandlung der in Österreich anfallenden Klärschlammmengen (KS) in Tonnen Trockensubstanz (t TS) in den Jahren 1995 bis 2018 (Lenz et al. 2020)

Jahr	KS Gesamt	Verwertung in der Landwirtschaft	Deponierung	Verbrennung	Sonstige Verwertung/ Entsorgung*
	t TS	%	%	%	%
1995	187 430	23	31	34	12
2000	221 365	17	19	31	33
2006	254 596	16	10	39	36
2008	253 528	16	8	36	40

Jahr	KS Gesamt	Verwertung in der Landwirtschaft	Deponierung	Verbrennung	Sonstige Verwertung/ Entsorgung*
	t TS	%	%	%	%
2012	266 306	15	5	52	28
2014	239 044	17	1	50	32
2016	237 938	20	0,03	53	26
2018	234 480	21	0,1	54	26

\*Bereiche: Kompostierung, Landschaftsbau, Zwischenlagerung, Bauzuschlagsstoff, Kleinmengenabgaben

Klärschlamm ist eine Senke für Stoffe wie Phosphor, welcher ein limitierter Rohstoff ist (Lampert et al. 2014). Das Herausholen von Phosphor aus dem Klärschlamm ist wie bereits beschrieben auch Teil des Aktionsplans für Mikroplastik (Pixner 2022).

Dass Mikroplastik ein Thema in Klärschlamm ist, zeigt der Bericht des Umweltbundesamtes Österreichs. Hier wurden 2339 – 633414 Stk Mikroplastik pro kg TS Klärschlamm gefunden (Sexlinger et al. 2021). Neben dem Mikroplastik sind auch Stoffe wie Arzneimittel, Schwermetalle, organische Halogenverbindungen, Polychlorierte Biphenyle (PCBs), Dioxine und Furane und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) ein Problem. Die Zugabe von synthetischen Flockungsmitteln zur Verbesserung der Entwässerungseigenschaften konnte bis jetzt nicht in Verbindung mit schädlichen Bodenveränderungen oder langfristigen Umweltfolgen gebracht werden (Seela 2021).

### 2.3 Probenahme in Kläranlagen

Klärschlamm kann entweder direkt auf landwirtschaftlichen Feldern ausgebracht oder zu Qualitätsklärschlammkompost verarbeitet werden.

Die Kompetenz für den Schutz der österreichischen Böden liegt bei den Ländern, weshalb es unterschiedliche Regelungen zur Ausbringung von Klärschlamm je Bundesland gibt. Da Phosphor ein Bestandteil von Klärschlamm ist (> 3,5 %), ist es ein guter Dünger. Im Burgenland gibt es für die Ausbringung auf Ackerflächen zwei Güteklassen, welche die Grenzwerte regeln. Bei Weiden und Wiesen ist die Nährstofffracht auf 50 % begrenzt. Güteklasse I sieht 4,17 t TS/ha pro Jahr (ha\*a) vor, wenn die Konzentrationen für Kupfer und Nickel gering sind, und bis zu 12,5 t/(ha\*a), wenn die Konzentrationen von Chrom, Blei, Cadmium und Quecksilber limitiert sind. Güteklasse II sieht 2,5 t/(ha\*a) vor. Dies bedeutet ca. 150 bis 750 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/(ha\*a) Acker, wenn man von 60 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg TS im Klärschlamm ausgeht. Die endgültige Menge ist jedoch durch ein Gutachten über die Bodeneignung abhängig und wird von der Art der Nutzung bestimmt. Ein limitierender Faktor für die Aufbringung ist auch die Stickstofffracht, welche im Wasserrechtsgesetz geregelt ist.

In Kärnten gibt es vier verschiedene Klärschlammklassen (B, AB, A und I), welche eine Klärschlammmenge von 4,8-10 t TS/2a, abhängig von den eingehaltenen Grenzwerten, vorsehen (bezogen auf zwei Jahre). Die Düngemittelmenge (betriebseigener Dünger plus andere Düngemittel und Klärschlamm), welche pro Jahr auf Ackerflächen aufgebracht werden darf, ist ebenfalls begrenzt. Außerdem gibt es weitere Bestimmungen und Einschränkungen, die die Verwendung von Klärschlamm limitieren. Niederösterreich hat ebenfalls zwei Qualitätsklassen, I und II, eingeführt. Es gibt hier aber nur eine Mengenbegrenzung für die Klasse II. Bei Einhaltung der Grenzwerte nach wasserrechtlichen Vorschriften kann Klärschlamm Klasse I unbegrenzt ausgebracht werden. Bei der Klasse II ist die Menge auf 3 t TS/(ha\*a). begrenzt, für Grünflächen und nicht-landwirtschaftlich genutzten Böden gibt es Grenzen. Keine Einteilungen in Qualitätsklassen gibt es in Oberösterreich, hier dürfen 10 t TS/ha innerhalb von drei Jahren ausgebracht werden.

Wenn es sich nicht um Klärschlammkompost handelt, ist die Verwendung von Klärschlamm zur Ausbringung auf Böden in Salzburg verboten. Klärschlammkompost darf unter Einhaltung der Qualitätsvorschriften trotzdem nicht auf Böden zur Nahrungsmittelproduktion verwendet werden. Die Verwendung in der Landwirtschaft ist sehr eingeschränkt. In der Steiermark dürfen 2,5 t TS pro Hektar auf Ackerflächen und 1,25 t TS pro Hektar auf Grünflächen ausgebracht werden, sofern die Grenzwerte für bestimmte Schadstofffrachten eingehalten werden. Die Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen in Tirol ist durch das Feldschutzgesetz verboten, für nicht-landwirtschaftliche Flächen gibt es keine Regelung. In Vorarlberg dürfen nur kompostierte oder thermisch getrocknete Klärschlämme verwendet werden. Die Ausbringungsmenge ist auf eine Phosphorfracht von 160 kg/ha begrenzt. Auch in Wien ist die Ausbringung von Klärschlamm verboten, die Verwendung von Klärschlammkompost aber erlaubt (Lampert et al. 2014).

In der nachfolgenden Tabelle sind die geltenden Gesetze für die Verwendung von Klärschlämmen zusammengefasst.

Tabelle 4: Übersicht über die Rechtstexte je Bundesland über die Ausbringung von Klärschlamm auf dem Boden (Lampert et al. 2014)

Bundesland	Rechtstext
Burgenland	Bgld. Bodenschutzgesetz (LGBl. Nr. 58/88 i.d.F. LGBl. Nr. 25/05) Bgld. Klärschlamm- und Müllkompostverordnung (LGBl. Nr. 82/1991)
Kärnten	Kärntner Klärschlamm- und Kompostverordnung (LGBl. Nr. 74/2000 i.d.F. LGBl. Nr. 5/2004)
Niederösterreich	NÖ Bodenschutzgesetz (LGBl. Nr. 58/88 i.d.F. LGBl. Nr. 25/05) NÖ Klärschlammverordnung (LGBl. 80/94 i.d.F. LGBl. Nr. 31/05)
Oberösterreich	OÖ Bodenschutzgesetz (LGBl. Nr. 63/1997 i.d.F. LGBl. Nr. 44/2012); OÖ Klärschlammverordnung (LGBl. Nr. 62/2006) OÖ Bodengrenzwerte-Verordnung (LGBl. Nr. 50/2006)

Bundesland	Rechtstext
Salzburg	Szbg. Klärschlamm-Bodenschutzverordnung (LGBl. Nr. 85/2002)
Steiermark	Steiermärkisches landwirtschaftliches Bodenschutzgesetz (LGBl. Nr. 66/1987 i.d.F. LGBl. Nr. 8/2004) Steiermärkische Klärschlammverordnung 2007 (LGBl. Nr. 89/2007 i.d.F. LGBl. Nr. 94/2007)
Tirol	Tiroler Feldschutzgesetz (LGBl. Nr. 58/2000 i.d.F. LGBl. Nr. 56/2002).
Vorarlberg	Gesetz über die Ausbringung von Klärschlamm (LGBl. Nr. 41/1985 i.d.F. LGBl. Nr. 58/2001) Verordnung der Landesregierung über die Ausbringung von Klärschlamm (LGBl. Nr. 75/1997 i.d.F. LGBl. Nr. 27/2002)
Wien	Gesetz über das Verbot der Ausbringung von Klärschlamm (LGBl. Nr. 08/2000)

In der österreichischen Kompostverordnung ist die Herstellung von Qualitätsklärschlammkompost geregelt. Generell unterscheidet man die Qualitätsklassen A, A+, B. Wo diese Qualitätsklassen eingesetzt werden dürfen und welche Ausgangsmaterialien verwendet und welche Grenzwerte eingehalten werden müssen, ist in der Verordnung geregelt. In Anlage 1, Teil 1 werden alle Ausgangsmaterialien aufgelistet, die für die Herstellung von Kompost und Qualitätskompost vorgesehen sind. Dazu zählen keine Klärschlämme aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen. Dies sind als Ausgangsmaterial für Kompost und Qualitätsklärschlammkompost vorgesehen. Hierfür muss eine analytische Kontrolle erfolgen, sowie die Herkunft und der Entstehungsprozess bekannt sein. Für „*Schlamm aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen*“ muss der Schlamm einmal im Jahr beprobt werden, sobald eine Menge von 200 t TM erreicht wird. Die Klärschlämme aus unterschiedlichen Anlagen dürfen nicht vermischt und dann gemeinsam beprobt werden. Die Untersuchung muss von einer befugten Fachperson oder -anstalt erfolgen. Für die Herstellung von Qualitätsklärschlammkompost werden auch „*gering belastete Schlämme aus der Nahrungs-, Genuss- und Futtermittelindustrie*“, „*organische Rückstände aus der gewerblichen, landwirtschaftlichen und industriellen Verarbeitung und dem Vertrieb von land- und forstwirtschaftlichen Produkten mit möglichem produktionsspezifischem Beimengen*“, „*sonstige biogene Materialien*“ und „*Gärrückstände (auch flüssig) aus anaeroben Behandlungsanlagen*“ eingesetzt. Auf die Qualitätsanforderungen dieser Ausgangsmaterialien wird nicht weiter eingegangen.

Untersucht werden die Schlämme auf Zink, Kupfer, Chrom, Nickel, Blei, Cadmium und Quecksilber. Die Grenzwerte sind abhängig davon, ob Kompost oder Qualitätsklärschlammkompost hergestellt wird. Andere Grenzwerte bezüglich des Anwendungsbereichs gibt es für organische Substanzen, die elektrische Leitfähigkeit, das Größtkorn, die Summe der

Ballaststoffe, Metalle, Glas, den Wachstumstest mit Kresse und den Anteil an keimfähigen Samen. Zusätzlich geprüft werden seuchenrelevante Parameter wie E. coli. Hier relevant ist außerdem der Anteil an Kunststoffen > 20 mm für die Landwirtschaft (Grenzwert 0,02 % TM), für den Landschaftsbau und die Landschaftspflege sowie die Rekultivierungsschicht auf Deponien (Grenzwert 0,04 % TM). Für Kunststoffe > 2 mm sind die Grenzwerte in den bereits genannten Anwendungsbereich gleich hoch wie bei den Kunststoffen > 20 mm. Sofern der Qualitätsklärschlammkompost alle Grenzwerte gemäß Qualitätsklasse A einhält, darf dieser auch unter dieser Qualitätsklasse vermarktet werden, er muss aber als solcher gekennzeichnet werden.

Für die Probenahme des Kompostes wird die Anzahl der Probenahmepunkte auf die m<sup>3</sup> Beurteilungsmenge bezogen. Die Anzahl an Probenahmepunkten wird gleichmäßig auf die Fläche verteilt und je Punkt ca. 20 l entnommen, wobei die ersten 10 cm nicht mitbeprobzt werden. Die Beprobung kann auch mit einem Bohrstock erfolgen. Die gesammelten Proben werden anschließend zu einer Sammelprobe vereinigt. Für die Beprobung des Klärschlammes sind keine genauen Vorgaben beschrieben. In der Verordnung gibt es keinen Vermerk bezüglich Mikroplastik (BLFUW 2001).

Laut dem Bericht von Lampert et al. (2014) wurden verschiedene Klärschlämme von Abwasserbehandlungsanlagen untersucht, wobei die Kapazität bei 32000-180000 EW<sub>60</sub> lag. In diesen fiel durchschnittlich 47200 t Feuchtsubstanz stabilisierter Klärschlamm an, wovon ca. 58 % direkt in der Landwirtschaft verwendet wurden. 36 % wurden kompostiert, davon 60 % bei externen Kompostbetreibern. Etwa 3 % wurden einer thermischen Behandlung zugeführt. Die Klärschlämme, die für die Herstellung von Kompost verwendet wurden, erreichten die Qualität des Qualitätsklärschlammkompostes mit der Klasse A und A+. Keine Anlage erzeugt die Qualitätsklasse B. Es wurden außerdem landwirtschaftliche Betriebe beprobt und es wurde gezeigt, dass Komposte die Klärschlämme enthalten, höhere Phosphorkonzentrationen aufweisen als jene ohne Klärschlamm. Eine Mikroplastikuntersuchung wurde nicht durchgeführt (Lampert et al. 2014).

Dass eine Mikroplastikbelastung durch die Verwendung von Klärschlammdünger im Boden hervorgerufen wird, zeigt die Studie von Liebmann und Sexlinger (2020). Hier weist ein unbelasteter Ackerboden ca. 0-1,25 Stk/kg TM und ein Ackerboden mit Klärschlammdüngung eine Konzentration von 1100 Stk/kg bei einer einmaligen Düngung und bis zu 3500 Stk/kg bei fünf Düngungen auf. Auch die Partikelgrößen variieren, so liegen diese beim unbelasteten, ungedüngten Boden bei > 1000 µm und beim mit Klärschlamm gedüngten bei ca. > 160 µm Faserlänge und > 8 µm Faserbreite. Es wird davon ausgegangen, dass die größeren Partikel von > 1000 µm aufgrund der Fragmentierung größerer Kunststoffteile entstehen. Bei der Beprobung von Komposten und Gärrückständen konnten Mikroplastikkonzentrationen von 14 bis 145 Stk/kg TM festgestellt werden. Hier spielt die Verwendung von Grünschnitt und Bioabfall eine Rolle, da oft noch verpackte Lebensmittel entsorgt werden. Am meisten werden hier styrolbasierte Kunststoffe und PE vorgefunden (Liebmann und Sexlinger 2020).



Aus den erhobenen Daten geht nicht hervor, wie die genaue Beprobung der Klärschlämme erfolgen soll. Es gibt keine Hinweise auf die zu verwendenden Probenahmegeräte oder die Anzahl an Stichproben. Für die Beprobung von Klärschlamm dieser Masterarbeit wird ein Probenahmeprotokoll erstellt, welches in Anlehnung an das Probenahmeprotokoll der Kompostverordnung und Probenahmeprotokolle von verschiedenen Laboren und Ziviltechnikerunternehmen verwendet werden. Relevante Daten sind Datum und Zeit der Probenahme, Ort, Name des Probenehmers, Entnahmestelle, Probennummer, Beschreibung der Beschaffenheit (Homogenität, Farbe, Geruch, ...), Anzahl der Probenahmepunkte und Anzahl an hergestellten Sammelproben (BLFUW 2001). Zusätzlich wird der  $EW_{60}$ -Wert der Kläranlage und der jährliche Output angegeben, sowie die Wetterlage am Tag und am Vortag der Probenahme. Außerdem wird angegeben, wo und wie lange die Probe gelagert wird, bevor die weitere Verarbeitung und Messung erfolgt. Das verwendete Probenahmeprotokoll ist, genauso wie jenes der Probenahme, im Anhang beigelegt (AGROLAB Group 2018; LUFA Speyer 2017; Bioverfahrenstechnik und Umweltanalytik GmbH 2022).

Für die Beprobung des Sandfangs wird die ÖNORM S 2127 - Grundlegende Charakterisierung von Abfallhaufen oder von Abfällen aus Behältnissen und Transportfahrzeugen herangezogen, da das Sandfangmaterial der Kläranlage Knittelfeld in einem Container gelagert wird. Die Kläranlage Knittelfeld wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

Einige in ÖNORM S 2127 angeführten Begriffe sind für die durchzuführende Probenahme von Bedeutung, weshalb diese hier angeführt werden (Österreichisches Normungsinstitut 2011):

- Stichprobe: wird nicht einzeln beprobt, sondern zu einer qualifizierten Stichprobe (kurz QSTP) zusammengefasst; wird zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Ort gezogen
- QSTP: Zusammenschluss mehrerer gezogener Stichproben
- Sammelprobe: Zusammenschluss mehrerer QSTPs, die an mehreren Orten und zu unterschiedlichen Zeiten gezogen und zu aliquoten Teilen gemischt wurden
- Beurteilungsmaßstab: gibt die Masse an, die gezogen werden muss, um eine analytische Aussage zu treffen
- Teilmenge: entspricht dem Beurteilungsmaßstab und gibt die konkrete Masse an, die gezogen werden muss

Gemäß der ÖNORM S 2127 wird vor Beginn der Beprobung ein Abfallinformation übermittelt, die Informationen über die Kontaminationen, die Lage des Aushubbereiches und die Menge angibt. Diese Abfallinformation ist für diese Masterarbeit nicht nötig, da es nicht um die Charakterisierung des Sandfangs geht. Im Probenahmeplan, welcher vor der Beprobung angefertigt wird, werden Informationen und Bestimmungen beschrieben, welche für die Beprobung von Bedeutung sind. Dazu zählt die Homogenität des Abfalls, und der Beurteilungsmaßstab sowie die Teilmenge. Der maximale Beurteilungsmaßstab beträgt 200 t oder 500 t für nicht verunreinigtes Schüttmaterial oder Bodenaushubmaterial. Da für die Kläranlage nicht mehr als 200 t anfallen wird die Variante mit 500 t Beurteilungsmaßstab nicht weiter betrachtet. Für die Berechnung der Teilmenge bis maximal 200 t wird die gesamte

Menge halbiert. Die beiden Teilmengen werden dann gebildet und beprobt. Angenommen es handelt sich um eine Menge von 160 t, so ist der Beurteilungsmaßstab 80 t. Es werden also zwei Teilmengen zu je 80 t kultiviert und beprobt. Je Teilmenge muss eine qualifizierte Stichprobe gebildet und demnach die Stichproben gezogen werden. Für jede qualifizierte Stichprobe sind mindestens 10 Stichproben zu ziehen. Die Menge einer Stichprobe ist abhängig von der Korngröße, die jedoch mindestens 0,02 kg betragen muss. Die Berechnung der Stichprobenmenge ist in Formel (1) dargestellt wird.

$$(1) \quad \text{Probemenge Stichprobe [kg]} = 0,06 \times \text{Größtkorn (95 \% - Perzentil)[mm]}$$

Sollte die Gesamtmenge der QSTP mehr als 10 kg betragen und besteht die Fraktion > 16 mm überwiegend aus mineralischen Bestandteilen wie Kies, so muss man eine Verjüngung der Probe vornehmen. Bei der Probenahme ist darauf zu achten, dass es bei der Befüllung von Containern, Mulden und Transportfahrzeugen nicht zur Segregation nach Korngröße, Dichte sowie Wassergehalt kommen kann. Bei der Entnahme von Proben aus Transportgefäßen und Containern sollte das Probenahmegerät die gesamte Tiefe erfassen können (z.B. Probenstecher). Die Probenahmegeräte müssen vollständig entleerbar sein und dürfen die Probe nicht verändern. Die Öffnung muss mindestens 2,5-mal größer als das Größtkorn sein, mindestens aber 25 mm betragen. Während der Probenahme muss ein Probenahmeprotokoll ausgefüllt werden, welches sämtliche relevante Informationen enthält. Dieses ist dem Anhang zu entnehmen, ebenso das Dokument für die Probenahmeplanung, beides wurde nach jenen aus der ÖNROM S2127 zusammengestellt. Nach der Probenahme werden die qualifizierten Stichproben zu einer Sammelprobe vermengt und eine Rückstellprobe gebildet (Österreichisches Normungsinstitut 2011).

## 2.4 Mikroplastik in Kläranlagen

In den folgenden Kapiteln wird der derzeitige Stand der Technik zur Analytik und Probenahme von Mikroplastik aus aquatischen Medien beschrieben sowie die Methodik hinter der Abtrennung der biologisch organischen und anorganischen Matrix. Es wird ein Überblick über die gängigen Methoden und beobachteten Lücken in der Literatur dargestellt. Die am besten erachtete Methode wird für die in dieser Masterarbeit durchgeführten Messungen herangezogen.

### 2.4.1 Stand der Technik

Laut Renner et al. (2018) wurden mit Stand 2018 ca. 600 Publikationen zum Thema Mikroplastik in aquatischen Medien veröffentlicht. Davon haben sie 170 peer-reviewed Paper untersucht, welche im Zeitraum von 2015 bis 2017 veröffentlicht wurden. Das Problem, worauf in der Arbeit von Renner et al. (2018) hingewiesen wird, ist die fehlende standardisierte Methodik hinter der Probenahme und Analyse, wodurch die Vergleichbarkeit nicht möglich ist.

## 2.4.2 Abtrennung der biologisch organischen Matrix

Schwierig bei Proben aus der Umwelt ist die Abtrennung der biologisch organischen Matrix, ohne dass Mikroplastik durch diese Behandlung entfernt, verändert oder zerstört wird. Meist werden die stabilen natürlichen Polymere wie Chitin und Cellulose durch den Einsatz von Säuren und Basen entfernt, zum Beispiel durch Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH). Auch Enzymen können zu diesem Zweck eingesetzt werden (Primpke et al. 2017). Laut den begutachteten wissenschaftlichen Publikationen von Renner et al. (2018) verwenden 41 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 13 % KOH, 13 % HNO<sub>3</sub>, 12 % Enzyme, 12 % NaOH, 7 % HCl und 4 % HClO<sub>4</sub> als Mittel für die Abtrennung der biologisch organischen Bestandteile verschiedener Proben.

Das Problem bei der Verwendung von starken Säuren und Basen ist aber die fehlende chemische Beständigkeit der Mikroplastikpartikel. So könne diese durch den Einsatz von Säuren und Basen in ihrer Form und Masse verringert werden (Renner et al. 2018). Die Vor- und Nachteile der einzelnen Säuren und Basen werden in Miller et al. (2017) beschrieben, wobei jedoch die angesetzten Preise für die Chemikalien als sehr hoch erschienen. So wird für HCl als Vorteil genannt, dass es sehr leicht zu erhalten und eine Reaktionszeit von 24 Stunden hat. Jedoch ist es teuer (~650 €/l, vermutlich Ultrapure), braucht meist eine externe Heizquelle und der Effekt auf die Polymere und die anschließende Untersuchung mit FTIR und Raman ist unbekannt. Flusssäure (HF) weist nur Nachteile für die Aufbereitung von Mikroplastikproben auf, da es auch relativ teuer (1320 €/l, vermutlich Ultrapure) ist und die Rückholrate, die Reaktionszeit, die Einwirkung auf Polymere sowie die Einflüsse auf die spätere Verwendung von FTIR und Raman unbekannt sind. HNO<sub>3</sub> wird als günstig mit 264 €/kg und als schnell reagierend beschrieben. Es kann anschließend eine Untersuchung mit Raman durchgeführt werden. Jedoch kann es die Polymere PS und PA angreifen. Wasserstoffperoxid wird auch als preiswert beschrieben (302 €/l) und reagiert innerhalb von 30 Minuten bis 24 Stunden. Anschließend können Untersuchungen mit FTIR/Raman durchgeführt werden. Es werden Rückholraten von 85-91 % erreicht, der Einfluss auf Polymere kann aber laut Miller et al. nicht abgeschätzt werden. Der Eisenkatalysator FeSO<sub>4</sub> wird als günstig (151 €/kg) beschrieben und weist eine Rückholrate von 87 % und eine schnelle Reaktionszeit von < 30 Minuten auf. Auch hier werden die fehlenden Kenntnisse über die Beeinflussung der Polymere und die anschließende Untersuchung mit FTIR/Raman angeführt (Miller et al. 2017). In der nachfolgenden Tabelle wird gezeigt, welche Kunststoffarten von welchen Aufschlussmitteln beeinträchtigt wird. Zur genaueren Bewertung wird eine Skalierung von 1 (sehr gute Beständigkeit) bis 4 (Zersetzung) eingeführt. Nicht beschrieben wird hier die Verwendung des Fentons Reagenz und die Einflüsse auf PET (Primpke et al. 2017). Die Beeinflussung von PET wurde durch unterschiedlichen Quellen bewertet\* (Braun (2022; Miller et al. 2017; Reichelt Chemietechnik GmbH + Co. 2022; Lusher et al. 2018))

Tabelle 5: chemische Beständigkeit verschiedener Kunststoffarten gegen die Einwirkung von Säuren und Laugen, beschrieben durch die Skala 1 (sehr gute Beständigkeit), 2 (gute Beständigkeit), 3 (eingeschränkte Beständigkeit) und 4 (Zersetzung), grau hinterlegte Felder ergaben keine Informationen bei der Recherche zu PET (Primpke et al. 2017; Miller et al. 2017; Reichelt Chemietechnik GmbH + Co. 2022; Lusher et al. 2018; Braun 2022)

Kunststoffes	Chemikalien						
	HCl, konz.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konz.	HNO <sub>3</sub> , konz.	NaOH 30 %	KOH 30 %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %	NaClO 12,5 % Cl
PE	1	4	4	1	1	1	3
PP	2	4	4	1	1	2	3
PS	2	4	4	2	1	2	2
PA	4	4	4	1	2	4	4
PETG	4	4	4	4	4	1	3
PVC	3	4	4	3	2	1	2
PC	4	4	4	4	4	1	3
PET*	-	4	4	4	4	2	2

Diese Ansicht wird nicht von Braun (2022) geteilt. Es wird beschrieben, dass PE und PP gegenüber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stabil und PVC und PS mäßig stabil sind. Nur PET wird als nicht stabil beschrieben. Braun (2022) beschreibt neben der chemischen Beständigkeit auch die thermische Stabilität. So wird eine maximale Temperatur von 60 °C für PET und PA 6, 70 °C für PS und PE, 85 °C für PVC und 100 °C für PP beschrieben.

In der Studie von Lusher et al. (2018) wurden verschiedene Aufbereitungsprotokolle bezüglich ihres Einflusses auf Mikroplastikpartikel untersucht. Hier wurde vor und nach Anwendung der Chemikalien die Größe und Masse der Partikel verglichen, um die Beständigkeit festzustellen. Betrachtet wurde die Verwendung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % bei 70 °C (1a) und bei 60 °C (1b) für je sechs Stunden), Fentons Reagenz (30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Fe(II) für 2 Stunden, (2)), NaOH (1 mol/l NaOH bei 60 °C für 24 Stunden (3a) und 10 mol/l NaOH (3b)), sowie KOH (10 % bei 60 °C für 24 Stunden, (4)) an PP, LDPE, HDPE, PS, PET, PA-66, PC und PMMA. Festgestellt wurde, dass die Protokolle mit Wasserstoffperoxid (1a, 1b und 2) sehr effektiv für die Entfernung von organischem Material sind, wobei jedoch das Protokoll 1a, also jenes bei 70 °C eine Degradation der PP und PA-66 Partikel aufwies. Eine Abnahme wurde für PS sowohl beim Protokoll 1a mit 70 °C also auch bei 1b mit 60 °C festgestellt. Bei der Verwendung des Fentons Reagenz wurde bei keiner Kunststoffart ein Abbau hinsichtlich Form und Größe festgestellt. Bei der Verwendung der Basen konnten in dieser Studie kein effektiver Abbau des organischen Materials erreicht werden, und es kam auch zu einer Beanspruchung der Partikel. Beim Protokoll 3 wurde PET- und PC-Partikel zerstört und beim Protokoll 4 kam es zu einer

Massenreduktion von PS und PC (Lusher et al. 2018). Ein ähnliches Verfahren wurde auch bei Al-Azzawi et al. (2020) durchgeführt, bei der drei verschiedene Protokolle untersucht wurden. Auch hier wurden das Fentons Reagenz (Protokoll 1; 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 20 g/L  $\text{FeSO}_4$ , für 20 Minuten), KOH (Protokoll 2; 10 % bei 60 °C für 24 Stunden) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Protokoll 3; 30 % bei 60 °C für 24 Stunden) angewendet. Es wurden ebenfalls verschiedene Polymertypen untersucht, nämlich PS, LDPE, PVC, PP, PET, PA und PLA (Polyactic acid; Polymilchsäure). Sie wiesen einen Größenbereich von 80 bis 330  $\mu\text{m}$  auf. Es wurde festgestellt, dass KOH keinen Effekt auf die Masse oder die Größe der Partikel, bis auf PLA Partikel, hatte. PLA, welches zum Beispiel für die Herstellung von abbaubaren Kunststofftaschen verwendet wird, löste sich vollständig auf. Diese vollständige Auflösung wurde zwar bei den beiden Protokollen 1 und 3 mit Wasserstoffperoxid nicht beobachtet, jedoch kam es auch hier bei höheren Temperaturen zu Agglomeraten der PLA-Partikeln. Die anderen Partikel wurden nicht durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid oder dem Fentons Reagenz beeinflusst (Al-Azzawi et al. 2020).

Es wurden keine Publikationen gefunden, die sich mit der chemischen Beständigkeit von Mikroplastikpartikel < 10  $\mu\text{m}$  befassten, weshalb hier keine Aussage getroffen werden kann. Aufgrund der größeren Oberfläche der Partikel könnte hier ein stärkerer Angriff der Oberfläche erfolgen.

Generell werden häufig unterschiedliche Protokolle in der Literatur beschrieben, auch abhängig davon, ob der Ablauf oder der Schlamm untersucht werden. Bei der Untersuchung des Ablaufs der East Bay Municipal Utility Districts Main Wastewater Treatment Plant, eine Kläranlage mit einer Kapazität von ca. 220 Mio. Liter pro Tag in Kalifornien, wurde 80 ml 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 40 ml 0,05 mol/l  $\text{FeSO}_4$  verwendet, hier wurde die Lösung aber zusätzlich auf 70 °C aufgeheizt. Nach 30 Minuten wurde nochmals  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugegeben, falls noch ein Anteil an organischem Material sichtbar war. Bei der Verwendung dieses Verfahrens mit einer bekannten Menge an Microbeads konnten 87 % nach der Filtration wiedergefunden werden (Dyachenko et al. 2017). Auch in Hurley et al. (2018) wird die Effektivität des Fentons Reagenz beschrieben. So werden hoch chlorierte aromatische Komponenten zersetzt. Eine Verwendung für komplexe organische Umweltsubstrate ist also möglich. Wichtig ist nur der pH-Wert, welcher bei 3-5 liegen sollte. Die Studie bezieht sich auf die Protokolle, welche in Lusher et al. (2018) beschrieben wurden. 90 verschiedene Abflussproben aus 17 Kläranlagen in den USA wurden in der Studie von Mason et al. (2016) ebenfalls mit dem Fentons Reagenz untersucht, es wird hier aber nicht genauer beschrieben, wie bei der Abtrennung der organischen Matrix vorgegangen wird und ob die Lösung extra aufgeheizt wurde oder nicht.

In der Publikation des Umweltbundesamtes wurde die Probenvorbereitung nur sehr vage beschrieben. Es wird lediglich genannt, dass die Behandlung mit Wasserstoffperoxid durchgeführt wurde und anschließend die Entfernung von Fett und das Lösen von Karbonaten und Zellulose mit Chemikalien erfolgte (Sexlinger et al. 2021). Am Zentralkläwerk Lübeck wurde ein Pilotcreening nach Mikroplastik im Zulauf, dem Sandfang (10 l Probenmaterial) und Rechengut (15 l Probenmaterial), dem Klärschlamm (10 l Probenmaterial) und dem Ablauf (30 m<sup>3</sup> Probenmaterial) durchgeführt. Der Zulauf selbst wurde nicht beprobt, sondern als

Summe aus den anderen Output-Strömen der Kläranlage berechnet. Der Zulauf stellt ein zu heterogenes Material mit starker Feststoffbelastung dar und konnte deshalb nicht beprobt werden. Je 100 ml wurden mit Wasserstoffperoxid behandelt und anschließend einer Dichteseperation zugeführt, eine genauere Beschreibung der Probenaufbereitung liegt nicht vor (Siegel und Thyen 2020).

Bei der Untersuchung des Ablaufs von zehn der größten Kläranlagen in Dänemark wurde eine enzymatische und chemische Behandlung gewählt. Hierfür wurde vorgesiebttes Abwasser mit Natriumlaurylsulfat als Tensid und anschließend mit Cellulaseenzym für 48 Stunden bei 40 °C behandelt. Dieses sollte primär die Cellulosefasern von Toilettenpapier zersetzen. Anschließend folgte eine Behandlung mit Fentons Reagenz, wobei auch hier der pH-Wert auf ca. 3 eingestellt wurde. Der Reaktor wurde in ein Eisbad mit konstanter Temperatur von 15 bis 30 °C gestellt. Dies sollte als Schutz vor einer stark reagierenden Reaktion dienen, da die Reaktion stark exotherm ist. Diese Methode wurde aber in keiner anderen Publikation genannt und wird auch nicht weiter betrachtet. Untersucht wurde in dieser Studie auch die Wiederfindungsrate, bei der eine bekannte Menge an roten Polystyrene-Beads und grünen HDPE-Partikeln mit zufälliger Form hinzugegeben und untersucht wurde. Es konnte eine Rate von  $77,7 \pm 11,6$  % für die Polystyrene-Beads und  $57,6 \pm 25,1$  % für die HDPE-Partikel erreicht werden. Als Erklärung für die geringere Rückholrate von HDPE-Partikeln nannten die Autoren die Tendenz der Überlappung und Agglomeration der einzelnen Partikel. Die Partikel wurden mittels Meiji Techno MT4310 trinokularem Mikroskop ausgezählt (Simon et al. 2018). Eine weitere Behandlung mit Wasserstoffperoxid wurde in der Studie von Tagg et al. (2015) vorgenommen, hier wurden jedoch Proben aus den Belebungsbecken (oberen 5 cm) mit einer Teleskoplanze mit Becher vorgenommen. Die Probe wurde anschließend in 45 ml Zentrifugenröhrchen gegeben und die abgetrennten Pellets mit 15 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> für drei, fünf und sieben Tage behandelt. Gemäß Xu et al. (2020) wurde die größte Kläranlage Chinas auf Mikroplastik im Klärschlamm untersucht. Die Kläranlage behandelt täglich 1 Mio. m<sup>3</sup> Abwasser. Nach der Beprobung wurde der Schlamm bei -20 °C gelagert, da er über mehrere Monate, je am ersten des Monats gezogen wurde, und er sonst weiterreagieren würde. Die Probe wurde anschließend bei 60 °C getrocknet. Nach der Dichteseperation mit Zinkchlorid wurde die Probe mit Wasserstoffperoxid bei 60 °C für 72 Stunden behandelt (Xu et al. 2020). In den meisten Studien erfolgte die Dichteseperation jedoch nach der biologisch organischen Abtrennung.

Mintenig (2014) verwendeten einen rein enzymatischen Abbau bei Ablaufproben aus zwölf verschiedenen Kläranlagen. Außerdem wurden Klärschlamm- und Sandfangproben untersucht. Der Kläranlagenablauf wurde einen Tag mit Natriumlaurylsulfat bei 50 °C behandelt, anschließend mit Protease (pH 9; 50 °C) für zwei Tage, mit Lipase (pH 10,5; 40 °C) für vier Tage und mit Cellulase (pH 4,5; 50 °C) für sechs Tage. Danach wurde eine Siebung bei 500 µm durchgeführt und die Fraktion > 500 µm mittels ATR-FTIR untersucht. Die Fraktion < 500 µm wurde weiters einen Tag mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 °C), zwei Tage mit Chitinase (pH 5,6; 37 °C) und wieder einen Tag mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 °C) behandelt. Danach folgte die Dichteseperation mit Zinkchlorid und die Filtration mit Aluminiumoxidfilter. Beim Klärschlamm wurde NaOH eingesetzt. Hier wurden 125 g Klärschlamm auf einen Liter mit gefiltertem Leitungswasser

aufgefüllt, mit 400 g NaOH versetzt und für 24 Stunden bei 60 °C stehen gelassen. Danach wurde mit 32 % HCl neutralisiert. Das entstehende NaCl wurde als Dichteseparationsmittel (ca. 1,14 g/cm<sup>3</sup>) für die Kunststoff PE, PP, PA und PS verwendet. Die aufschwimmenden Partikel wurden dekantiert. Für das Sandfangmaterial wurden auf 50 g Probenmaterial 450 ml Waschbenzin zugegeben, um die Öle und Fette zu lösen, anschließend wurde NaOH zugegeben. Die Probe konnte nicht weiter untersucht werden, da es zu einer Verseifungsreaktion gekommen ist (Mintenig 2014; Mintenig et al. 2017).

Wie beschrieben wird häufig die Verwendung von Fentons Reagenz herangezogen, jedoch werden unterschiedliche Protokolle verglichen. Da diese Methode im folgenden Praxisteil verwendet wird, wird näher darauf eingegangen. Den Umstand, dass es zu unterschiedlichen Protokollen kommt, beschreiben Al-Azzawi et al. (2020) in ihrer Studie. So variiert die Reaktionszeit von 20 Minuten bis zu 24 Stunden, ebenso wie die zusätzliche Beheizung zur exothermen Reaktion. Die Reaktionszeit von bis zu 24 Stunden wird aufgrund der Reaktionskinetik als unwahrscheinlich beschrieben, da die Reaktion per se sehr schnell abläuft. In der Literatur wird teilweise auch eine Beheizung bis zu 75 °C vorgeschlagen, was aufgrund der exothermen Reaktion eher nachteilig ist. Eine Kühlung wird hier eher als sinnvoll erachtet. Als Erklärung für die unterschiedliche Herangehensweise wurden die verschiedenen Wasserstoffperoxid-Chargen von unterschiedlichen Unternehmen genannt. Um dies zu untersuchen wurden 2 ml FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O und 4 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in einen 100 ml Erlenmeyerkolben gegeben und jede Minute 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben, bis ein Volumen von 16 ml erreicht war. Danach stellen sich zwei verschiedenen Reaktionstypen ein. Type I Fentons Reaktion verläuft sehr schnell. Es kommt sofort zu einem zischenden, kochenden Verhalten und die Temperatur steigt rapide bis zu 82 bis 90 °C innerhalb von 2-4 Minuten an. Dieses Verhalten wurde bei vier von fünf verschiedenen Wasserstoffperoxid-Chargen beobachtet. Die Type II Fentons Reaktion verläuft langsamer und das zischende, kochende Verhalten blieb aus. Eine Temperatur von 55 °C wurde teilweise innerhalb von 7-10 Minuten nicht erreicht, und das Erreichen von 82-90 °C war nicht möglich, maximal stellten sich 70 °C ein. Al-Azzawi et al. (2020) empfehlen die Durchführung und Überprüfung der Fentons Reaktion, um vorab festzustellen, ob es sich um eine Type I Fentons Reaktion handelt oder nicht. Gegebenenfalls sollte sonst auf ein anderes Wasserstoffperoxid umgestellt werden.

Außerdem wird beschrieben, dass es während der Reaktion mit Fe(II) zur Bildung von Fe(III) kommt, welches sich als Schicht auf den Mikroplastikpartikeln ablegt und somit die Detektion erschweren kann. Dieser Effekt kann durch die Zugabe von 2 ml 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu den übrigen Chemikalien am Ende der Reaktion behoben werden (Al-Azzawi et al. 2020).

Generell wird in den Publikationen nicht darauf eingegangen, ob die behandelten Schlämme vor oder nach Zugabe der Flockungsmittel untersucht wurden. Da wie beschrieben durch die Zugabe der Flockungsmittel zusätzlich Polymere eingebracht werden, sollte eine simultane Beprobung vor und nach Zugabe der Flockungsmittel erfolgen. Außerdem wurde nicht dargestellt, ob die hier angeführten Protokolle einen Effekt auf Reifenabriebpartikel haben. Da diese zu einem großen Teil aus Gummi bestehen, könnte das Material durch die Verwendung von zum Beispiel den oft genannten Fentons Reagenz angegriffen werden. Dieser Umstand

wird in der Literatur bei der Untersuchung der Klärschlämme nicht charakterisiert, obwohl Reifenabrieb einen Anteil an Mikroplastik ausmacht, da es über die Regen- und Straßenabwässer in die Kläranlage gelangen kann.

### 2.4.3 Abtrennung der anorganischen Matrix

Zur Abtrennung der anorganischen Matrix, wie zum Beispiel von kleinen Tonpartikeln, wird eine Dichteseperation durchgeführt. So werden bei den 170 untersuchten Veröffentlichungen bei 39 % Untersuchungen eine Dichteseperationen durchgeführt (Renner et al. 2018). Hierfür wird der Dichteunterschied zwischen dem Mikroplastik und den schwereren Tonpartikeln ausgenutzt. Die Dichte von Kunststoffen liegt ca. zwischen 0,9 und 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Meerwasser hat zum Beispiel eine Dichte von ca. 1,02 g/cm<sup>3</sup>, was bedeutet, dass Kunststoffe mit niedriger Dichte aufschwimmen und jene mit hoher Dichte sich in Sedimenten ablagern (Gohla et al. 2021).

Es können unterschiedliche flüssige Medien verwendet werden, zu 53 % Natriumchlorid (NaCl), zu 14 % Natriumiodid (NaI), zu 7 % Zinkchlorid (ZnCl<sub>2</sub>), zu 15 % H<sub>2</sub>O und zu 5 % SPT (Natriumpolywolframat) (Renner et al. 2018). Die Wahl des Mediums hängt von den Kosten und der Effizienz der Abtrennung ab, aber auch von den Umweltauswirkungen. Das Medium muss möglichst den gesamten Dichtebereich der anfallenden Kunststoffe abdecken, um den gesamten Anteil von Mikroplastik zu erfassen. NaCl ist eine gute Möglichkeit, da es günstig und nicht umweltschädigend ist. Jedoch liegt die Dichte bei ca. 1,2 g/cm<sup>3</sup>, weshalb Kunststoffe wie PUR, PA, PS, HDPE, LDPE und PP nicht erfasst werden. Da diese Kunststoffe, vor allem PP und PE häufig in aquatischen Medien in signifikanten Mengen erfasst werden, ist NaCl nicht hundertprozentig für eine Separation nach der Dichte geeignet. NaCl wird mit der Wassergefährdungsstufe 1 eingeteilt und die Kosten belaufen sich auf ungefähr 28,5 Euro pro Kilogramm (€/kg) (Gohla et al. 2021). Stoffe der Wassergefährdungsstufe (WGK) 1 gelten als schwach wassergefährdend, WGK 2 steht für wassergefährdend und WGK 3 wird als stark wassergefährdend definiert. Ein Gemisch wird als nicht wassergefährdend eingestuft, wenn es weniger als 3 % Massenanteil an WGK 1 eingestuftem Stoffen, und weniger als 0,2 % an WGK 2 und 3 eingestuftem Stoffen enthält (Bundesministerium der Justiz 1999).

Auch häufig eingesetzt wird NaI, welches eine mittlere Dichte von ca. 1,8 g/cm<sup>3</sup> aufweist. Somit trennt es zwar alle Kunststoffarten ab, es weist jedoch die WGK 3 auf und ist gesundheitsgefährlich, ernst gesundheitsgefährlich und umweltgefährlich. Die Kosten liegen hier bei 330 €/kg, also deutlich höher als bei NaCl. ZnCl<sub>2</sub> wird ebenfalls mit WGK 3 eingestuft und ist gesundheitsgefährlich, ätzend und umweltgefährdend. Es weist eine mittlere Dichte von ungefähr 1,6 g/cm<sup>3</sup> auf und eine untere Dichte von 1,4 g/cm<sup>3</sup>, was die Abtrennung von POM schwierig macht. Die Kosten sind auch hier höher und liegen bei ca. 232 €/kg. Ein weiteres betrachtetes Medium für die Dichteseperation ist Kaliumcarbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Dieses hat eine Dichte von > 1,5 g/cm<sup>3</sup>, und wird mit WGK 1 eingestuft. Es wird mit dem Piktogramm für Gesundheitsgefahr eingestuft, da es zu einer Reizung der Augen kommen kann. Aufgrund der Dichte können die meisten Kunststoffe wie PP, LDPE, HDPE, PS, PA, PUR, PC, PVC, PET



und POM abgetrennt werden. Die Kosten sind im selben Bereich wie bei NaCl und liegen bei ungefähr 36 €/kg (Gohla et al. 2021).

In den meisten Publikationen wird NaCl, NaI und ZnCl<sub>2</sub> verwendet. Hildebrandt et al. (2021) verwendeten die Zinkchlorid-Lösung und einen 100 ml Scheidetrichter bei der Fraktion < 500 µm. Die Suspension wurde für 5 Minuten geschüttelt und dann 2 bis 5 Tage stehen gelassen. Danach wurden 80 % des Suspensionsvolumen aus dem Scheidetrichter abgelassen und die Dichteseperation ein zweites Mal durchgeführt. Diese Probenaufbereitung richtet sich nach der Publikation von Löder et al. (2017). Hurley et al. (2018) verwendeten eine zweistufige Separation, zuerst mit Reinstwasser, um die Kunststoffe niedriger Dichte abzutrennen, und Natriumiodid, um jene höherer Dichte abzutrennen. Auch hier wurde die Suspension gerührt und für 24 Stunden stehen gelassen. Bei größeren PE-Stücken konnte somit eine 100%ige Rückholung gewährleistet werden, sonst variiert diese bei 79-98 %, je nach Art und Größe der Partikel. Es wurden Bechergläser und Glasrohre verwendet. In dieser Publikation wurde außerdem die Bedeutung des pH-Wertes beschrieben. Das Fentons Reagenz (siehe Kapitel 2.4.2), hat wie bereits beschrieben einen pH-Wert von 3.0 und führt zu einem Fe(III)-Niederschlag, sofern kein zusätzliches H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugegeben wird. Dieser beeinflusst nicht nur die optische Auswertung, sondern treibt während der Dichteseperation aus (Hurley et al. 2018). Auch Lusher et al. (2018) führten zuerst eine Trennung mit Reinstwasser (Dichte ~ 1 g/cm<sup>3</sup>) und dann mit NaI (~ 1,8 g/cm<sup>3</sup>) durch. In einer Auflistung von Miller et al. (2017) wurden 19 Publikationen auf ihre Probenahme, Separationen und Identifikationsmethode untersucht. Meist handelte es sich um Proben vom Strand, Flüssen, Mangroven und vom Boden. Hier wurden bei neun Publikationen NaCl (zweimal in Kombination mit 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), bei zwei Publikationen NaI, bei zwei ZnCl<sub>2</sub> und bei den restlichen sechs andere Separationsmöglichkeiten verwendet. Auch in dieser Studie wird vermerkt, dass die Suspension geschüttelt und 24 Stunden für die Trennung stehen gelassen wird. Außerdem wurden die Vor- und Nachteile der einzelnen Lösungen beschrieben. Für NaCl wird auch hier die günstige Anschaffung, die einfache Handhabung und geringe Toxizität genannt. Als Nachteil wird die mehrmalige Wiederholung der Separation für eine gute Rückholrate und die Zeitintensivität genannt. Für NaI wird die einfache Handhabung und die höhere Dichte im Vergleich zu NaCl genannt. NaI wird mit einer „geringen chemischen Toxizität“ beschrieben. Die hohen Anschaffungskosten, die Zeitintensivität und die eingeschränkte Nutzbarkeit bezüglich der Kunststoffart werden hier als Nachteil genannt. Dieselben Nachteile werden für ZnBr<sub>2</sub> beschrieben. Als Vorteil werden die geringen Kosten, die geringe chemische Toxizität und hohe Wiederfindungsrate genannt. Bei allen drei beschriebenen Lösungen kann eine nachfolgende Untersuchung mit FTIR/Raman erfolgen (Miller et al. 2017). Zinkchlorid wurde ebenfalls bei Siegel und Thyen (2020) verwendet. Bei dem Pilotscreening am Zentralkläwerk Lübeck wurden der Zulauf, der Sandfang, das Rechengut, der Klärschlamm und der Ablauf untersucht. In Xu et al. (2020) wurde die größte chinesische Kläranlage hinsichtlich Mikroplastik im Schlamm untersucht. Auch hier wurden NaCl für die Kunststoffe geringerer Dichte und ZnCl<sub>2</sub> für jene höherer Dichte verwendet. Die Separation wurde mit einem 100 ml Scheidetrichter und einem Glasfilter durchgeführt. Um die Effektivität der Separation zu testen, wurde Bodenmaterial gesammelt und für vier Stunden bei 500 °C getrocknet, um die restliche

organische Matrix zu zerstören. Danach wurde eine Siebung durchgeführt, um die Korngröße auf 0,1 mm zu verringern. Folglich wurden je 30 Stück von PE, PC und PET (Korngrößenbereich von 0,5 bis 1,6 mm) zu 10 g Bodenprobe gegeben und die  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung zugegeben. Nach einer Absetzphase von 72 Stunden wurde eine weitere Separation mit NaCl oder  $\text{ZnCl}_2$  und die Filtration durchgeführt (Xu et al. 2020). Bei den Untersuchungen von Kläranlagen in Deutschland wurde ein enzymatischer Aufschluss für die Abtrennung der organischen Matrix verwendet und anschließend eine Dichteseparation mit  $\text{ZnCl}_2$ . Auch hier wurde eine 100 ml Scheidetrichter für 24 Stunden eingesetzt und das abgesunkene Material verworfen. (Mintenig et al. 2017) Neben den bereits beschriebenen Salzen wie NaCl, NaI und  $\text{ZnCl}_2$  nennen Pimpke et al. (2017) auch Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), welches eine Dichte von ungefähr  $1,3 \text{ g/cm}^3$  aufweist und erneut STP (Dichte bei ca.  $1,4 \text{ g/cm}^3$ ).

Gohla et al. (2021) verwendeten in ihrer Studie eine  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung mit einer Dichte von  $1,54 \text{ g/cm}^3$  für die Kunststoffe PVC, PET, PP und HDPE und als Medium Sand vom Strand. Für die Herstellung der Lösung wurden 770 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 500-600 ml deionisiertes Wasser ( $\text{dH}_2\text{O}$ ) in einem Becherglas (1000 ml) unter Rühren mit einem Glasstab gelöst. Es kommt zur Wärmeentwicklung, weshalb die Lösung nach der Auflösung des weißen Pulvers für 20 Minuten abgekühlt werden muss. Danach wurde die finale Konzentration gemessen. Das Sandmaterial und die ausgewählten Kunststoffe wurden in ein Becherglas gegeben und umgerührt, um eine realistische Probe herzustellen. Danach wurde die Lösung hinzugegeben und ebenfalls umgerührt. Nach ca. 15 Minuten wurde das aufschwimmende Mikroplastik dekantiert, gewaschen und gefiltert. Die restliche Lösung wurde gefiltert und wiederverwendet. Mit der Dichteseparation konnten sie bei einer einstufigen Dichteseparation eine Rückholrate von 90 % erreichen. Bei anderen Studien mit PVC und Natriumbromid ( $\text{NaBr}$ ) wurde eine Rückholrate von 85 % erzielt. Die Dichte von  $\text{NaBr}$  liegt bei ca.  $1,4 \text{ g/cm}^3$  und wird mit WGK 1 eingestuft. Aufgrund der Dichte können nicht alle Kunststoffe, wie z.B. POM rückgeholt werden. Die Kosten liegen ungefähr bei 67 €/kg. Bei NaI und PVC wurde ein Rückholrate von 97 % erreicht, aber nur bei der Durchführung mit einer zweiten Separationsstufe. NaCl liefert eine Rückholrate von ca. 68 – 97 %. Bis zu 97 % können auch bei der Verwendung von  $\text{ZnCl}_2$  erreicht werden, jedoch nur beim Größenbereich von 1-5 mm.

Wichtig bei der Betrachtung der unterschiedlichen Lösungen ist die Absetzphase. Diese unterscheidet sich von 15 Minuten bis hin zu 120 Stunden. Für die späteren Versuche wird eine Absetzzeit von 24 Stunden verwendet werden, da diese Zeitspanne häufig genannt und eine gute Rückholrate beschrieben wurde.

#### 2.4.4 Messverfahren für Mikroplastik

Wie bereits beschrieben haben Renner et al. (2018) neben den gängigsten Aufbereitungsprotokollen auch die Detektionsverfahren betrachtet. Als erste Methode wird die visuelle Examination beschrieben, welche in 79 % der 170 betrachteten Studien verwendet wurde, wobei dieses Verfahren sehr umstritten ist. Dabei wird die Probe entweder mit Hilfe eines Mikroskops, Elektronenmikroskops oder mit freiem Auge bis zu einer Größe von  $500 \mu\text{m}$  analysiert. Mit dem Elektronenmikroskop (SEM, scanning electron microscopy) können auch

kleinere Fragmente untersucht werden, diese Methode braucht jedoch eine längere und genaue Probenaufbereitung. Für die Durchführung der visuellen Detektion von Mikroplastik in Umweltproben können Protokolle verwendet werden, um eine einheitliche Vorgehensweise zu gewährleisten. Die Methode wird jedoch nicht als alleinständige Detektionsmethode vorgeschlagen.

Danach wird die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) vorgeschlagen, welche in 29 % der Publikationen eingesetzt wurde (Renner et al. 2018). Bei der Verwendung von FTIR wird die Probe durch Infrarotlicht in Schwingung gesetzt und das FTIR-Spektrum, welches charakteristisch für die Probe ist, gemessen. So ergeben sich, wie in Abbildung 6 gezeigt, bei den Wellenlängen im Bereich von 1060 bis 3150  $\text{cm}^{-1}$  unterschiedliche Peaks, je nach Art des Polymers. Das FTIR ist eine zerstörungsfreie, schnelle Methode, mit welcher simultane Bestimmungen von Größe, Anzahl und Zusammensetzung bei Partikeln  $< 2 \mu\text{m}$  gemacht werden können (Kerstan 2018).

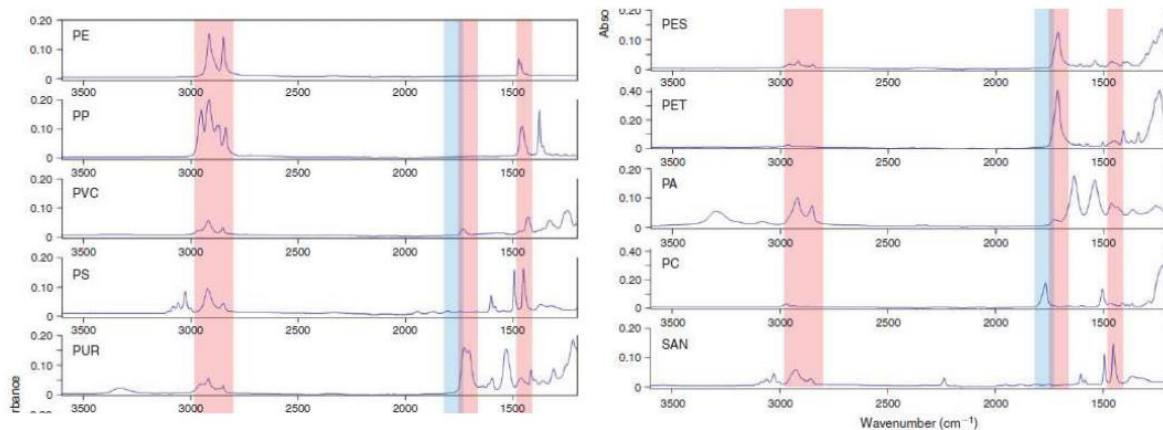


Abbildung 6: Identifikation von Kunststoffen mit FTIR anhand der Bandenregion (Kerstan 2018)

Beim FTIR unterscheidet man zwei unterschiedliche Einstellungen nämlich entweder die Beobachtung von zufälligen oder subjektiven Partikeln, oder die chemische Bildgebung von mehreren Bereichen mit Focal Plane Array (FPA) Detektor (Renner et al. 2018). Gemäß Al-Azzawi et al. (2020) entsteht bei der Messung mit FTIR häufig das Problem, dass Referenzproben mittels gedämpfter Totalreflexionsmodus (ATR, attenuated total reflection) erhalten werden, und bei Umweltproben häufig der  $\mu\text{FTIR}$ -Modus verwendet wird, weshalb eine Vergleichbarkeit der Spektren schwierig ist. Zwischen den Spektren der beiden Detektionsmethoden kann es bei den Ergebnissen zu Abweichungen kommen.

Al-Azzawi et al. (2020) verwendeten zum Beispiel einen goldbeschichteten Polycarbonatfilter (25 mm Durchmesser, Porengröße  $0,8 \mu\text{m}$ ) und ein  $\mu\text{FTIR}$ -Spektroskop auf einem Agilent Cary 620 Spektrometer gekoppelt an ein Agilent Cary 670 FTIR Mikroskop mit einem  $128 \times 128$  Pixel FPA Detektor. Die Bilder wurden im Reflexionsmodus mit einer Wellenlänge von 800 bis  $3750 \text{cm}^{-1}$  gemessen. Zuvor wurden Referenzpartikel gemessen und die Ergebnisse des ATR-

Modus mit dem  $\mu$ FTIR-Modus verglichen. Außerdem durchgeführt wurde eine thermische Analyse mittels TD-Pyr-GC/MS. Festgestellt wurde, dass der ATR-Modus nur für saubere Partikel geeignet ist, die groß genug sind, um individuell auf den ATR-Kristall gelegt zu werden. Dieser Modus ist also nicht für Umweltproben geeignet. Hier wurde auf FPA-FTIR gesetzt. Es wurden die Spektren von PET im  $\mu$ FTIR Modus und im ATR Modus gegenübergestellt, bei denen ein großer Unterschied, vor allem bei höheren Wellenlängen, zustande kommt. Dies liegt an der sinkenden Eindringtiefe des ATR bei steigender Wellenlänge, da schwächere Absorptionsbande bei ungefähr  $2900\text{ cm}^{-1}$  aufscheinen (Al-Azzawi et al. 2020). Auch verwendet werden zum Beispiel Cellulosefilter, wie in Hildebrandt et al. (2021) gezeigt ist. Auch hier wurde ein FPA-basiertes FTIR verwendet. Gleiches gilt für die Studie von Simon et al. (2018). Damit wurden der Zu- und Abfluss von zehn Kläranlagen in Dänemark untersucht.

Die Wahl der Filter, welche für das  $\mu$ FTIR herangezogen werden, spielen ebenso eine große Rolle, abhängig vom Material, den Porengrößen und der Dicke. Löder et al. (2015) verglichen Filter unterschiedlicher Zusammensetzungen: Cellulose-Nitrat, Cellulose-Acetat, Polyethylensulfone Membran, Durapore Membran (Polyvinyliden Difluorid), Isopore Membran (Polycarbonat), Fluoropore Membran (Polytetrafluoroethylen), GF/F (Borosilikatglas), ME 25 Membran (Mixed Cellulose Ester), Nylon Membran und Anodisc 25 (Aluminiumoxid) Filter. Getestet wurden die Filter mit einer Menge an PE-Partikel im Reflexions- und Transmissionsmodus bei verschiedenen Wellenlängenbereichen. Acht der hier genannten Filter sind nicht für die Verwendung des FPA-basierten  $\mu$ FTIR geeignet. Dies wurde entweder durch ihre IR-Eigenschaften hervorgerufen, da zu hohe diffraktive Fehler (Reflexionsmodus) entstanden oder es kam zu unklaren IR-Spektren. Nur der Polycarbonat- und der Aluminiumoxidfilter (Whatman Anodisc Filter) zeigten für die Messung ausreichende und gute Ergebnisse. Nur im Reflexionsmodus bei  $1440\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$  wurde der Aluminiumoxidfilter als nicht passend eingestuft (Löder et al. 2015). Hier wurden jedoch nur reine PE Partikel, und keine Umweltproben bezüglich der unterschiedlichen Filter getestet.

Neben der Analyse mit FTIR wird auch häufig die Raman-Mikroskopie eingesetzt (bei 14 % von 170 untersuchten Paper). Diese wird vor allem für sehr kleine Partikel bis  $< 20\text{ }\mu\text{m}$  eingesetzt (Renner et al. 2018). Raman ist eine schwingende Spektroskopietechnologie, die auf der inelastischen Schwingung von Licht basiert. Es werden Informationen in Form von Schwingungsspektren gewonnen, die durch die molekularen Schwingungen erzeugt werden (Araujo et al. 2018). Bei beiden (FTIR und Raman) gibt es zwei Messmethoden, eine bildgebende und eine partikelmessende Methode. Bei der Bildgebenden wird der Filter abgerastert, die Partikel als Pixel identifiziert und danach alle Partikel auf dem Filter chemisch analysiert. Das Ergebnis sind die erkannten Partikel in Form von Pixel. Bei der Partikelmessenden werden auch die Partikel identifiziert sowie die Partikel gezielt chemisch gemessen und als Partikel dargestellt. Es wird auch angemerkt, dass es für Raman keinen FPA-Detektor gibt und so Raman nicht für hochauflösende Bilder und große Untersuchungsflächen geeignet ist (Brandt et al. 2020). Meist wird eine Laserwellenlänge von  $532$  oder  $785\text{ nm}$  verwendet während die Versatzbereiche zwischen  $200 \pm 100$  und  $3000 \pm 1000\text{ cm}^{-1}$  variiert. Ein Problem ist hier die Dauer der Auswertung, welche teilweise bis zu

38 Stunden dauern kann (Renner et al. 2018). Auch Brandt et al. (2020) verwendeten ein Raman-Bildmikroskop (WITec Alpha 300R) mit einem 532 und 785 nm Laser. Verwendet wurde der 532 nm Laser mit einem Gitter von 600 l/mm und einem Spektrumbereich von 150 bis  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich wurde ein FTIR Mikroskop (PerkinElmer Spotlight 400) mit einem MCT Liniendetektor und einem MCT Single-Detektor verwendet sowie ein optisches Mikroskop (Zeiss Imager.Z2m). Alle Informationen wurden im Programm GEPARD zusammengefasst, welches zuerst die Bilder von Zeiss und GEPARD übernimmt und die Partikel ortet. Dann wird mit dem FTIR und dem Raman das Spektrum gemessen und evaluiert, das GEPARD-Programm bearbeitet die Ergebnisse. Es wurde der gesamte Filter abgemessen, verwendet wurde ein Silikonfilter mit  $50\text{ }\mu\text{m}$  Porengröße. Analysiert wurden insgesamt 80 verschiedene Umweltproben: aus Luft, Wasser, Sedimenten, Stränden und Böden.

Wie bereits beschrieben wurde, stellen die Whatman Anodisc Filter eine gute Anwendungsmöglichkeit für das FTIR dar. Prata et al. (2020) zeigten in ihrer Arbeit, bei der sie Mikroplastik in Weißwein mit PE-Stoppeln untersuchten, dass diese Filter auch für Mikro-Raman eingesetzt werden können. Sie verwendeten jene mit einem Porendurchmesser von  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ . Diese zeigten ein geringes Raman-Hintergrundsignal und schnitten im Vergleich zu Glasfaserfiltern besser ab. Verglichen wurde auch, dass eine Herabsetzung der Porengröße von  $0,7$  auf  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  eine Erhöhung der detektierten Partikeln pro Liter bewirkte.

Auch in der Studie von Song et al. (2021) wurde ein Whatman Anodisc Filter für die Raman-Messung von Mikroplastikproben verwendet. Eine Strandsandprobe wurde mit verdünnter Lithiumpolywolframat-Lösung ( $\text{Li}_2\text{O}_{13}\text{W}_{4-24}$ ) behandelt und für 24 Stunden in einem Becherglas stehen gelassen. Nach einem Dekantierschritt wurde die restliche Lösung mit einem  $20\text{ }\mu\text{m}$  Edelstahlsieb entfernt und die Partikel mit Wasser in ein Becherglas überführt und bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 Stunden getrocknet. Anschließend wurden die Partikel noch mit einer Fentons Reagenz-Lösung behandelt und wieder, nach einem Siebschritt mit dem  $20\text{ }\mu\text{m}$  Edelstahlsieb, einem Scheidetrichter mit der Lithiumpolywolframat-Lösung zur Dichteseperation für 24 Stunden zugeführt. Die Filtration erfolgte dann auf den Whatman Anodisc  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Filter,  $25\text{ mm}$  Durchmesser und  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  Porengröße. Beim Raman (DXR2, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) wurde der  $532\text{ nm}$  Laser und einer Belichtungszeit von 1 bis 3 Sekunden eingestellt, und eine  $3\text{-}5\text{ mW}$  Laserpower verwendet.

Wie zuvor erläutert werden in den verschiedenen Publikationen unterschiedliche Messmethoden verwendet. Die Ergebnisse können jedoch nicht miteinander verglichen werden, da es zu unterschiedlichen Interpretationsmöglichkeiten kommen kann. Dong et al. (2022) untersuchten acht verschiedene Mikroplastikpartikel mit einem LDIR, Raman, FPA-FTIR und O-PTIR. Der 8700 LDIR von Agilent bestrahlt die Probe mit einem mid-IR Quantum Cascade Laser (QCL) und die reflektierte Strahlung wird mit einem thermoelektrischen mercury-cadmium-telluride (MCT) Detektor detektiert. Für die Probenanalyse werden Objektträger (Kevley slides mit einer reflektierenden Beschichtung) verwendet. Die Kamera macht zuerst ein Bild von der Slideoberfläche und verwendet dann ein Licht mit einer Wellenlänge von  $1800\text{ cm}^{-1}$  mit einem  $0,72$  numerischem Apparaturobjektiv für eine

theoretische räumliche Auflösung von 4,7  $\mu\text{m}$  um die Partikel zu untersuchen, zählen, lokalisieren und zu messen. Dann werden die IR-Spektren der Partikel gemessen und mit Referenzspektren verglichen. Bei der Messung mit Raman wurde die WITec ParticleScout Software eingesetzt. Auch hier wird zuerst die Oberfläche untersucht und dann die Partikel gezählt, lokalisiert, die Raman Spektren gemessen und mit der Datenbank der Software verglichen. Dies kann mit der Vorgehensweise des 8700 LDIR von Agilent verglichen werden. Es wurde ein 532 nm Laser und die x20 und x100 Objektive verwendet. Untersucht wurden die Wellenlängenbereiche von 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$ . ParticleScout wurde außerdem für die Zählung und Ausmessung der Partikel verwendet. Für die Messung mit FPA-FTIR wurde ein LUMOS II FTIR verwendet mit einem 32x32 Pixel Focal Plane Array (FPA) Detektor. Auch hier wurden zwei Programme zur Identifikation, Zählung und Ausmessung der Partikel eingesetzt, nämlich siMPle und Purity Microplastics Finder. Hierfür wurden Aluminiumoxidfilter und Silikonfilter verwendet und eine Wellenlänge von 750 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  eingestellt. Das Programm Purity verglich die Partikel dann mit der Datenbank im Bereich von 1250-3600  $\text{cm}^{-1}$ . Außerdem verwendet wurde das O-PTIR, hier verfügt das System über einen QCL mit einem Wellenlängenbereich von 800-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Die Probe wird durch die IR-Strahlung angeregt und ein photothermaler IR-Effekt erzeugt, wobei der Brechungsindex verändert wird. Es wurde ein 532 nm Laser und ein x40 Objektiv verwendet. Vergleicht man die Ergebnisse und die Performance der einzelnen Aggregate, so ergeben sich einige Unterschiede. Bei der Messgeschwindigkeit konnte nur das LDIR als schnell bezeichnet werden. Die Messung der Größe ist auch nur beim LDIR und beim Raman möglich, nicht aber beim FPA-FTIR oder dem O-PTIR. Bei der Untersuchung von Standardproben schnitten das Raman, das FPA-FTIR und das O-PTIR bei der Identifikation der Proben gut ab, nicht jedoch das LDIR. Bei der Quantifizierung konnte nur das Raman gute Ergebnisse erbringen. Betrachtet man jedoch Umweltproben, so schließen bei der Identifikation der Partikel nur das FTIR und O-PTIR gut ab, nicht jedoch das Raman. Gleiches gilt für die Quantifizierung (Dong et al. 2022).

### 2.4.5 Mikroplastikmengen in Kläranlagen

Schwierig bei der Darstellung der Resultate sind die unterschiedlichen Einheiten bei den Ergebnissen. So werden diese häufig entweder als Partikel pro Liter oder pro Kilogramm angegeben sowie als Partikelmasse in Milligramm pro Liter oder pro Kilogramm. Häufig unterscheiden sich auch die Bezugsweisen pro Kilogramm, also entweder pro Kilogramm Trockenmasse oder als Schlamm (Lusher et al. 2018).

Talvitie et al. (2015) beschrieben, dass die Kläranlage eine Senke für Mikroplastik ist. Hier wurden die Abwässer beim Zulauf, nach der Vorklärung, der Belebungsstufe, der Nachklärung und dem Ablauf nach zusätzlicher Reinigung mit einem Filter beprobt. Es gab mehrere Siebkolonnen bei 20, 100 und 200  $\mu\text{m}$ , der genaue betrachtete Korngrößenbereich wurde nicht beschrieben. Im Zulauf wurden 180 Textilfasern und 430 synthetische Partikel pro Liter gefunden. Nach der Vorklärung enthielt das Abwasser nur mehr 14,2 Textilfasern und 290,7 Partikel pro Liter und nach der Belebungsstufe nur mehr 13,8 Fasern und 68,6 Partikel pro Liter. Beim Abfluss konnten nur mehr 4,9 Fasern und 8,6 Partikel im Durchschnitt pro Liter festgestellt werden, was eine Minimierung der Mikroplastikbestandteile um ca. 97-98 %

bedeutet. Außerdem wurden auch die Sedimente beim Ablauf untersucht, wobei hier im Mittel 1,7 Fasern, 1220 schwarze Kohlenstoffpartikel, 7,2 synthetische Partikel und 70 ringförmige Partikel pro kg Sediment gefunden wurden. Es ist nicht genauer beschrieben, worum es sich hier bei den schwarzen Kohlenstoffpartikeln handelt, nur dass sie sich aufgrund ihrer ölbasierten, blau-schwarz schimmernden Optik von den anderen Partikeln unterschieden. Bei dieser Studie wurden jedoch nur eine Dichteseperation und keine chemische Behandlung bei den Sedimenten durchgeführt, bei den Abwässern wurde auf Filtration aufgebaut. Als Detektionsmethode wurde das FTIR eingesetzt (Talvitie et al. 2015).

Bei den Klärschlammuntersuchungen des Umweltbundesamtes ergaben sich große Spannweiten bei den Ergebnissen. So variierten die Mikroplastikpartikel von ca. 2400-630000 Stk/kg, was einen Durchschnitt von 85000-103000 Stk/kg bedeutet. Hier lagen der Großteil der Partikel im Größenbereich von 0,05 bis 1 mm und nur ein kleiner Teil im Bereich von 1 bis 5 mm. Der hohe Wert einer Kläranlage bis zu 630000 Stk/kg konnte auf den starken Einfluss einer nahegelegenen industriellen Einleitung erklärt werden. Der kleine Wert von 2400 Stk/kg hingegen wurde bei einer kleinen, ländlich gelegenen Kläranlage gefunden. Auch das Vorhandensein von Reifenabriebpartikeln wurde untersucht. Es wird jedoch nicht weiter darauf eingegangen, wie hier die Probenaufbereitung oder Detektion erfolgt. Es wurden ca. 2,56 bis 45,06  $\mu\text{g/g}$  Klärschlammproben gefunden. Es konnte eine erhöhte Abriebmenge in Kläranlagen mit Mischkanalsystem festgestellt werden. Es wurden die Größenbereich von  $> 20$ ,  $> 50$  und  $> 100 \mu\text{m}$  untersucht (Sexlinger et al. 2021).

Die Untersuchung des Klärschlammes von Chinas größter Kläranlage ergaben im Durchschnitt ca.  $4044 \pm 1359$  Partikel pro Kilogramm Schlamm im Trockengewicht (Xu et al. 2020). Der genaue untersuchte Korngrößenbereich wurde nicht beschrieben, es wurde ein  $> 50 \mu\text{m}$  Sieb verwendet.

Bei Siegel und Thyen (2020) wurde neben dem Ablauf und dem Klärschlamm auch der Sandfang und das Rechengut untersucht. Hier wurden beim Sandfang  $1,9 \pm 3,8$  Mio. Stk/Jahr (a) und beim Rechengut  $0,04 \pm 0,03$  Mio. Stk/a detektiert. Beim Klärschlamm liegt die Konzentration im Bereich von ca.  $2321 \pm 1263$  Mio. Stk/a und beim Abfluss  $0,9 \pm 0,8$  Mio. Stk/a. Beim Sandfang, dem Klärschlamm und dem Ablauf wurden vermehrt Partikel im Bereich von 0,4 – 1 mm gefunden, beim Rechengut eher im Bereich von 1-5 mm. Auch bei der Studie von Mintenig (2014) wurden neben dem Ablauf auch der Klärschlamm und der Sandfang untersucht, wobei aufgrund der fehlerhaften Aufbereitung des Sandfangs hier keine Ergebnisse erzielt wurden. Beim Ablauf wurden insgesamt 270 bis 1419 Partikel pro Kubikmeter Ablauf ( $\text{m}^3$ ) festgestellt. Es gab jedoch bei der Untersuchung der 12 Kläranlagen auch einen Ausreißer mit 13700 Stk/ $\text{m}^3$ . Bei einer der untersuchten Kläranlagen lag vor dem Ablauf noch ein zusätzlicher Filter vor, der die Mikroplastikfracht von 1131 Partikel auf 29 Stk/ $\text{m}^3$ , also um 97 % senkte. Betrachtet man die Mikroplastikmengen auf die Jahresfracht, so ergeben sich ungefähr 9,3 Mio. bis 8,3 Mrd. Partikel pro Jahr. Bei der Kläranlage mit zusätzlichem Filter konnte die Konzentration von 14,7 Mrd. auf 372 Mio. Partikel pro Jahr gesenkt werden. Bei den Klärschlämmen ergeben sich Konzentrationen im Bereich zwischen 1041 und 24129 Partikel pro Kilogramm Trockenmasse. Hochgerechnet auf die gesamte

produzierte Klärschlammmenge pro Jahr ergibt sich eine Fracht von 1,2-5,7 Mrd. Partikel. In dieser Aufstellung wurden jedoch die Mikroplastikfasern nicht miteinbezogen (Mintenig 2014; Mintenig et al. 2017).

Häufig wurden nur die Abläufe von Kläranlagen auf Mikroplastikpartikel untersucht, da die biologisch organische und anorganische Matrix geringer und so die Probenaufbereitung nicht so kompliziert ist, wie bei Schlämmen und anderen Sedimenten. Dyachenko et al. (2017) detektierten bei der Untersuchung des Ablaufs auf Mikroplastik ungefähr 0,4 Partikel pro Liter als maximale Konzentration über einen Zeitraum von fünf Monaten bei 24 Stundenmessungen. Bei der Untersuchung einer amerikanischen Kläranlage wurden auch im Durchschnitt weniger als 1 Partikel pro Liter festgestellt. Die durchschnittlichen Werte lagen im Bereich von 0,0004 bis zu 0,195 Partikel pro Liter. Hochgerechnet auf die Abwassermenge pro Tag würden dies  $4,4 \times 10^6$  Stück pro Anlage pro Tag bedeutet, die wieder in die Umwelt gelangen. Davon waren 59 % Partikel, 33 % Fragmente, 5 % Folien, 2 % Schäume und 1 % Pellets (Mason et al. 2016).

Als Einflussparameter für die Mikroplastikkonzentrationen nennen Sexlinger et al. (2021) den Urbanisierungsgrad für Partikel im Bereich von 1 bis 5 mm. Dies könnte aufgrund der Kanalsysteme entstehen, da in urbanen Regionen eher ein Misch- und in ländlichen Regionen eher ein Trennkanalsystem verwendet wird. Bei Mischkanalsystemen wurde ein höherer Mikroplastikanteil im Bereich  $> 1$  mm festgestellt. Einen weiteren Einfluss zeigt die Einleitung von Industrieabwässern. Große Mengen wurden vor allem in Bezug auf Kunststoffindustrien festgestellt. Keinen Einfluss zeigen die Größe der Kläranlage bezogen auf den Einwohnerwert. Der Einsatz von Co-Substraten, also die zusätzliche Fermentation von Bioabfällen ist nicht ausreichend untersucht, da dies wenig Anwendung in Österreich findet. Bei den Untersuchungen von Sexlinger et al. (2021) wurden jedoch bei Co-Fermentation anwendenden Kläranlagen höher Konzentrationen im Bereich von  $> 1$  mm festgestellt. Der Einfluss von Klärschlamm-trocknungsanlage auf die Mikroplastikkonzentration im Schlamm wird als nicht relevant angesehen. Gemäß den Recherchen von Sexlinger et al. (2021) variieren die Konzentrationen im Bereich von 1701 –  $4 \times 10^6$  Stk./kg TM.

Zusammenfassend sind ausgewählte beschriebene Mikroplastikkonzentrationen noch einmal in Tabelle 6 dargestellt. Es variieren die Einheiten und es wurden unterschiedliche Medien der Kläranlage untersucht. Außerdem handelt es sich hier teilweise um sehr geringe Mengen an Mikroplastik verglichen mit anderen Studien. Heider (2022) fand zum Beispiel bei den Untersuchungen von Nano- und Mikroplastik eine Million Partikel pro Liter in Babyflaschen. Meist wird auch der untersuchte Korngrößenbereich nicht genauere beschrieben, welche für die Interpretation der Ergebnisse jedoch wesentlich wären. Außerdem werden oft nicht sämtliche Korngrößenbereich  $< 5$  mm betrachtet, sondern nur bestimmte ausgewählte Fraktionen. Dies korreliert auch mit der Untersuchungsmethode. Wird nur die FTIR-Spektroskopie verwendet, so handelt es sich meist um größere Korngrößenfraktionen, wie bei Sexlinger et al. (2021), Siegel und Thyen (2020) oder Mintenig (2014) ersichtlich ist.



Tabelle 6: Zusammenfassung der Mikroplastikkonzentrationen in Klärschlammproben aus ausgewählten Literaturquellen

Medium	Aufbereitungsmethode	Korngrößenbereich	Ergebnis	Einheit	Quelle
Abwasser Zulauf	Probenahme mit Edelstahlfilter und Dichteseparation mit NaCl; Analyse mit Stereomikroskop (Wild Heerbrugg, magnification $\times 50$ ),	$\geq 20 \mu\text{m}$ (Edelstahlsiebkolonne bei 200, 100 und $20 \mu\text{m}$ ) - keine genauere Angabe über gemessenen Korngrößenbereich	180	Stk. / l	(Talvitie et al. 2015)
Abwasser Vorklärung			430		
			14,2		
Abwasser BB			290,7		
			13,8		
Abwasser Ablauf			68,6		
			4,9		
Sediment Ablauf			8,6	Stk. / kg	
			1,7		
			1220		
Klärschlamm (inkl. Reifenabrieb)	Behandlung mit Wasserstoffperoxid und chemische Behandlung (ungenau beschrieben), Siebkaskade, Messung mit FTIR	0,05-1mm (mit FTIR-Transmission) und 1-5 mm (ATR-FTIR)	2400-630000	Stk. / kg	(Sexlinger et al. 2021)
		$\geq 20 \mu\text{m}$ - keine genauere Angabe über gemessenen Korngrößenbereich	<b>2,56-45,06</b>	<b><math>\mu\text{g} / \text{g}</math></b>	
Klärschlamm	Dichteseperation mit NaCl und $\text{ZnCl}_2$ und Behandlung mit Wasserstoffperoxid, Messung mit FTIR	$\geq 50 \mu\text{m}$ - keine genauere Angabe über gemessenen Korngrößenbereich	$4044 \pm 1359$	Stk. / kg	(Xu et al. 2020)

Medium	Aufbereitungsmethode	Korngrößenbereich	Ergebnis	Einheit	Quelle
Sandfang	Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Dichteseparation mit $ZnCl_2$ , Messung mit FTIR	0,4–5 mm	$1,9 \pm 3,8$	Mio. Stk. / a (hochgerechnet)	(Siegel und Thyen 2020)
Rechengut			$0,04 \pm 0,03$		
Klärschlamm			$2321 \pm 1263$		
Abwasser Ablauf			$0,9 \pm 0,8$		
Abwasser Ablauf	Behandlung mit Enzymen und Dichteseperation mit $ZnCl_2$ , Messung mit FTIR	50 $\mu$ m-5 mm	270-1419	Stk. / m <sup>3</sup>	(Mintinig 2014)
Klärschlamm			Behandlung mit NaOH (Neutralisation mit HCl) und Dichteseperation mit NaCl, Messung mit FTIR	9,3 Mio.-8,3 Mrd. (berechnete Fracht)	
	1041-24129			Stk. / kg TM	
			1,2 Mio.-5,7 Mrd. (berechnete Fracht)	Stk. / a	
Abwasser Ablauf	Behandlung mit Fentons Reagenz und Dichteseperation mit NaCl, Messung mit Raman und FTIR	keine genauere Angabe über gemessenen Korngrößenbereich	0,09 (24 h Probe)	Stk. / gallon	(Dyachenko et al. 2017)
			0,64 (2 h Probe bei Maximalfluss)		

## 3 Methodik

Kapitel 3 beschreibt die durchgeführten vorbereitenden Versuche sowie die Probenahme des Klärschlammes vor und nach Zugabe von Flockungsmitteln und des Sandfangmaterial. Es werden die gewählten Kläranlagen vorgestellt, und anschließend die einzelnen Aufbereitungsschritte und die Untersuchungsmethoden beschrieben. Die einzelnen Ergebnisse werden im Kapitel 4 angeführt und diskutiert.

### 3.1 Vorbereitende Versuche

Bevor mit den eigentlichen Versuchen gestartet werden konnte, wurde versucht mögliche Fehlerquellen bei der Dichteseperation und der Filtration zu eliminieren, und um festzustellen, ob eine Analyse mittels Laserbeugungs-Partikelmessgerätes eine geeignete Methode für die Erfassung der Korngrößenverteilung ist.

Bei der Literaturrecherche wurde festgestellt, dass Informationen aus Publikationen oftmals sehr grob beschrieben sind und ein genaues Vorgehen nicht abgeleitet werden konnte. Es wurde versucht, den Anleitungen so gut wie möglich zu folgen und Fehlerquellen vor Beginn der eigentlichen Versuche zu erkennen und zu umgehen.

#### 3.1.1 Dichteseperation und Filtration

Wie bereits beschrieben gibt es unterschiedliche Lösungen zur Dichteseperation von Mikroplastik von anorganischer Matrix. Aufgrund der negativen Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen von NaI und  $ZnCl_2$  wurde wie in Gohla et al. (2021) eine  $K_2CO_3$ -Lösung wie in der Publikation hergestellt, sprich für einen Liter Lösung wurden 770 g Kaliumkarbonat eingewogen. Für die ersten Versuche wurde ein Sandfangmaterial der Kläranlage Knittelfeld, gezogen am 25.11.2021, verwendet. Da es sich hierbei nur um vorbereitende Untersuchungen handelt, wurde kein Probenahmeplan oder -protokoll erstellt und keine genaueren Vorgaben für die Probenahme und den Transport berücksichtigt. Dieses Probenmaterial wurde bei 500 °C für eine Stunde im Ofen behandelt, um die organische Matrix zu entfernen. Anschließend wurde das Material zum Abkühlen in einen Exsikkator gegeben. Das Material wurde nicht gesiebt. Für den ersten Versuch wurde ein 400 ml Becherglas und eine Antistatikpistole verwendet. Mit einem Metallspatel erfolgte die Einwaage von 0,1391 g Polyethylen ins Becherglas (Verwendung der Waage Metter Toledo XS 205 Dual Range), welches vom Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung mit einer Schlagkreuzmühle hergestellt und bei 0,5 mm gesiebt wurde (Zeit  $t = 632$  min für die Zerkleinerung, vom 18.12.2020). Das PE Material befindet sich in einem Druckverschluss Kunststoffbeutel (meist auch Polyethylen, also keine Querkontaminationen durch andere Kunststoffarten). Um die Elektrostatik zu minimieren, wurde die Antistatikpistole mehrmals auf das Material gerichtet (im Beutel, auf dem Metallspatel und im Becherglas), es konnten aber bei späteren Versuchen keine Unterschiede festgestellt werden, weshalb diese nicht weiterverwendet wurde. Anschließend wurden 100,10 g des präparierten Sandfangmaterial und 250 ml  $K_2CO_3$ -Lösung zugegeben. Die Suspension wurde ca. zwei Minuten mit einem Glasstab durchgerührt und für 15 Minuten

für das Absetzen stengelassen. Wie in Abbildung 7 gezeigt wird, sammelt sich die Polyethylen Probe gut im oberen Bereich der Lösung an. Das PE-Material war aufgrund seiner geringen Dichte für die ersten Versuche gut geeignet. Für das Dekantieren der Probe wird ein Versuch mit einem kleineren Becherglas gebraucht, da es sonst zu Verwirbelungen kommt und kleine Tonpartikel mit abgetrennt werden. Beobachtet wird eine starke Anhaftung des Mikroplastiks an der Oberfläche des Becherglases und des Glasstabes. Diese mussten öfters mit deionisiertem Wasser abgespült werden.



Abbildung 7: Dichteseparationsversuch von Polyethylen (< 0,5 mm) und getrocknetem Sandfangmaterial der Kläranlage Knittelfeld mit einer  $K_2CO_3$ -Lösung (Bild 1 und 2) und der Mikroplastikrückstand nach der Filtration im Filtrationsrohr (Bild 3)

Anschließend wurde versucht die Rückholbarkeit (Wiederfindungsrate) des Polyethylens mit der Lösung festzustellen. Hier wurden zuerst vier Polycarbonatfilter (Isopore TM 0,4  $\mu m$  PC-Membran 25 mm) mit einer METTLER MT 5 Mikrogrammwaage eingewogen und der Mittelwert gebildet ( $m_{\text{Filter}} = 4,7795 \text{ mg}$ ). Dann wurde der Polyethylen auf ein Stück Papier eingewogen ( $m_{\text{PE},1} = 15,053 \text{ mg}$ ) und das PE-Material in ein 250 ml Becherglas gegeben, zusätzlich zu 50 g der getrockneten Sandfangprobe. Die Separation wurde wie bereits beschrieben durchgeführt und die dekantierte Suspension anschließend mit einem Glasfilter bestehend aus einem 2 l Kolben, einem Kunststoffstopfen, einem Filteraufsatz aus Glas, dem Polycarbonatfilter, einer 15 ml Glasröhre, einer Vakuumpumpe mit Schlauch und einer Klemme, abfiltriert. Hier muss beachtet werden, dass die Glasröhre, in welche die Suspension geleert wird, immer mit Lösung bedeckt sein muss, während die Pumpe läuft, da sonst die Umgebungsluft mitangesaugt und die Probe verfälscht oder kontaminiert werden könnte. Sobald die gesamte Lösung zugegeben wurde, wird der Rand laufend mit deionisiertem Wasser gespült. Auch hier ergibt sich wieder das Problem mit der Anhaftung am Glasrand der Röhre und am unteren Ende der Röhre, da es hier zu einer Vergrößerung der Öffnung kommt. Außerdem wurde festgestellt, dass die Filterflächen sehr stark mit feinen Tonpartikeln belegt und der Filter somit überladen war. Die einzelnen Mikroplastikpartikel waren mit freiem Auge erkennbar. Aufgrund der überladenen Fläche des Filters wurde die Lösung nicht gut mit der Pumpe abgesaugt. Um das restliche Mikroplastik, welches in der Mündung des Glasrohres

anhaftete, zu erfassen wurde ein zweiter Filter verwendet und dies in der Auswägung berücksichtigt. Ein weiteres Problem war, dass bei der Ablösung des Filters vom Filteraufsatz Partikelagglomerate nicht anhafteten, sondern wegsprangen. Insgesamt wurde bei der Auswägung der Filter festgestellt, dass 20-mal mehr Sandfangmaterial abfiltriert wurde als das eigentliche Mikroplastik ( $m_{\text{Sandfang}} = 20,6935 \text{ mg}$ ,  $m_{\text{PE},2} = 0,8995 \text{ mg}$ ). Somit gingen insgesamt 14,1535 mg Mikroplastik verloren, was einer gesamte Rückholrate von  $\sim 6 \%$  entsprach. Als Probleme werden also hier die Anhaftung der Kunststoffpartikel an der Glasoberfläche und die zu große Beladung des Filters mit Sandfangmaterial eruiert. Außerdem stellt der Schritt des Dekantierens ein zu ungenaues Vorbereitungsverfahren dar, da Mikroplastik im Becherglas zurück und unentdeckt bleiben könnte.

Einige Publikationen verwenden für die Dichteseperation einen Scheidetrichter, also wurden dieselben Versuche, zuerst ohne Abwiegen mit einer Mikrogrammwage versucht. Es wurde die Lösung dekantiert und in einen Scheidetrichter überführt, um hier die feinen Partikel abzutrennen. Um die Anhaftung der Partikel zu minimieren wurde ein Tropfen eines handelsüblichen Spülmittels zugegeben und die Suspension anschließend stark umgerührt. Es konnte schnell erkannt werden, dass sich in der Mitte keine Agglomeration an Partikeln bildet (siehe Abbildung 7), da die Oberflächenspannung durch die Zugabe des Spülmittels zerstört wird. Die aufschwimmenden Partikel konnten wesentlich besser dekantiert werden. Vor Durchführung der Separation im Scheidetrichter, mussten das Sandfangmaterial, wie auch später die restlichen Proben, einer Siebkolonne zugeführt werden, in der die Korngrößen  $> 2,5 \text{ mm}$  entfernt wurden. Die Partikel  $< 2,5 \text{ mm}$  werden mit den in Kapitel 3.5 vorgesehenen Schritten für die Messungen vorbereitet. Um eine Abtrennung des anorganischen Materials zu gewährleisten, muss der Scheidetrichter über eine Bohrung von 6 mm verfügen (meist bei einer Größe des Scheidetrichters von mindestens 1000 ml).

Der Versuch mit dem Scheidetrichter zur Errechnung der Rückholrate wurde mehrmals durchgeführt und es wurden dieselben Probleme beobachtet. Der Scheidetrichter für 1000 ml und einer Bohrung von 6 mm wird als geeignet betrachtet, sofern das Sandfangmaterial vorher mit einem Edelstahlsieb von mindestens 2,5 mm abgeseibt wird, da es sonst zur Verkeilung der Partikel an der Bohrungsöffnung kommt. Wie bereits beschrieben ist der Dekantierschritt sehr ungenau, wesentlich besser funktioniert die Zentrifuge. Für die Fraktion  $< 1 \text{ mm}$  wurde eine Menge getrockneten Sandfang im Bereich von 1,8-5,0 g gewogen. Zuvor wurde der getrocknete Sandfang mit einem 0,500 mm Edelstahlsieb gesiebt. Der Sandfang wurde dann in den Scheidetrichter überführt, genauso wie die  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung mit einem Volumen von 75–150 ml.

Außerdem wurde eine Spülmittel-Reinstwasser Mischung zugegeben und der Scheidetrichter anschließend gut geschüttelt. Beim Reinstwasser kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Mikroplastikpartikel enthalten sind. Dann wurde der Scheidetrichter mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung gespült, um die anhaftenden Sand- und Mikroplastikpartikel vom Rand zu lösen. Festgestellt wurde, dass anfänglich 75 ml reichen, um einen Absetzeffekt zu erzielen, da danach noch mit der Lösung gespült wird und sich so das Volumen im Scheidetrichter vergrößert. Nach einer Absetzphase von 24 Stunden wurde der Verschluss gelöst und die unteren 80 % der Lösung

abgelassen. Wichtig ist hier, dass sich feine Tonpartikel zwischen dem Stopfen und der Wand verkeilen können und so das Öffnen schwierig oder nicht machbar sein kann. Dies kann teilweise durch Klopfen auf die Außenwand und das Tauchen in ein Ultraschallbad gelöst werden. Wenn noch mehrere größere Schwebepartikel vom Sandfang in der Lösung vorhanden waren, wurde der Scheidetrichter nochmal geschüttelt und die Ränder wieder abgeschwemmt. Die Schwebepartikel setzten sich dann meistens sehr schnell ab und konnten direkt wieder abgelassen werden. Dieser Vorgang wurde mehrmals durchgeführt und die Absetzphase von 24 Stunden noch einmal eingehalten, falls nötig. Bei einem erneuten Filtrationsversuch wurde festgestellt, dass zu viele feine Tonpartikel vorhanden waren, und so die Filterfläche zu schnell verstopfte. Also wurde im darauffolgenden Schritt die oberen 100 ml aus dem Scheidetrichter in Zentrifugierröhrchen à 50 ml überführt. Wichtig ist hier, dass die Röhrchen ungefähr gleich viel Masse aufweisen und entweder zwei oder vier Röhrchen eingesetzt werden, da es sonst zu einem Ungleichgewicht in der Zentrifuge kommt. Verwendet wurde eine eppendorf Centrifuge 5804 bei 2900 Umdrehungen pro Minute. Um eine ausreichende Separation der Mikroplastikpartikel vom Tonanteil zu erreichen, müssen 3 bis 5 Minuten eingestellt werden. Der obere Teil der Lösung wurde dann zur Filtration überführt. Hier muss darauf geachtet werden, dass die Lösung nicht zu schnell um geleert wird, da sich die unten angesammelten Partikel sonst mitreißen lassen. Aber auch nach diesem Schritt ergab sich das Problem der fehlenden Anhaftung der Partikel auf der Filteroberfläche. In der nächsten Abbildung sind die Zentrifugierröhrchen mit den aufschwimmenden Mikroplastikpartikeln und den sich unten angesammelten Tonpartikeln visualisiert. Außerdem sieht man den überführten Filter in der Petrischale, und die nicht anhaftenden Partikel.

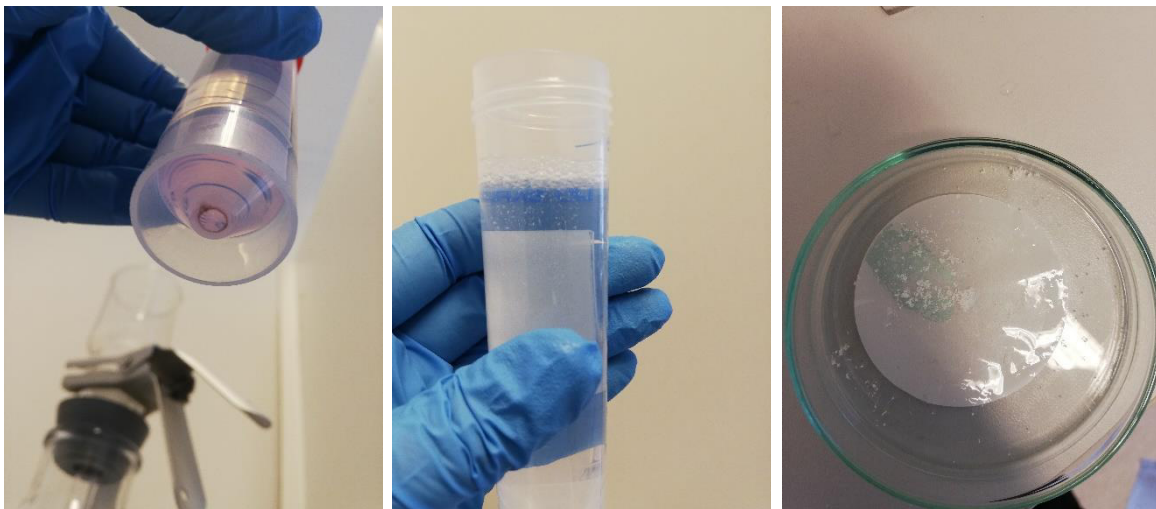


Abbildung 8: Dichteseparationsversuch mit Scheidetrichter und Zentrifuge – Bild 1: abgelagerte Tonpartikel; Bild 2: auftreibendes Mikroplastik; Bild 3: Petrischale mit Filter, Mikroplastik

Für die Rückholrate wurde das zuvor eingewogene Mikroplastik vom Filter und der Petrischale gelöst und auf einem Blatt Papier ausgewogen.

Ursprünglich eingewogen wurden 16,385 mg und nach der Dichteseperation im Scheidetrichter mit anschließendem Zentrifugierschritt wurden 11,688 mg zurückgeholt, was einer Rückholrate von 72 % entsprach.

Da die Filter mit einem Durchmesser von 25 mm zu klein sind wurden jene mit 47 mm verwendet. Hier ist aber das Abwägen auf der Mikrogrammwaage schwierig, da je nachdem wie zentriert der Filter auf der Wiegefläche liegt unterschiedliche Werte durch die Waage ausgegeben werden. Generell wurde bei den Versuchen festgestellt, dass die Dichteseperation sehr wenig bis nicht in der Literatur beschrieben wird, obwohl wie hier gezeigt, einige Probleme auftauchen. Zusätzlich sollte der Dekantierschritt durch eine Zentrifuge getauscht werden.

### 3.1.2 Korngrößenverteilung

Es wurden Versuche gemacht, um zu sehen, ob eine Messung der Korngrößenverteilung eine sinnvolle Methode für Mikroplastik ist und ob dadurch verwertbare Aussagen gemacht werden können. Dafür wurde das bereits erwähnte Polyethylen Mikroplastik vom Aufbereitungsinstitut der Montanuniversität in unterschiedlicher Form untersucht. Als Gerät wurde ein HELOS (H4439) & QUIXEL Laserbeugungs-Partikelmessgerät des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes verwendet. Vor der ersten Messung wurde eine Referenzmessung mit destilliertem Wasser durchgeführt. Für die Messung sind mindestens 300 ml nötig. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Einstellungsdaten des Gerätes angeführt.

Tabelle 7: Einstellungen des Laserbeugungspartikelmessgerätes des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der Montanuniversität Leoben

Geräteeinstellungen des Laserbeugungspartikelmessgerätes	
Gerät	HELOS (H4439) & QUIXEL
Software	PAQXOS 5.1.1
Linse	RS: 0,5/4,5...875 µm
Küvettenweite	2 mm
Füllstand	Niedrig
Temperatur	20 °C
Beschallung	10 s bei 100 % Leistung, 5 s Pause
Pumpengeschwindigkeit	600 U/min

Nach der Referenzmessung mit destilliertem Wasser bzw. nach jeder Messung der Proben wurde der Messungsraum mit Ultraschall beschallt, um Anhaftungen und Agglomerate aufzulösen. Danach wurden die Proben hinzugegeben. Wichtig ist hier die optische Dichte zur Auswertung. Wenn diese zu gering ist, kann der Detektor keine Lichtbeugung vom Laser

aufnehmen und auswerten. Bei jedem Messdurchgang wurden drei Messungen gemacht. In der Auswertung ist die Partikelkorngröße in  $\mu\text{m}$  gegen die Verteilungssumme  $Q_3$  in Prozent und die Verteilungsdichte  $q_3$  in Prozent aufgetragen.

- 1. Probe: PE-Mikroplastik wurde zu 300 ml destilliertem Wasser mit einem Spatel großzügig hinzugegeben. Dafür wurde eine optische Dichte von 0,38 % (Mittelwert der drei Messungen) eingestellt. Die Signalstärke betrug 94,58 %. Die Auswertung ist in Abbildung 9 dargestellt.

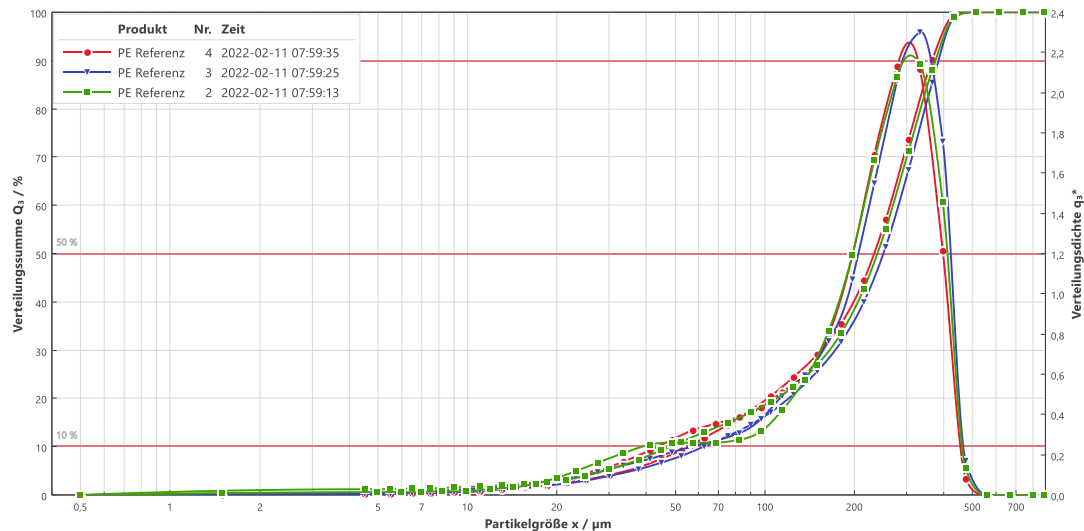


Abbildung 9: Ergebnisse der Korngrößenverteilung des PE-Referenzmaterials in destilliertem Wasser

Zu erkennen ist hier, dass das Material offensichtlich gesiebt wurde, da ein sehr scharfer Trennschnitt bei 500  $\mu\text{m}$  zu erkennen ist. Die Partikelgröße  $x_{90}$  beträgt im Mittelwert 377,26  $\mu\text{m}$ .

- 2. Probe: Hier wurde zuerst ein Dichteseparationsversuch wie bereits beschrieben durchgeführt und ca. 80 ml der Kaliumkarbonat Lösung mit Mikroplastik in ein Becherglas überführt. Hier ist anzumerken, dass neben dem Mikroplastik außerdem feine Tonmineralpartikel vorhanden waren. Diese wurden nicht durch zusätzliche Separationsschritte mit einem Scheidetrichter oder eine Zentrifuge entfernt. Für diesen Durchgang wurde vorher keine Referenzmessung durchgeführt. Die ca. 80 ml (bzw. oberen 50 ml) Probensuspension wurden hinzugegeben und mit destilliertem Wasser bis zur Grenze von 300 ml aufgefüllt. Bei einer Referenzmessung wären zuerst die 300 ml Wasser hinzugegeben worden und dann ca. 80 ml, wodurch die Probensuspension noch mehr verdünnt worden wäre (dann insgesamt 380 ml). Wichtig ist, dass nicht der gesamte Inhalt des Becherglases zugegeben werden konnte, da sonst die unten schwimmenden Tonpartikel in noch größeren Konzentrationen vorgelegen wären. Es wurde versucht, nur die oberen ca. 50 ml zu verwenden. Es wurden wieder drei Messungen durchgeführt, die mittlere optische Dichte betrug 1,54 % und die mittlere Signalstärke 95,59 %. Das Ergebnis ist in Abbildung 10 abgebildet.



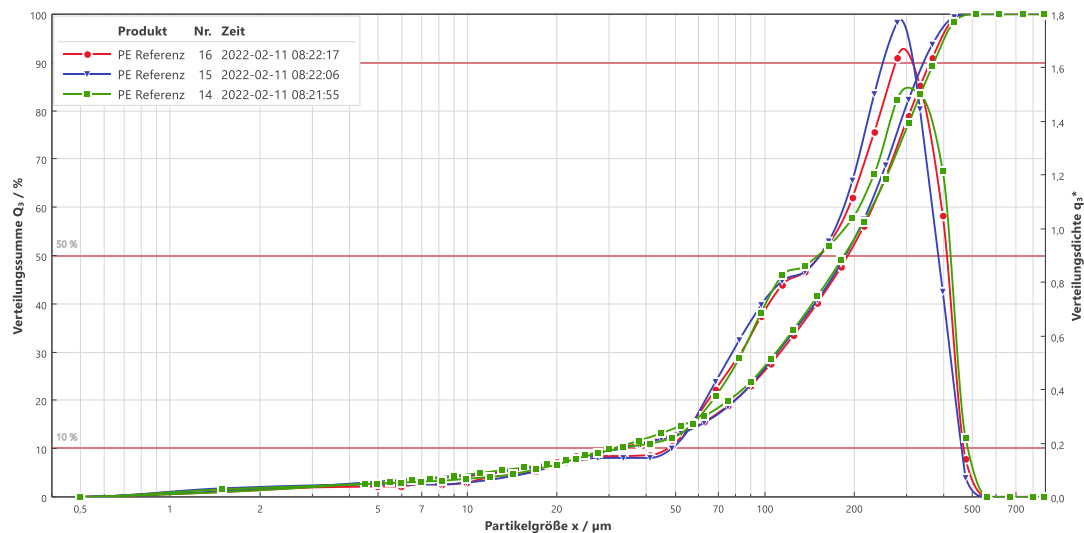


Abbildung 10: Ergebnisse der Korngrößenverteilung des PE-Referenzmaterials in Kaliumkarbonat Lösung nach Dichteseparation mit Sandfangmaterial, ca. 50 ml mit destilliertem Wasser auf 300 ml aufgefüllt, gemessen mit dem Laserbeugungs-Partikelmessgerät HELOS

Der Trennschnitt bei 500 µm ist weiterhin vergeben, jedoch liegt  $x_{90}$  bei 359,03 µm. Es ist auch ein weiter vorne liegender Buckel erkennbar und kein klarer Trend.

- 3-Probe: Die dritte Probe wurde gleich wie die zweite Probe behandelt. Der einzige Unterschied besteht hier nur darin, dass in der Kaliumkarbonat Lösung mit Mikroplastik zusätzlich ein Tropfen Spülmittel zugegeben wurde, um die Dichteseperation besser durchführbar zu machen. Es wurden wieder drei Messungen durchgeführt, die mittlere optische Dichte beträgt 1,53 % und die mittlere Signalstärke 98,01 %.

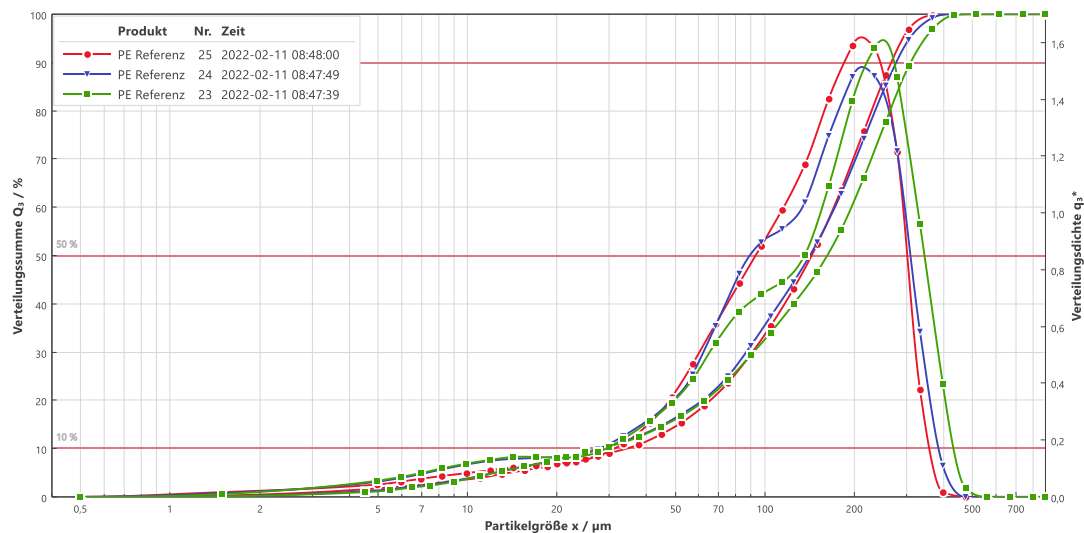


Abbildung 11: Ergebnisse der Korngrößenverteilung des PE-Referenzmaterials in Kaliumkarbonat Lösung und Spülmittel nach Dichteseperation mit Sandfangmaterial, ca. 50 ml mit destilliertem Wasser auf 300 ml aufgefüllt, gemessen mit dem Laserbeugungs-Partikelmessgerät HELOS

Der Trennschnitt bei 500  $\mu\text{m}$  ist nicht mehr so stark vertreten und verschiebt sich mehr nach links, der  $x_{90}$  liegt bei 286,6  $\mu\text{m}$ . Es ist auch ein weiter vorne liegender Buckel und ein weiterer Auslauf in die kleineren Korngrößenbereiche erkennbar.

In der nachfolgenden Abbildung 12 ist der Bereich von 10 bis 700  $\mu\text{m}$  der drei Proben gegenübergestellt, da sich hier die größten Unterschiede bei der Verteilungssumme und -dichte ergeben.

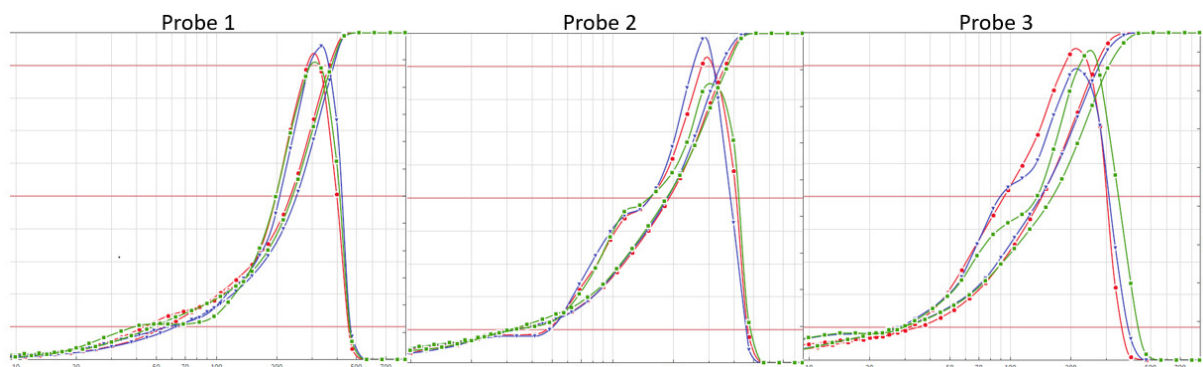


Abbildung 12: Gegenüberstellung der drei gemessenen Proben im Bereich von 10 bis 700  $\mu\text{m}$  mit dem Laserbeugungs-Partikelmessgerät HELOS

Generell kann also gesagt werden, dass bei realen Proben die Schwierigkeit der Querkontaminationen durch kleine Tonpartikel besteht. Ob auch eine Verfälschung der Ergebnisse durch die etwas trübere Kaliumkarbonat Lösung bewirkt wird, ist nicht bekannt. Ein weiterer Punkt bei realen Proben ist die Partikelform. Das Laserbeugungs-Partikelmessgerät bezieht sich auf ideale Kugeln. Dies konnte durch das

Polyethylenreferenzmaterial ungefähr nachgestellt werden. Bei in der Umwelt vorkommenden Partikeln wie im Abwasserbereich treten Pellets, Flakes und Fasern auf. Vor allem Fasern stellen hier ein Problem dar, da je nach Vorliegen in der Probe bei der Bestrahlung mit dem Laser ein unterschiedliches Ergebnis erreicht wird, je nachdem ob die Faser längs oder quer zum Laser liegt. Die Messung der Partikelgrößenverteilung mittels Laser kann also als Zusatz zu einer bildgebenden Messmethode sinnvoll sein.

### 3.2 Ausgewählte Kläranlage

Für die Probenahme des Klärschlammes und des Sandfangs wurden zwei verschiedene Kläranlagen ausgewählt.

- Kläranlage Abwasserverband Knittelfeld  
Täglich fließen 7000000 Liter (ca. 6000 m<sup>3</sup>, bei Trockenwetter) in den Zu/Abfluss der Kläranlage. Sie ist auf eine Kapazität von 70000 EW<sub>60</sub> ausgelegt und es handelt sich um ein Mischkanalsystem. Von den 70000 EW<sub>60</sub> besteht ca. die Hälfte aus Haushaltsabwasser und die andere Hälfte durch Gewerbeabwasser. Die Kläranlage ist in Abbildung 13 dargestellt. Es werden Hebelwerke (4 und 7) verwendet, um den Höhenunterschied zu überwinden. Bei der Trocknungshalle handelt es sich um eine solare Trocknungshalle (13). In der Co-Fermentationshalle (12) werden Molkereireste der nahegelegenen Molkerei gelagert, welche in den Faulturm geleitet werden. Nach dem Faulturm wird der Schlamm noch einmal mit Sauerstoff belüftet, um die Geruchsbelästigung zu senken. Von der Co-Fermentation wird nicht von einer zusätzlichen Mikroplastikeintragsquelle ausgegangen, da die Molkereirest nicht direkt mit Kunststoffen in Form von Verpackungsmaterial in Berührung kommen. (Ellersdorfer 2021)



Abbildung 13: Kläranlage Abwasserverband Knittelfeld (1: Rechenhaus, 2: Sandfang, 3: Vorklärbecken, 4: Hebewerk 1, 5 & 6: Belebungsbecken, 7: Hebewerk 2, 8: Nachklärbecken, 9: Faultürme, 10: Eindicker, 11: Schlammmentwässerung, 12: Co-Fermentationshalle, 13: Trocknungshalle (Abwasserverband Knittelfeld 2021)

Da es sich hier um eine kleinere Kläranlage handelt wurde eine zweite, größere betrachtet.

- Kläranlage Abwasserverband Wiener Neustadt

Die Kläranlage Wiener Neustadt ist für 260000  $EW_{60}$  ausgelegt, tatsächlich genutzt wird sie für ca. 160000  $EW_{60}$ . Auch hierbei handelt es sich um ein Mischkanalsystem. Das Kanalnetz beläuft sich auf 75 km und erfasst die Abwässer der Mitgliedsgemeinden und von der Firma W. Hamburger GmbH. Die Kläranlage verfügt über zwei Regenbecken. Für die Schlammmentwässerung vor dem Faulturm werden zwei Voreindicker und ein zusätzlicher Überschussschlamm-Eindicker verwendet. Die beiden verwendeten Faultürme haben ein Fassungsvermögen von 5250  $m^3$ . Gemäß den Aussagen von Herrn. DI Eitzenberger ist es für die Beprobung des Schlamms aus dem Faulturm irrelevant, ob es sich um einen Regentag handelt oder nicht, da das Fassungsvermögen der Faultürme zu groß ist, um hier eine Auswirkungen zu sehen. Die Anlage verfügt über keine zusätzliche Co-Fermentation und keine Solartrocknungshalle. (Eitzenberger 2022; Abwasserverband Wiener Neustadt)

Die Kläranlage des Abwasserverbandes Wiener Neustadt wurde im Zuge dieser Arbeit nicht mehr wie geplant beprobt, in späteren Untersuchungen wäre es jedoch sinnvoll, mehrere und vor allem größere Kläranlage mitzubetrachten.

### 3.3 Probenahme Kläranlage Knittelfeld

- Probenahme Kläranlage Knittelfeld am 25.04.2022

Vor und am Tag der Probenahme wurde das Wetter als „trocken“ beschrieben, es kam nur vereinzelt zu Niederschlag. Ungefähr 6000  $m^3$  an Zulaufmenge wurde registriert.

Es wurden Proben vom Sandfangmaterial nach dem Wäscher und vom Klärschlamm aus dem Faulturm vor und nach Zugabe von Flockungsmitteln gezogen. Eine Beprobung des Sandfangmaterials vor dem Wäscher war aus bautechnischen Gründen nicht möglich. Das gelagerte Sandfangmaterial ist in Abbildung 14 dargestellt, das Sandfangmaterial wurde gemäß ÖNROM S 2127 in zwei gleichgroße Hälften geteilt und je 10 Stichproben entnommen. Die Teilung in zwei Hälften erfolgte aufgrund der maximalen Anfallmenge von 1,5 t. Somit lag es unter der Beurteilungsgrenze von 200 t, und es wurden 2 Teilmengen gebildet, wobei jede ca. 0,7 t repräsentierte. Je Teilmenge mussten aufgrund des Größtkorn (95-er Perzentil) von 5 mm mindestens 0,3 kg entnommen werden. Das Sandfangmaterial wurde entlang der gesamten Mächtigkeit beprobt. Da der Sandfangcontainer überdacht, und somit den Witterungen nicht ausgesetzt ist, wurden die ersten 30 cm mit beprobt. Um eine Durchmischung der Stichproben der QSTPs zu gewährleisten wurde ein Metallspatel und eine Pressspanplatte verwendet. Die 10 Stichproben je Abschnitte wurden auf der Platte durchmischt und dann anschließend die QSTPs 1 und 2 zu einer Sammelprobe (Probennummer LJ-SF-220425) zusammengeführt. Die normalerweise für diese Arte der Probenahme verwendete Kunststoffwanne wurde hier aufgrund von möglichen Abreibungen des Kunststoffes nicht eingesetzt.

Der Klärschlamm aus dem Faulturm durchläuft bei dieser Kläranlage nochmals eine Belüftungsstufe, um den Geruch gering zu halten. Der flüssige Klärschlamm wurde bei der Probenahmestelle durch Öffnen des Ventils entnommen. Der getrocknete Klärschlamm wurde direkt nach der Presse entnommen.

Als Probengefäß wurde eine Duran Enghalsflasche 1 l für den Klärschlamm (flüssig, Probennummer LJ-KS-220425-01) und das Sandfangmaterial verwendet. Für den getrockneten Klärschlamm (Probennummer LJ-KS-220425-01) wurde eine Duran Weithalsflasche 2 l verwendet. Alle Probenahmeprotokolle sind dem Anhang beigefügt. Für das Sandfangmaterial wurde zusätzlich, wie in ÖNROM S 2127 gefordert, eine Fotodokumentation erstellt, diese ist ebenfalls dem Anhang zu entnehmen.

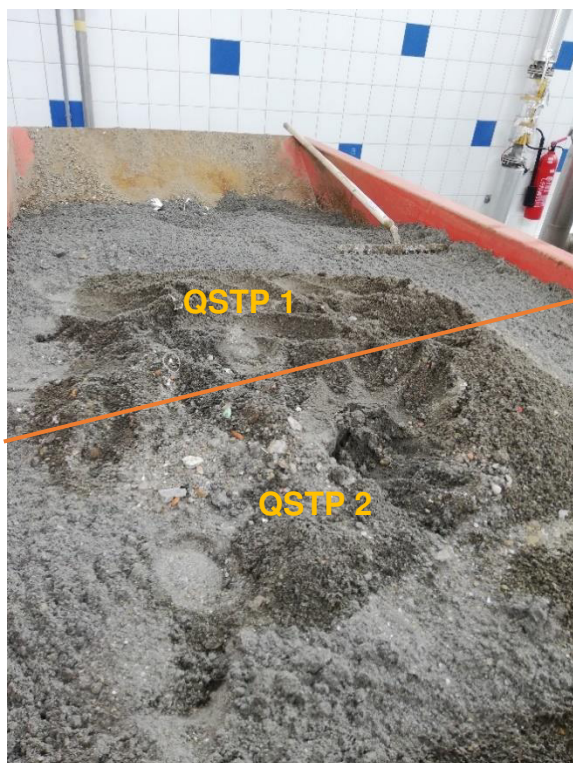


Abbildung 14: Sandfangmaterial der Kläranlage Knittelfeld (in zwei Teilmengen geteilt)

Es wurde keine weitere Probenahme bei der Kläranlage Knittelfeld durchgeführt. Da es bei dieser Masterarbeit um die Methodenentwicklung geht, und für die Untersuchungen eine geringe Probenmenge erforderlich ist, war eine weitere Probenahme für das Erreichen des Ziels dieser Masterarbeit nicht nötig. Bei der Bilanzierung einer Kläranlage müssten weitere Probenahmen über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden.

### 3.4 Probenhandling

Die Proben wurden in einem Kühlschrank in Duran Flaschen gasdicht gelagert, um die biologische Aktivität gering zu halten bzw. zu unterdrücken. Vor der weiteren Aufbereitung und Analyse wurden die Proben durch Schütteln homogenisiert. Außerdem wurden die Proben gesiebt, um die Fraktion  $> 5$  mm abzutrennen, und die restliche Probe in die Korngrößenfraktion  $< 2,5$  mm unterteilt, da keine passenden Siebe mit 1 und 5 mm vorhanden waren. Da die Probenaufbereitung hier im Vordergrund steht, wurde davon abgesehen neue Siebe anzuschaffen. Für spätere Untersuchungsreihen sollten die Proben in die Fraktionen 1 bis 5 mm und  $< 1$  mm eingeteilt werden und den Fraktionsgrößen angepasst untersucht werden. Bei den Sieben handelte es sich um Edelstahlsiebe, welche vorher mit Wasser gespült und anschließend wieder gereinigt wurden.

### 3.5 Probenvorbereitung

Für die biologisch organische Matrix wurde die Vorbereitung mit dem Fentons Reagenz gemäß Al-Azzawi et al. (2020) durchgeführt, anschließend wurde, wenn nötig, die Probe noch einer

Dichteseperation, wie bereits beschrieben, zugeführt. Die einzelnen Probenvorbereitungsschritte werden in den Unterkapiteln beschreiben.

### 3.5.1 Biologisch Organische Matrix

#### 1. Klärschlamm fest und flüssig

Für die Abtrennung der biologischen organischen Matrix wurde zunächst wie in Al-Azzawi et al. (2020) beschrieben festgestellt, ob es sich bei der Fentons Reaktion um eine Reaktion Type I handelt, also die Reaktion stark exotherm abläuft, und die Temperatur in 1 bis 2 Minuten auf bis zu 82-90 °C steigt. In der folgenden Abbildung 15 wird das Verfahrensschema für die Abtrennung der Organik dargestellt, erkennbar ist, dass alle Proben wie bereits beschrieben mit einem 2,5 mm Edelstahlsieb gesiebt wurden, und nicht in zwei Korngrößenfraktionen aufgeteilt wurden.

Der flüssige Klärschlamm kann mit Pasteurpipetten eingewogen werden. Der feste Klärschlamm muss, bevor er gesiebt wird, in Wasser wieder verflüssigt werden, da der entwässerte Klärschlamm in Agglomeraten zusammenhaftet. Diese können durch den Verfahrensprozess teilweise nicht gelöst werden.

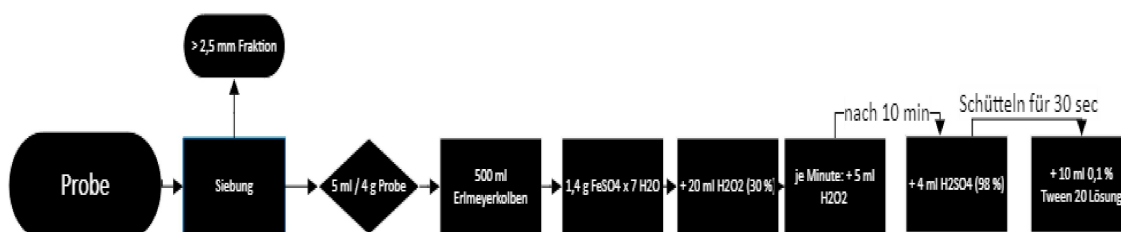


Abbildung 15: Aufbereitungsschritte für die Abtrennung der organischen Matrix

Es ergaben sich Unterschiede zum Aufbereitungsschema gemäß Al-Azzawi et al. (2020), es wurden im Zuge dieser Arbeit 5 ml flüssige bzw. ca. 4 g feste Klärschlammprobe verwendet, da 2 ml wie in der Publikation als zu gering und nicht repräsentativ erachtet wurden. Außerdem wurde ein 500 ml Erlenmeyerkolben verwendet, da die angegebenen 250 ml zu gering dimensioniert waren, und es bei den Versuchen oftmals zum Übergehen der Reagenzien gekommen ist. Zusätzlich wurden in der Publikation 10 ml Eisensulfat Katalysator verwendet beziehungsweise 20 g/l. Umgerechnet auf die insgesamt 70 ml Wasserstoffperoxid ergaben sich die verwendeten 1,4 g Eisensulfat.

Es konnte beim ersten Versuch festgestellt werden, dass es sich um eine Type I Reaktion handelte, da die Reaktion sehr schnell und sehr exotherm ablief. Außerdem wurde die Temperatur von 80 bis 90 °C rasant erreicht und die Reagenzien waren dunkelrot. Die Reaktion verlief kochend mit Blasen- und Dampfbildung. Dadurch könnte es zum Austrag von Mikroplastik in Form von Aerosolen in die Atmosphäre kommen. Dies wird in der Literatur nicht beschrieben. Wichtig ist, dass die kontinuierliche Zugabe von Wasserstoffperoxid in geringen Dosen erfolgt, da es vor allem beim festen Klärschlamm zu starken Reaktionen kommt und die Reagenzien häufig übergehen.

Aufgrund des geringen anorganischen Anteils im Klärschlamm wurde nicht davon ausgegangen, dass eine zusätzliche Dichteseparation beim Klärschlamm nötig sein wird. Die Fentons Reagenz-Lösung wird also auf den gewählten Filtern filtriert und in Petrischalen zur weiteren Analyse aufbewahrt. Durch die Zugabe des Tween 80 entsteht viel Schaum während der Filtration, ein Paraffingeruch war erkennbar. Um festzustellen, ob Kontaminationen durch die Chemikalien und den Bearbeitungsprozess zur Probe gelangten wurde eine Blindprobe bestehend aus den Chemikalien hergestellt. Die Verfahrensschritte wurden also gemäß Abbildung 15 durchgeführt, jedoch wurde keine Probe hinzugegeben. Es erfolgte ebenfalls eine Filtration und die Untersuchung mit dem Mikroskop (Ergebnisse siehe Abbildung 19).

Um den Anteil an biologischer, organischer Matrix zu bestimmen, wurde eine Versuchsreihe gemacht, bei der drei flüssige Klärschlammproben à 5 ml nach dem Versuchsablauf in Abbildung 15 behandelt und anschließend getrocknet, und diese Masse den drei Blindproben à 5 ml gegenübergestellt wurden. Gleiches wurde für die Sandfangproben gemacht. Der entwässerte, stichfeste Klärschlamm wurde nicht zusätzlich auch untersucht, da es keine Unterschiede bezüglich des Anteiles an biologisch, organischem Material gab, da im Kläranlagenprozess keine weitere Zugabe von organischem Material erfolgt. Die Blindproben wurden nur getrocknet und nicht weiter aufbereitet. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 16 dargestellt.

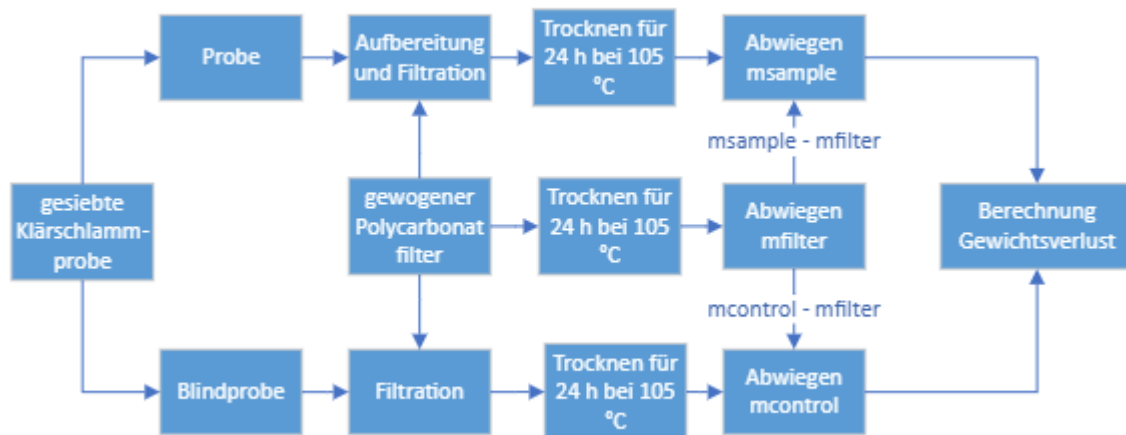


Abbildung 16: Verfahrensschema zur Bestimmung des Gewichtsverlustes des biologischen, organischen Anteils der Klärschlammprobe

Zusätzlich wurde ein Polycarbonat Filter ohne Material abgewogen und getrocknet, um danach das Leergewicht von den Proben abziehen zu können. Der Masseverlust wird mit Formel (2) berechnet.

$$(2) \quad \text{Masseverlust [\%]} = \left( \frac{m_{\text{Control}} - m_{\text{Sample}}}{m_{\text{Control}}} \right) \times 100 \%$$



In Al-Azzawi et al. (2020) wird jedoch angemerkt, dass teilweise mehr als 100 % an Gewichtsverlust berechnet wurde. Dies konnte darauf rückgeführt werden, dass der anorganische Anteil durch diese Methode nicht beeinflusst wird. Da der Anteil an anorganischen Materialien nicht bekannt ist, ist diese Methode nur bedingt aussagekräftig.

## 2. Sandfangmaterial

Die Abtrennung der Organik verläuft gleich wie im Abbildung 15 dargestellten Prozess, verwendet wurden 4 bis 5 g Probe. Es ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu den Klärschlammproben, aber auch hier muss darauf geachtet werden, dass nicht zu viel Wasserstoffperoxid in einem Zug hinzugegeben wird, da es auch hier sonst zum Übergehen des Kolbens kommt.

### 3.5.2 Anorganische Matrix

In der Literatur wird nur sehr selten beschrieben, wie die Überführung der Partikel in der Fentons Reagenz-Lösung zur Dichteseperation durchgeführt wird. Ein Beispiel wurde in Mason et al. (2016) beschrieben, hier wurde ebenfalls das Fentons Reagenz zur Abtrennung der Organik verwendet. Die Lösung wurde anschließend mit einem 0,125 mm Edelstahlsieb entfernt und die zurückgehaltenen Partikel mit Reinstwasser ausgewaschen. Anschließend wurden die Partikel mit einem Mikroskop untersucht. Diese Methode erscheint für die weitere Dichteseperation beim Sandfangmaterial als sinnvoll, jedoch werden 0,125 mm Maschenweite als zu groß erachtet. Eine weitere Möglichkeit wäre es, die Partikel in der Zentrifuge abzuscheiden. Die Lösung mit den Partikeln könnte dann so lange mit Reinstwasser verdünnt und wieder zentrifugiert werden, bis der Säureanteil nicht mehr nachteilig für die Dichteseperation ist. Durch den ständigen Prozess des Umfüllens könnte es aber zum Partikelverlust kommen, es wird also von dieser Methode abgesehen.

Also wurde die Fentons Reagenz-Lösung nach der Entfernung der organischen Matrix mit einem 32 µm Sieb abgesiebt und mit dH<sub>2</sub>O gespült. Das 32 µm Sieb wurde gewählt, weil es das Edelstahlsieb mit der kleinsten Maschenweite am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes war. Bei späteren Versuchen könnte ein Edelstahlsieb mit einer kleineren Maschenweite gewählt werden. Die restlichen anorganischen und organischen Partikel in Form von Mikroplastik wurden dann mit der Kaliumkarbonat Lösung von der Filterfläche abgewaschen und in einer großen Glasschale aufgefangen. Wie bereits beschrieben, ist das direkt Überführen in den Scheidetrichter aufgrund der Verkeilung von Partikeln nicht ratsam. Um dieses Problem umgehen zu können wurde die Lösung also zuerst auf vier Zentrifugieröhrchen gleichmäßig aufgeteilt und die Partikel für ca. 3 bis 5 Minuten bei 2900 Umdrehungen aufgetrennt. Der obere Teil wurde abgegossen und dem Scheidetrichter zugeführt. Nach einer Absetzzeit von 24 Stunden wurden die unteren 80 % abgegossen und der obere Teil dem Filtrationsschritt zugeführt.

### 3.5.3 Versuchsreihe

Um eine Vergleichbarkeit zu erzielen, wurden drei Proben je Probenart hergestellt (insgesamt neun Probenvorbereitungen). Bei den je drei Proben des flüssigen und festen Klärschlammes wurde nur die organische Matrix wie beschrieben abgetrennt, bei den drei Proben des Sandfangs wurde zusätzlich die Dichteseperation mit dem Abtrennen durch das 32 µm Edelstahlsieb, dem Zentrifugier- und dem Scheidetrichtersschritt durchgeführt. Anschließend wurden alle Proben auf einen Whatman Anodisc Filter, à 47 mm und 0,2 µm Porendurchmesser abfiltriert.

Bei der ersten der drei Sandfanproben wurde beim Absieben mit dem 32 µm Edelstahlsieb die Fentons Reagenz-Lösung kurzzeitig mit Kaliumkarbonat Lösung gespült. Dadurch kam es zur Entwicklung eines braun-weißen Schaums, der bei Verdünnung mit Wasser weniger wurde. Durch die Zugabe der restlichen beiden Sandfangproben wurde der Schaum immer wieder gebildet. Wie in Kapitel 4.2 ersichtlich, scheint die Oberfläche unter dem Mikroskop auch eine Art Schaum vorzuweisen. Um diesen Schaum zu entfernen, wurden ungefähr 80 ml 1 molare HCl mit einem Einwegfilter gesiebt. Einer der drei Sandfangfilter wurde anschließend wieder eingespannt, die zuvor gefilterte Salzsäure durchfiltriert und der Schaum konnte gelöst werden. Die Oberflächen eines Filters ohne und mit HCl-Behandlung sind in **Abbildung 28** gegenübergestellt. Der mit HCl behandelte Filter wurde für die Messungen mit Raman und FTIR herangezogen.

## 3.6 Messung der Proben

Für die Untersuchung der Proben wurden vier Methoden ausgewählt, das Lichtmikroskop, das Fourier-Transform-Infrarotspektrometer und das Raman-Spektrometer, sowie das LDIR-Spektrometer.

### 1. Lichtmikroskop

Verwendet wurden das Lichtmikroskop Olympus Provis und das Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12 mit den Objektiven 0,5x und 1,6x von der Arbeitsgruppe für Korrosion. Eine Vergrößerung bis auf 500 µm war dadurch möglich, wobei das Auflicht-Stereomikroskop bessere und größere Bilder lieferte. Außerdem wurde das Mikroskop Zeiss Axicom 105 color am Institut für Physik verwendet, da hier ein Maßstab von bis zu 10 µm möglich war.

Es konnten sowohl unbeschichtete Polycarbonatfilter als auch aluminium- und goldbeschichtete PC-Filter, sowie Whatman Anodisc Filter mit einem Durchmesser von 47 mm verwendet werden. Die Ergebnisse und Beschreibungen sind in Kapitel 4 dargestellt.

### 2. FTIR-Spektroskopie

Für die Analyse mit dem FTIR wurde jenes des Instituts für die Chemie der Kunststoffe verwendet, als Filter wurden zuerst die aluminium- und goldbeschichteten Polycarbonatfilter gewählt, für die Versuchsreihe wurde dann auch die Whatman Anodisc Filter verwendet, da diese für das FTIR im Transmissionsmodus verwendet werden können.

### **3. Raman-Spektroskopie**

Es wurden verschiedene Raman-Geräte verwendet, eines am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre und jenes am Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme. Jenes am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenkunde verfügt über eine Datenbank, in der auch Kunststoff erfasst werden. Untersucht wurden die Proben für 60 Sekunden bei einer Laserintensität von 5 %, verwendet wurde das Objekt 100x und der grüne Laser mit 532 nm. Über eine solche Datenbank verfügt das Gerät des Instituts für Werkstoffwissenschaften nicht, weshalb die Auswertung und Interpretation sehr schwierig ist. Auch hier wurden der 532 nm Laser und eine Laserintensität von 3-5 mW verwendet. Die Belichtungszeit erfolgte für eine Sekunde und gemessen wurde 60 Sekunden lang. Auch hier wurden zuerst die aluminium- und goldbeschichteten Filter und anschließend die Whatman Anodisc Filter eingesetzt.

### **4. LDIR 8700**

Außerdem wurden Proben mithilfe der Firma Agilent Technologie Inc. und Lars Hildebrandt vom Helmholtz Institut Hereon mit dem LDIR 8700 untersucht. Dabei wurden die Filter abgerastert und sämtliche Partikel erfasst. Dafür wurden die drei Proben, also flüssiger und fester Klärschlamm und der Sandfang, wie bereits beschrieben aufbereitet und die Lösung mit den Partikeln in Einmachgläsern versandt. Die Lösungen wurden dann vor Ort auf Goldfiltern (Durchmesser 25 mm) abfiltriert. Dies sollte dazu dienen, dass während des Transports von Österreich nach Deutschland so wenig Querkontaminationen und Verluste entstanden wie möglich. Vor Ort wurde die Probe noch einmal durch einen 5 µm PTFE Filter (47 mm Durchmesser) gezogen. Dann wurden die Partikel resuspendiert und auf einem goldbeschichteten Objektträger aufgetragen. Dieser Vorgang dauerte sehr lange, da der 50%ige Ethanol nach kleinen Volumina immer wieder evaporiert werden musste. Die noch in den Petrischalen verbliebenen Partikel wurden auf die Goldfilter gespült (Hildebrandt 2022).

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4 zeigt die Ergebnisse der verschiedenen durchgeführten Untersuchungen der drei Proben. Die Ergebnisse werden diskutiert und die auftretenden Probleme beschrieben.

### 4.1 Darstellung des schlussendlichen Probenvorbereitungsprozesses

Zur Übersicht wird im Folgenden der gesamte Aufbereitungsprozess dargestellt. Die rote Linie zeigt den Weg der Klärschlammproben, da diese, im Gegensatz zur Sandfangproben, keiner zusätzlichen Dichteseparation unterzogen wurden.

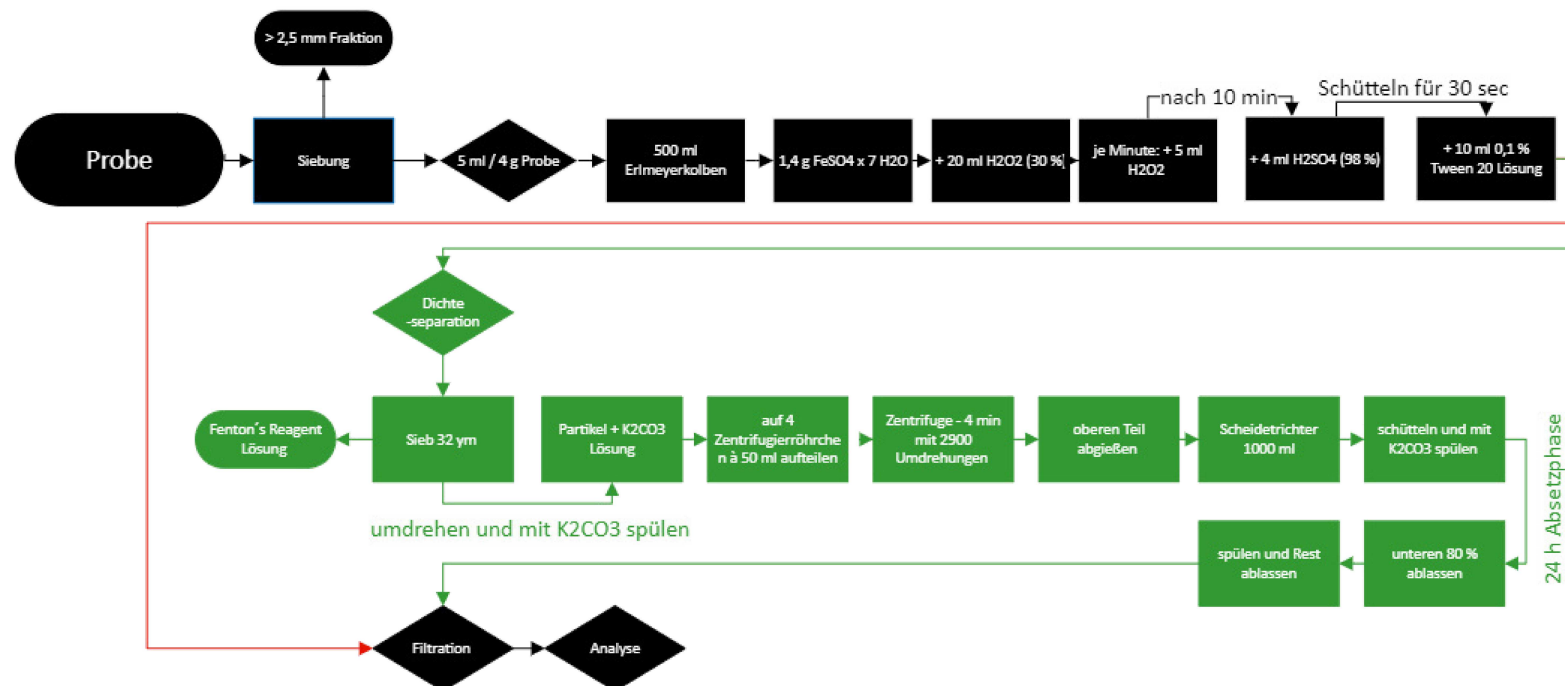


Abbildung 17: Verfahrensschema der Mikroplastikvorbereitung von Klärschlammproben

## 4.2 Untersuchung der Proben mit dem Mikroskop

Nach der ersten Durchführung des Fentons Reagenz-Prozesses wurde die Lösung samt Partikeln anschließend auf einem Polycarbonatfilter abfiltriert und mit dem Lichtmikroskop Olympus Provis und dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12 mit dem Objektiv 0,5x untersucht (siehe Abbildung 17). In beiden Fällen wurde der light mode verwendet.

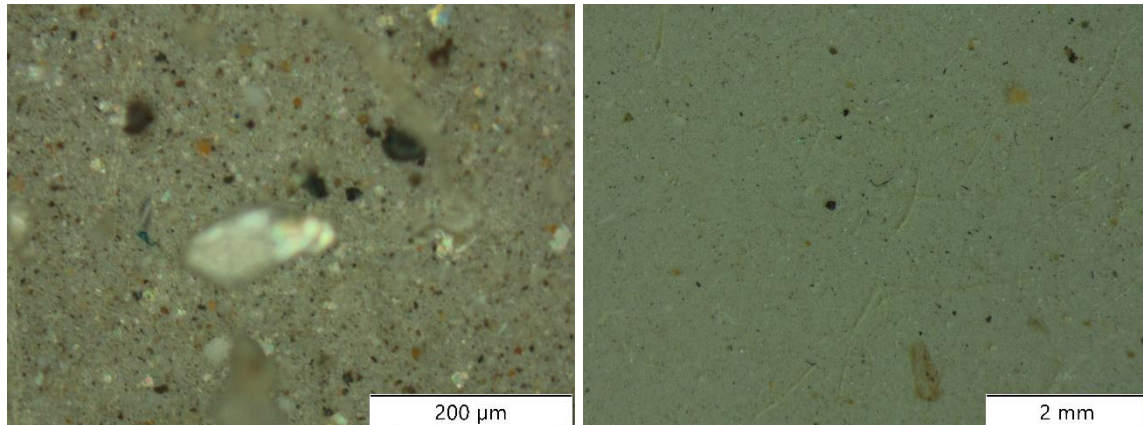


Abbildung 18: aufbereitete Klärschlammprobe auf Polycarbonatfilter: linkes Bild aufgenommen mit Lichtmikroskop Olympus Provis, Vergrößerung 20x; rechtes Bild aufgenommen mit Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 0,5, Vergrößerung 32x;

Zu sehen ist, dass der Filter sehr voll ist, da keine zusätzliche Dichteseperation stattfand. Dies wurde auch nicht als sinnvoll erachtet, da jeder weitere Verfahrensschritt einen Partikelverlust bedeuten kann. Da dieser Polycarbonatfilter jedoch für die weitere Analyse mit FTIR und Raman nicht geeignet ist wurde die Fentons Reagenz-Lösung sowohl auf einem aluminium- und goldbeschichteten Polycarbonatfilter durchgelassen. Eine Blindprobe bestehend aus den Chemikalien wurde ebenfalls auf einem aluminiumbeschichteten Filter filtriert. In Abbildung 19 ist die Filteroberfläche der Blindprobe erkennbar. Feststellbar sind gelbe, bohnenförmige Partikel und gelbe Fasern. Außerdem erkennbar war eine blau/grüne Faser. Diese Faser könnte möglicherweise vom Beschichtungsprozess mit Aluminium stammen, welcher am Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme durchgeführt wurde. Verwendet wurde der dark field mode. Die gefilterte Klärschlammprobe auf dem Al-Beschichteten Filter ist in Abbildung 20 dargestellt, erkennbar sind hier vor allem die beiden rosa Fasern und orangene Beads. In Abbildung 21 sind die Proben auf dem Goldbeschichteten Filter abgebildet. Der Goldfilter erscheint hier wesentlich greller im Hintergrund und verändert die Farbe von transparenten Fragmenten, Fasern und Beads.

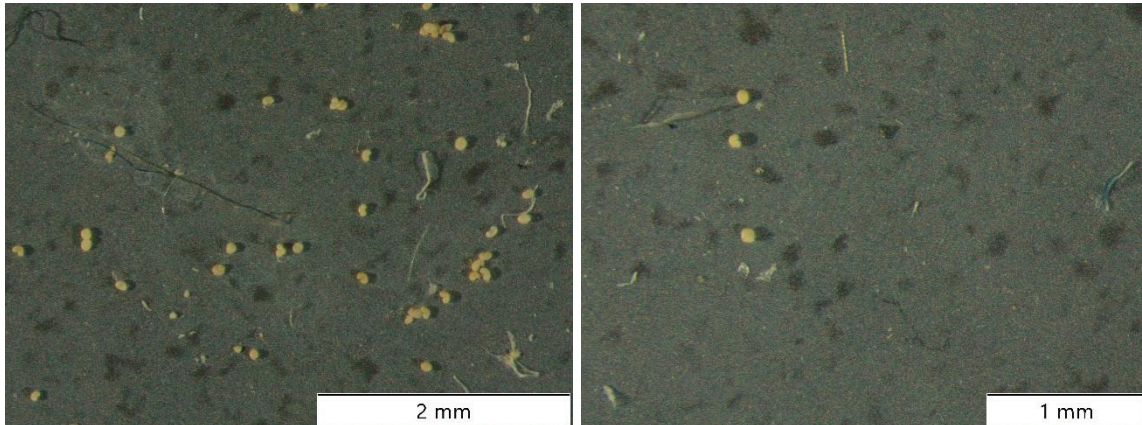


Abbildung 19: Mikroskopaufnahmen der Blindprobe auf einem aluminiumbeschichteten Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 0,5, Vergrößerung links 50x, rechts 63x;



Abbildung 20: Mikroskopaufnahmen der Klärschlammprobe auf einem aluminiumbeschichteten Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 2,5x, rechts 3,2x;

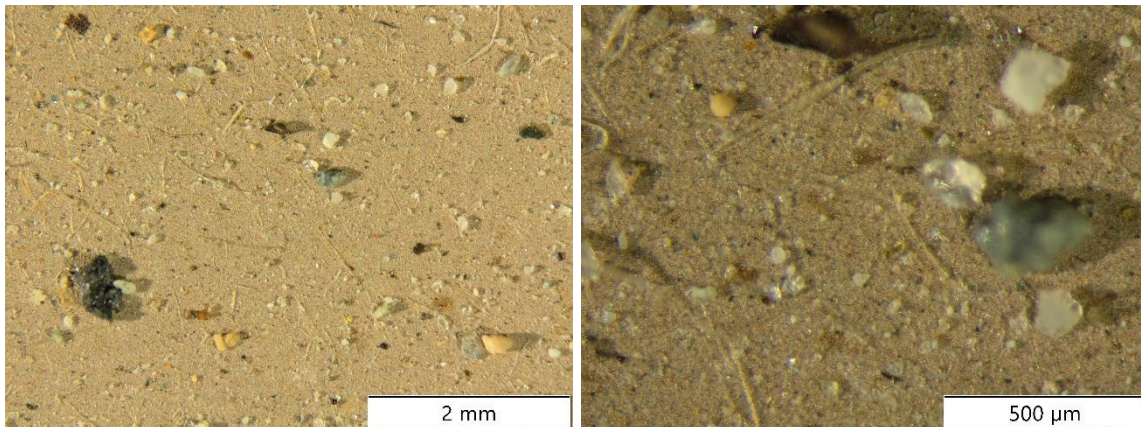


Abbildung 21: Mikroskopaufnahmen der Klärschlammprobe auf einem goldbeschichteten Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 1,25x, rechts 3,2x;

Als Fragmente werden hier jene Partikel bezeichnet, welche unregelmäßige Kanten und Formen aufweisen, wohingegen Beads eine ideale Kugelform aufweisen.

Die Analyse einer zusätzlichen Versuchsreihe, bei der je drei Proben je Probenart aufgeschlossen und auf dem Anodisc Filter abgetrennt wurden, erfolgte unter anderem auch mit dem Mikroskop. Zuerst wurde das bereits verwendete Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6x eingesetzt. Die flüssigen Klärschlammproben unterscheiden sich nicht großartig von den bereits gemachten Bildern, wohingegen bei dem entwässerten Klärschlamm wesentlich mehr Fasern vorhanden zu sein scheinen. Ob dies mit den zugesetzten Flockungsmitteln zusammenhängt, kann mithilfe des Mikroskops nicht bestätigt werden. Auf den Sandfangproben ist der rote schaumartige Belag ersichtlich. In den nachfolgenden Abbildung 22 bis Abbildung 24 sind die Mikroskopaufnahmen der flüssigen und entwässerten Klärschlammprobe sowie die des Sandfangs dargestellt.

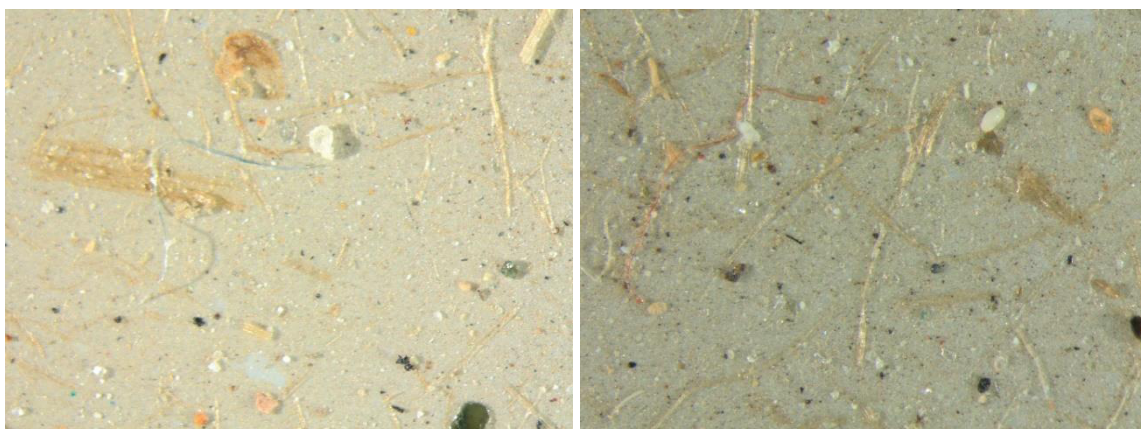


Abbildung 22: Mikroskopaufnahmen der flüssigen Klärschlammprobe (Probe A1.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 0,7x, rechts 2,0x;

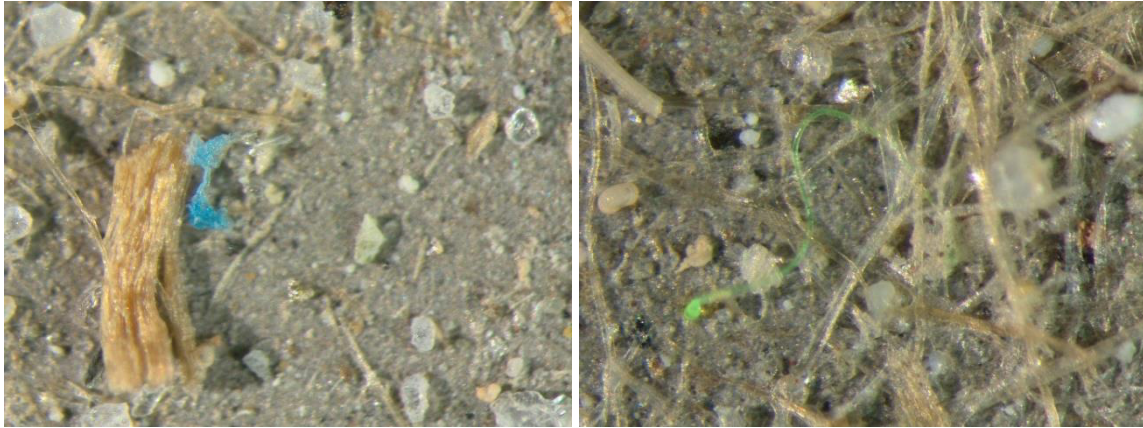


Abbildung 23: Mikroskopaufnahmen der entwässerten Klärschlammprobe (Probe A2.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 1,6x, rechts 5,0x;

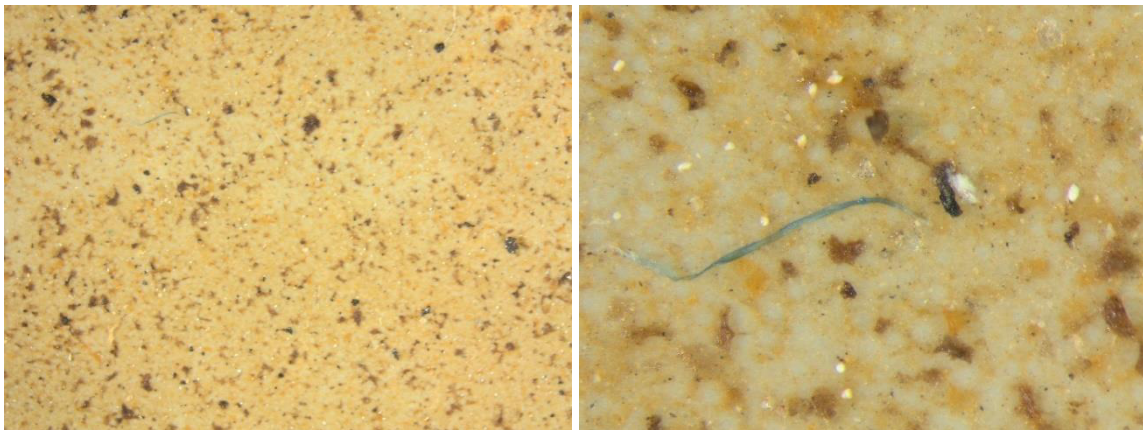


Abbildung 24: Mikroskopaufnahmen der Sandfangprobe (Probe A3.2) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 0,7x, rechts 4,0x;

Vergleichen hierzu die aufgenommenen Bilder mit dem Zeiss Axicom 105 color in den Abbildung 25 bis Abbildung 27. Das Mikroskop schnitt in der Leistung/Auflösung jedoch nicht besser ab, da aufgrund des überladenen Filters die Belichtungseinstellungen schwierig, und so die Partikel nicht gut zu fokussieren waren. Außerdem konnte hier kein automatisch angepasster Maßstab im unteren Teil des Bildes zugefügt werden.



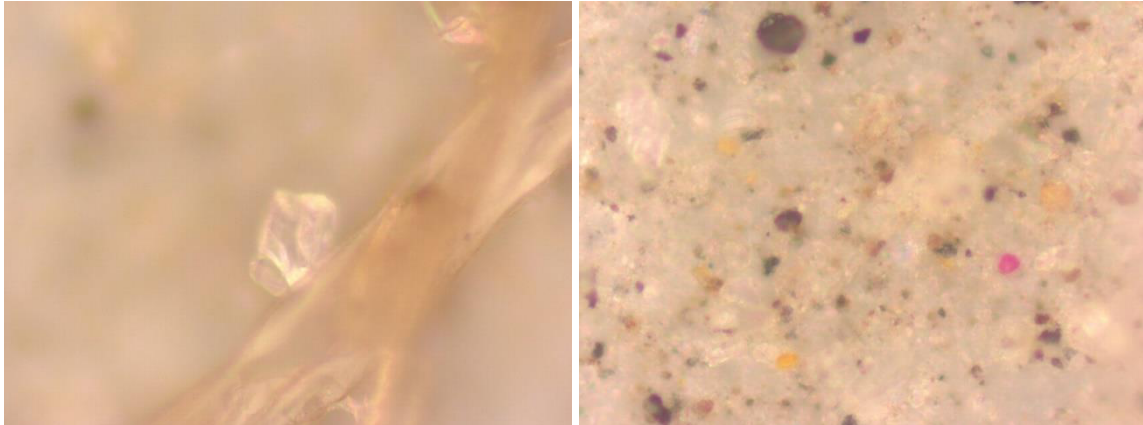


Abbildung 25: Aufnahmen der flüssigen Klärschlammprobe (Probe A1.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Zeiss Axicom 105 color, Vergrößerung links 50x/0,7 HD, rechts 100x/0,8 HD;

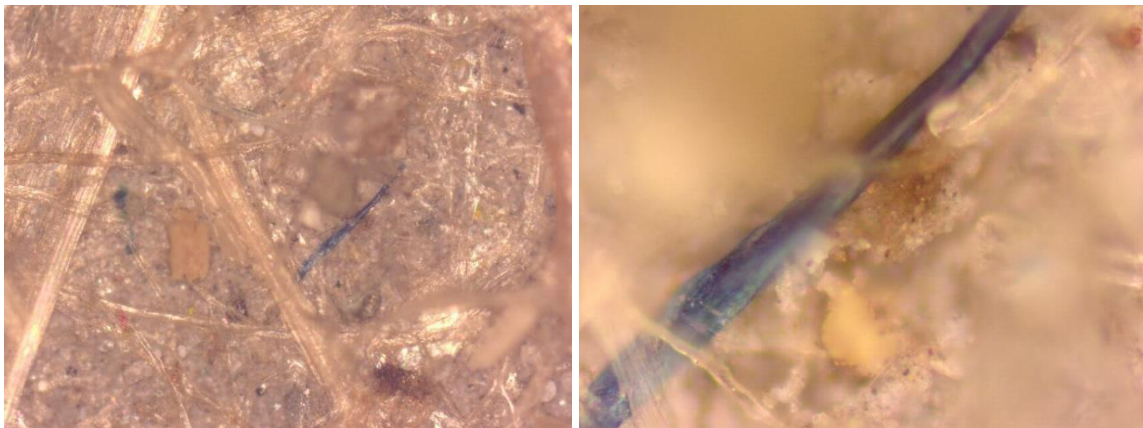


Abbildung 26: Aufnahmen der entwässerten Klärschlammprobe (Probe A2.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Zeiss Axicom 105 color, Vergrößerung links 10x/0,13 HD, rechts 50x/0,7 HD;

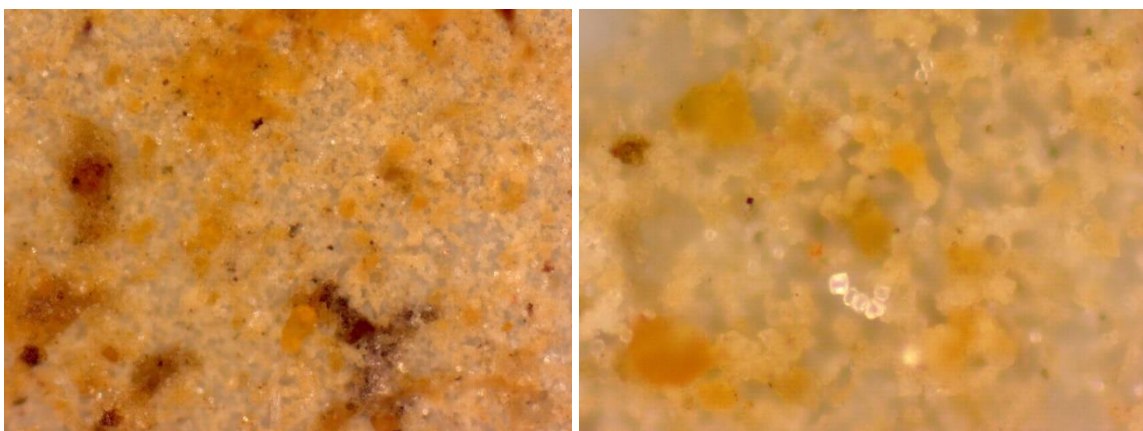


Abbildung 27: Aufnahmen der Sandfangprobe (Probe A3.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Zeiss Axicom 105 color, Vergrößerung links 20x/0,4 HD, rechts 50x/0,7 HD;

Vergleichend hierzu sind, wie bereits beschrieben, die Oberflächen zweier Sandfangfilter in Abbildung 28 gegenübergestellt. Der Linke der beiden zeigt jenen ohne Behandlung mit HCl, der Rechte wurde mit 80 ml 1 molare HCl gespült. Zu erkennen ist die wesentlich klarere Oberfläche des mit HCl behandelten Filters. Die blaue Färbung des Bildes ergab sich nur durch die Belichtung. Für spätere Arbeiten sollte hier ein Weißabgleich durchgeführt werden, damit die Partikel in Echtfarbe erscheinen.

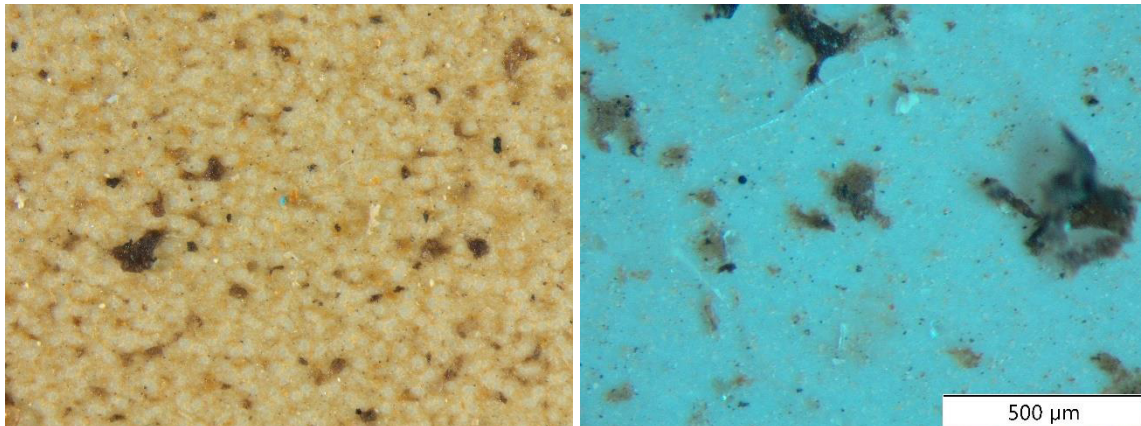


Abbildung 28: Gegenüberstellung der Mikroskopaufnahmen der Sandfangprobe (Probe A3.3) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 6,3x ohne HCl Behandlung, rechts 5,0x mit HCl Behandlung;

Wie bereits beschrieben, lagen bei der entwässerten Klärschlammprobe vermehrt Fasern vor. Dafür wurde das in der Kläranlage verwendete Flockungsmittel Prasestol™ 655 BC-S Flocculant von der Firma Solenis unter dem Mikroskop in trockener Form untersucht. Das Flockungsmittel wies eine kristallartige Struktur auf, weshalb hiervon nicht auf die vermehrten Fasern in der entwässerten Klärschlammprobe geschlossen werden konnte. Das Flockungsmittel wurde außerdem in Wasser gelöst und versucht es zu filtrieren. Da das Flockungsmittel-Wasser-Gemisch jedoch sehr gelartig und zäh war, konnte es nicht durch den Filter gezogen werden. Das Flockungsmittel in kristalliner Form, und das zähe Gemisch sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

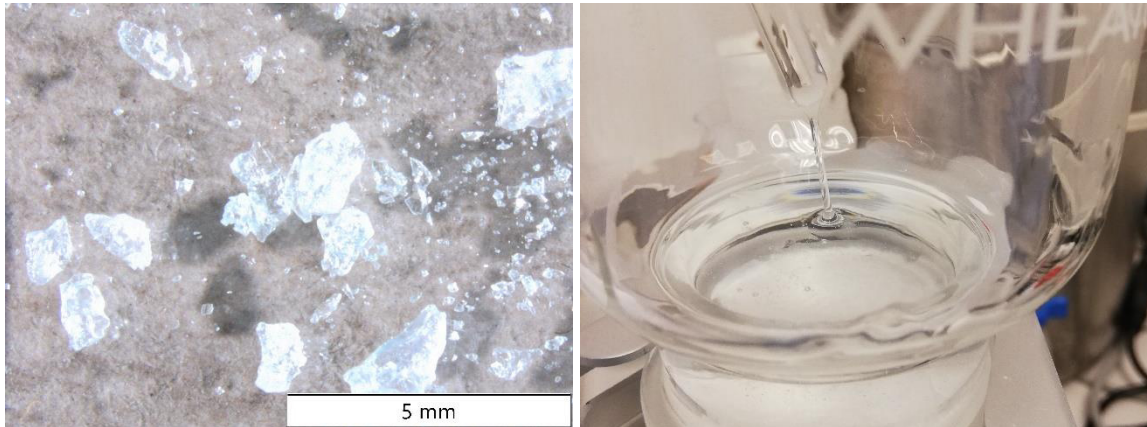


Abbildung 29: Mikroskopaufnahmen des Flockungsmittels mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung 0,7x; und des gelösten Flockungsmittels in Wasser

### 4.3 Gewichtsreduktion durch die Abtrennung der biologischen organischen Matrix

Das Fentons Reagenz wurde für die Abtrennung der Organik bei Proben aus einer Kläranlage verwendet. Durchgeführt wurde der Massereduktionsversuch für den flüssigen Klärschlamm und für den Sandfang. Wie bereits beschrieben wurden hierfür die aufbereiteten Proben den Kontrollproben gegenübergestellt. Die Kontrollproben, bestehend aus flüssigem Klärschlamm und dem Sandfang wurden getrocknet und anschließend gewogen. Beim Sandfang wurde nach der Fentons Reagenz Reaktion keine zusätzliche Dichteseparation gemacht und die Lösung mit einem Faltenfilter filtriert. Dieser wies aber nach der Trocknung starke Verbrennungsspuren auf, weshalb über die Gewichtsreduktion durch Fentons Reagenz bei Sandfangproben keine Aussage getroffen werden kann. Grund hierfür liegt wahrscheinlich an der zu hohen Ofentemperatur, für spätere Versuche sollten 60 °C eingestellt werden. Es wird aber vermutet, dass die Abbaurate ähnlich effektiv ist wie jene bei den Klärschlammproben.

In Tabelle 8 sind die gemessenen Werte der drei Blind- und aufbereiteten Klärschlammproben dargestellt. Daraus wurde der Mittelwert gebildet und in die bereits genannte Formel (2) eingesetzt.

$$(2) \quad \text{Masseverlust [\%]} = \left( \frac{m_{\text{Control}} - m_{\text{Sample}}}{m_{\text{Control}}} \right) \times 100 \%$$

Tabelle 8: Gegenüberstellung der gemessenen Werte der Kontrollprobe und der aufbereiteten Klärschlammprobe zur Ermittlung der Gewichtsreduktion des biologisch, organischen Anteils durch die Verwendung von Fentons Reagenz

<b>m<sub>Control</sub></b>	<b>m<sub>Sample</sub></b>
m <sub>control,1</sub> = 0,0478 g	m <sub>sample,1</sub> = 0,00033 g
m <sub>control,2</sub> = 0,0458 g	m <sub>sample,2</sub> = 0,0055 g
m <sub>control,3</sub> = 0,0469 g	m <sub>sample,3</sub> = 0,00266 g
<b>Mittelwert</b>	
m <sub>control, MW</sub> = 0,0468 g	m <sub>sample, MW</sub> = 0,00281 g

Es ergab sich folglich ein Gewichtsverlust von 94 %. Dies scheint, da die anorganischen Partikel durch die Reaktion nicht beeinflusst werden, plausibel.

#### 4.4 Untersuchung der Proben mit dem FTIR auf Mikroplastikpartikel

Die bereits beschriebenen Proben auf dem aluminium- und goldbeschichteten Filter wurden nach der Analyse mit dem Mikroskop auch mit dem FTIR im ATR Modus vom Lehrstuhl für Chemie der Kunststoff untersucht. Gemessen wurde hier ein Bereich von 100x100 µm, dargestellt ist der Bereich als rotes Quadrat bei den Spektren (Abbildung 30-32). Dies bedeutet, dass die zu analysierenden Partikel exakt fokussiert werden mussten, damit so viel Probe wie möglich im Untersuchungsquadrat enthalten waren. Ansonsten würden zu viele unerwünschte Partikel mitgemessen werden, weshalb das Ergebnis ungenau wäre. Die anvisierten Partikel wurden dann einzeln mit einem herabfahrenden Stift mit Kristallspitze berührt und gemessen. Es wurde nicht festgestellt, dass die Partikel wegspringen würden.

Mit dem FTIR konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem unter dem Mikroskop in der Chemikalienblindprobe gefundenen gelben, bohnenartigen Partikel um Fe(III) handelt (Mikroskopaufnahme siehe Abbildung 19, FTIR Aufnahme siehe Abbildung 30). Diese wurde offensichtlich nicht mit der Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht. Die Partikel konnten also bei zukünftigen Analysen außer Acht gelassen werden.

Während der Analyse der Filter wurde festgestellt, dass der goldbeschichtete Filter einen negativen Effekt auf die Farben der Partikel aufwies. Der aluminiumbeschichtete Filter hatte diesen nachteiligen Effekt nicht und wurde somit bevorzugt.

In Abbildung 31 und 32 werden zwei Beispiele für Fasern angeführt. Bei der ersten Faser handelt es sich um eine Acetatfaser und bei der zweiten um eine Baumwoll Polyester Faser. Beide stammen vermutlich von Kleidungsstücken.

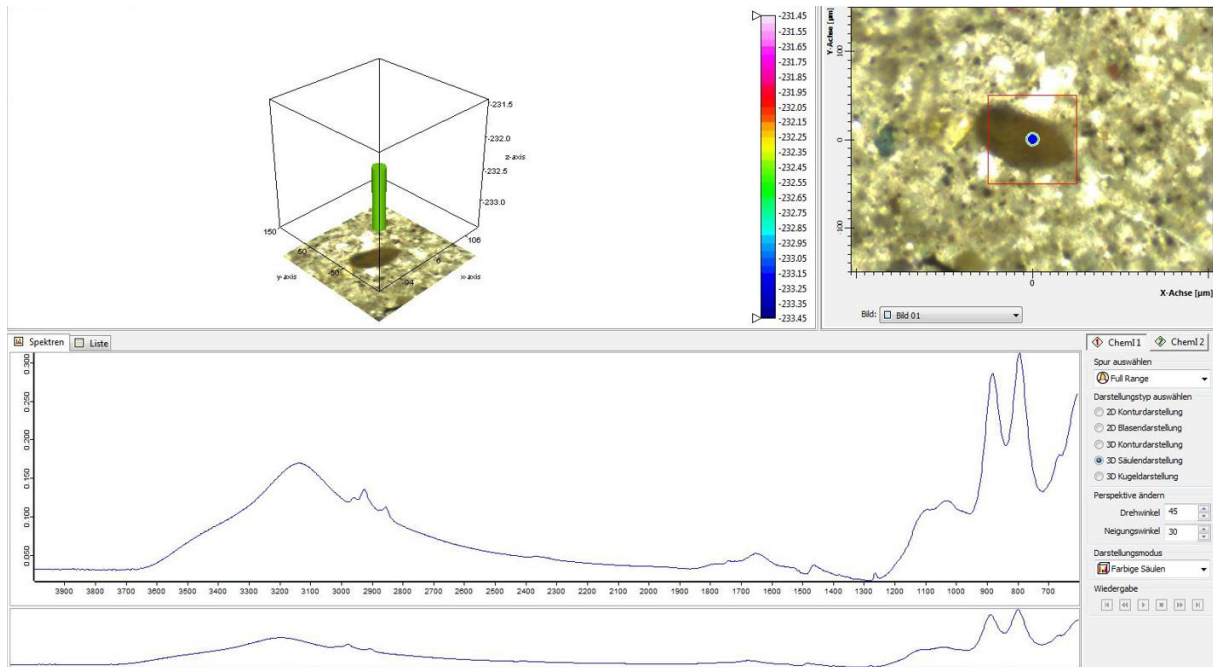


Abbildung 30: FTIR Ergebnis für das gelbe, bohnenartige Partikel – Eisen(III)

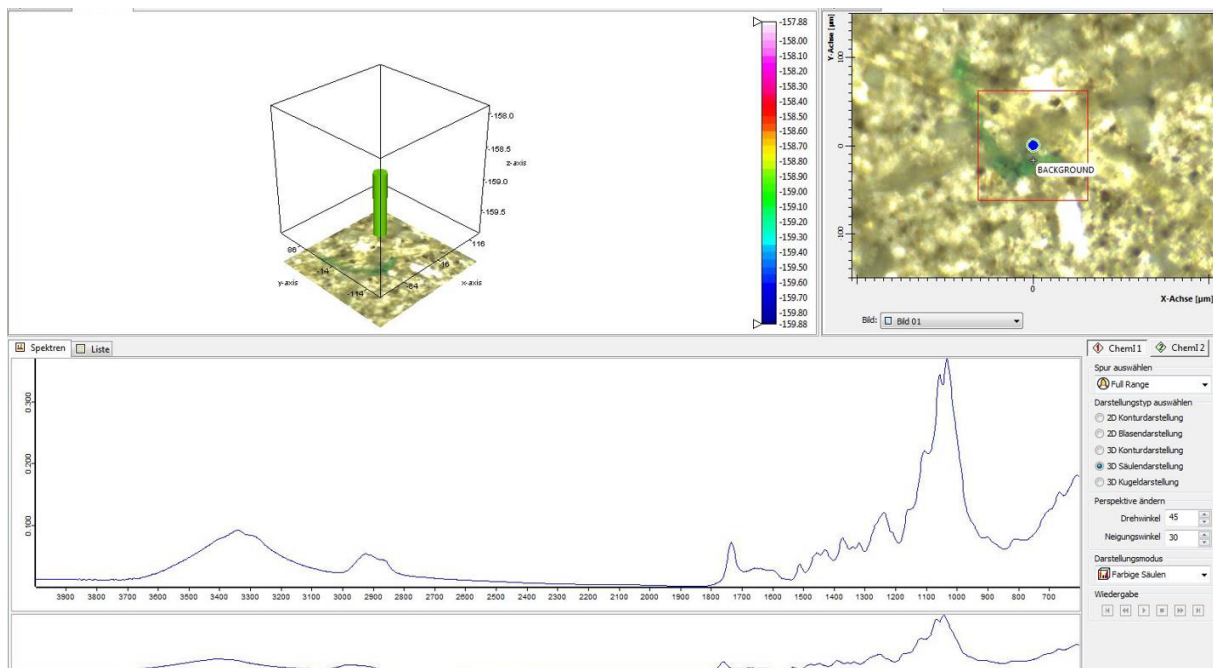


Abbildung 31: FTIR Ergebnis für die blau/grüne Faser – Cellulose Acetat

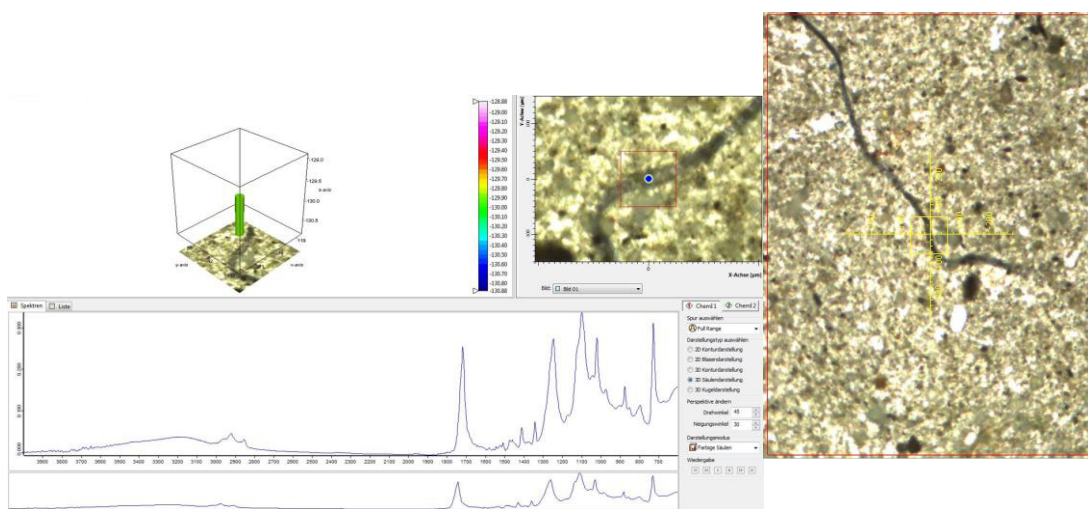


Abbildung 32: FTIR Ergebnis für die schwarze lange Faser – Cellulose + Polyester

Bei den restlichen untersuchten Partikeln handelte es sich um anorganische Partikel, weshalb auf diese hier nicht weiter eingegangen wird. Die hier gezeigten Partikel wurden dann nochmal mit dem Mikroskop erfasst. Die roten Kreise zeigen hier die gelbe Bohne (Fe (III)), die grüne Faser (Cellulose Acetat) und die hier transparente und nicht schwarze lange Faser (Cellulose + Polyester, hier schwer erkennbar). Ein weiteres sehr auffälliges Partikel ist das große transparente, ebenfalls mit einem roten Kreis umrandet. Hierbei handelt es sich jedoch um ein weißes, anorganisches Pigment.

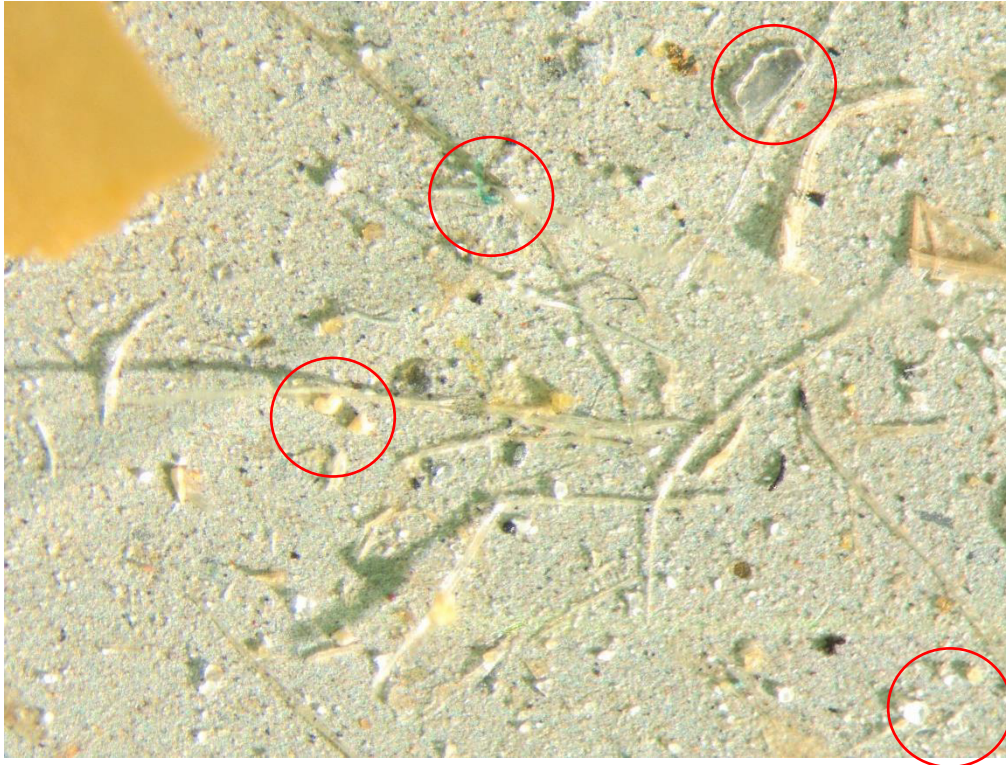


Abbildung 33: Ergebnis der Mikroskopuntersuchung der zuvor analysierten Partikel mit dem FTIR – Partikel mit rotem Kreis umrandet

Die auf dem Anodisc Filter festgehaltenen drei der neun Proben der Versuchsreihe wurden noch einmal mit dem FTIR im Transmissionsmodus abgerastert. Hierbei wurde ein Raster von 4 x 4 Quadraten à ca. 230  $\mu\text{m}$  gewählt, in welchen ein zentrierter Bereich von 100 x 100  $\mu\text{m}$  gemessen wurde. Insgesamt wurden also 16 Messungen gemacht, wobei die zentrierten, gemessenen Flächen je 230  $\mu\text{m}$  voneinander entfernt waren. Zuvor musste überprüft werden, ob der Filter Lichtdurchlässig ist, da sonst der Transmissionsmodus nicht angewendet werden konnte. Dies ist bei dem Whatman Anodisc Filter möglich, nicht aber bei den aluminium- und goldbeschichteten Filtern. Bei den beiden Klärschlammproben A1.1. (flüssig) und A2.1. (entwässert) wurden in den Bereichen 1300 bis 1900  $\text{cm}^{-1}$  und 2800 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  interessante Peaks gefunden, bei der Sandprobe A3.3. war dies nicht der Fall, weshalb diese Probe nicht weiter betrachtet wird. Ein Wellenlängenbereich < 1300  $\text{cm}^{-1}$  konnte mit dieser Methode nicht erhoben werden.

In den folgenden Abbildungen sind die erhobenen Spektren und das Raster zu sehen. Bei allen der 16 Flächen wurden Spektren gemessen, die auf organisches Material hinwiesen.

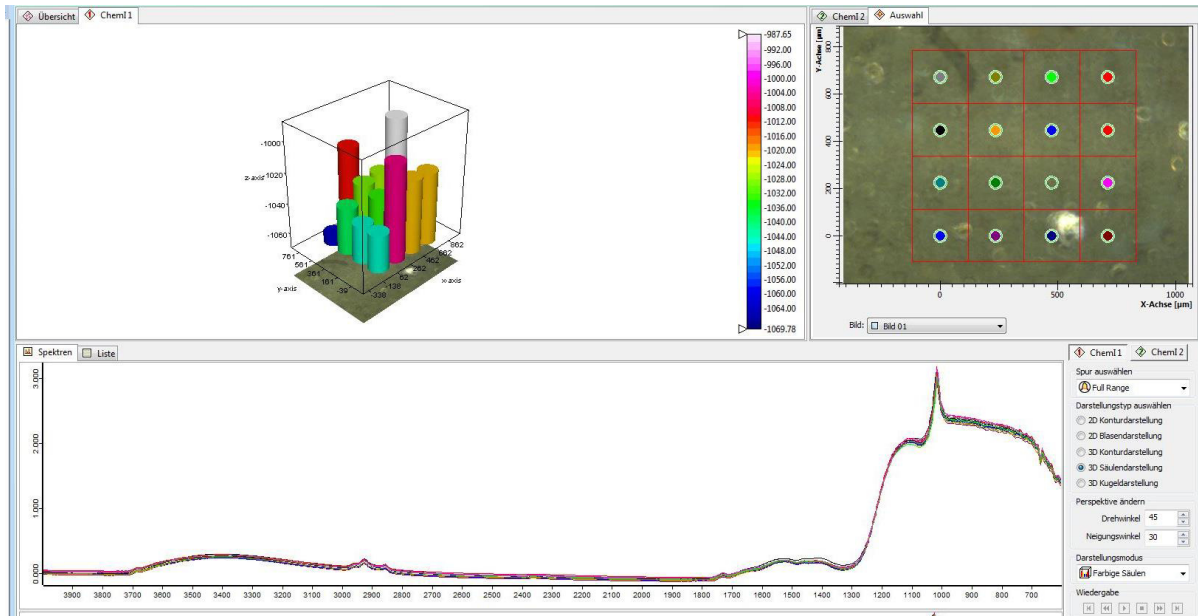


Abbildung 34: FTIR Spektrum der flüssigen Klärschlammprobe (A1.1.) nach der Abrasterung mit 16 Messpunkten

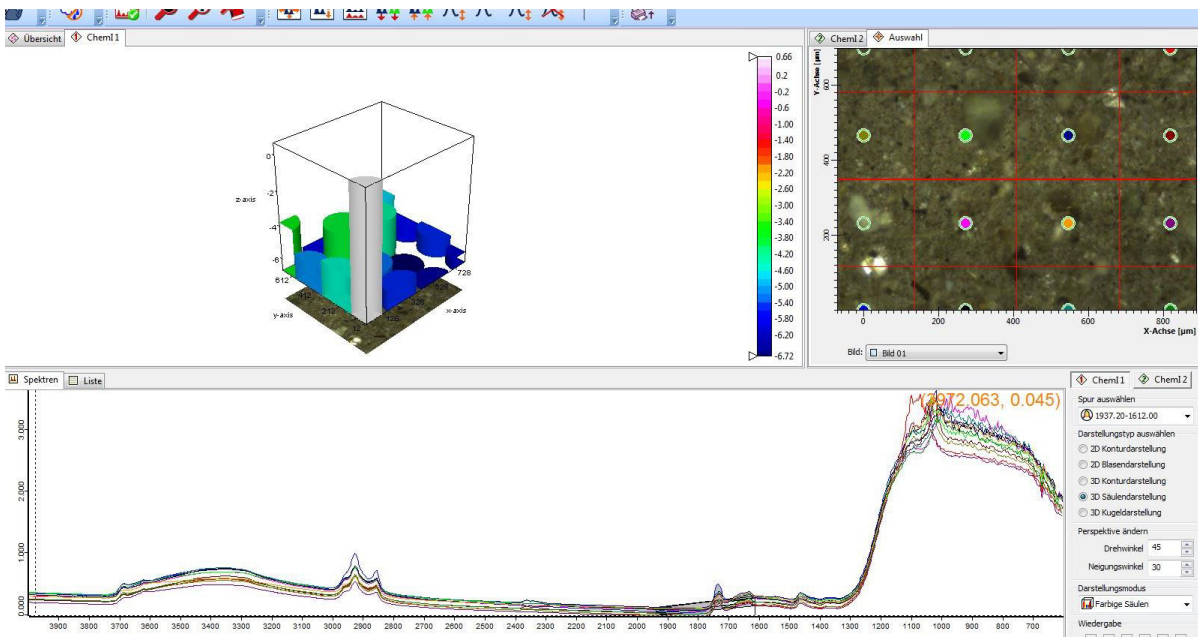


Abbildung 35: FTIR Spektrum der entwässerten Klärschlammprobe (A2.1.) nach der Abrasterung mit 16 Messpunkten

Wie bereits beschrieben zeigte das Spektrum der Sandfangprobe keine wesentlichen Auffälligkeiten und wurde somit nicht weiter betrachtet.



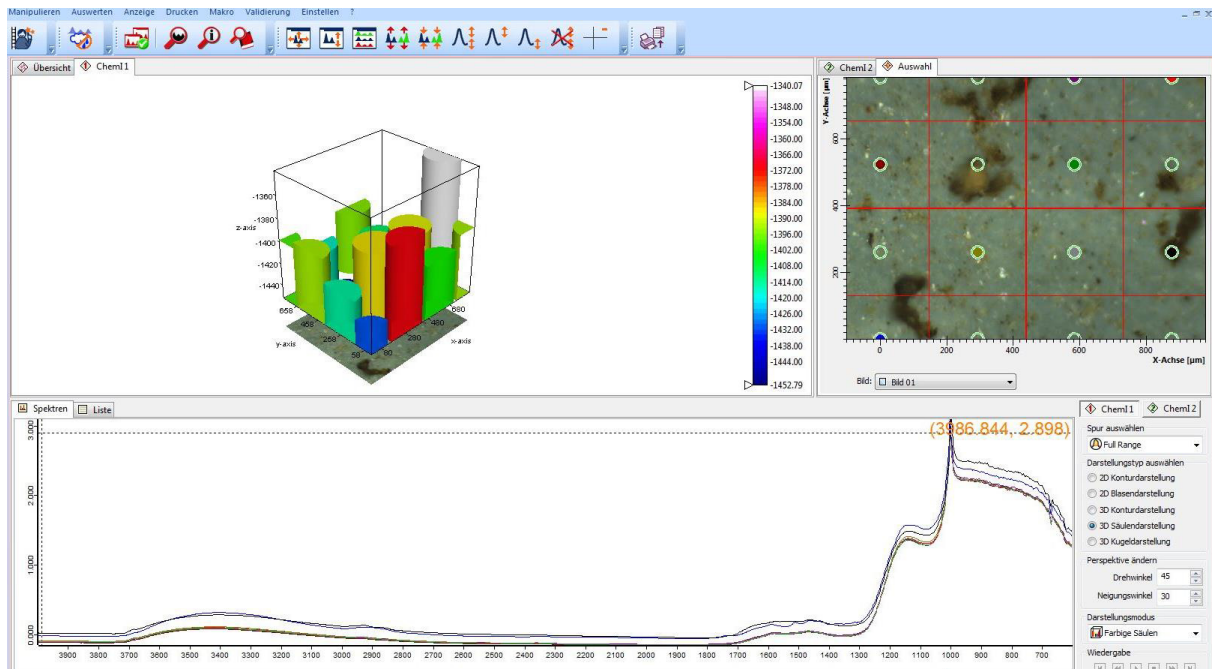


Abbildung 36: FTIR Spektrum der Sandfangprobe, behandelt mit HCl (A3.3.) nach der Abrasterung mit 16 Messpunkten

Wie eingangs erwähnt, wurden vor allem die interessanten Bereiche  $1300\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  näher betrachtet und mit der „Open Specy“ Software von Cowger et al. (2021) ausgewertet. Dabei ergaben sich für die flüssige Klärschlammprobe (A1.1.) im Bereich von  $1300\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  Übereinstimmungen mit den Spektren von Aramid, Kohle, HDPE und PE Chlorite und im Bereich von  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  wurde eine Übereinstimmung mit PET detektiert.

Bei der entwässerten Klärschlammprobe (A2.1.) wurde im Bereich von  $1300\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  Übereinstimmungen mit den Spektren von Ethylen-Ethyl-Acrylate und im Bereich von  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  wurde eine Übereinstimmung mit Acrylnitril Butadien, PET und Alkyd Lack detektiert.

Beispielhaft sind für beide Proben Spektren in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

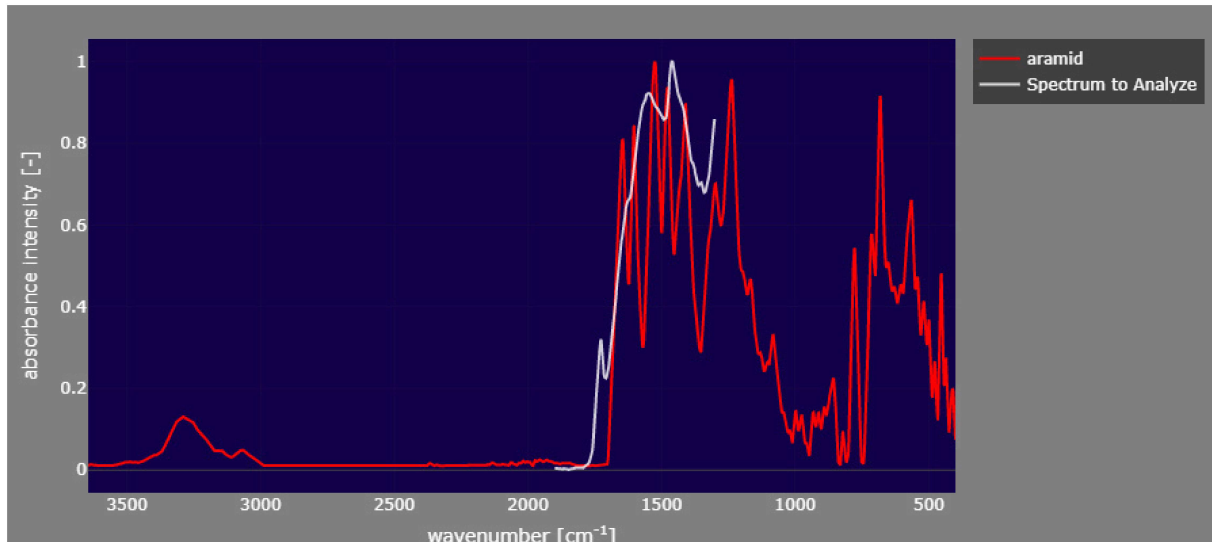


Abbildung 37: FTIR Spektrum der flüssigen Klärschlamm (A1.1.) nach der Abrasterung - Übereinstimmung mit dem Spektrum von Aramid

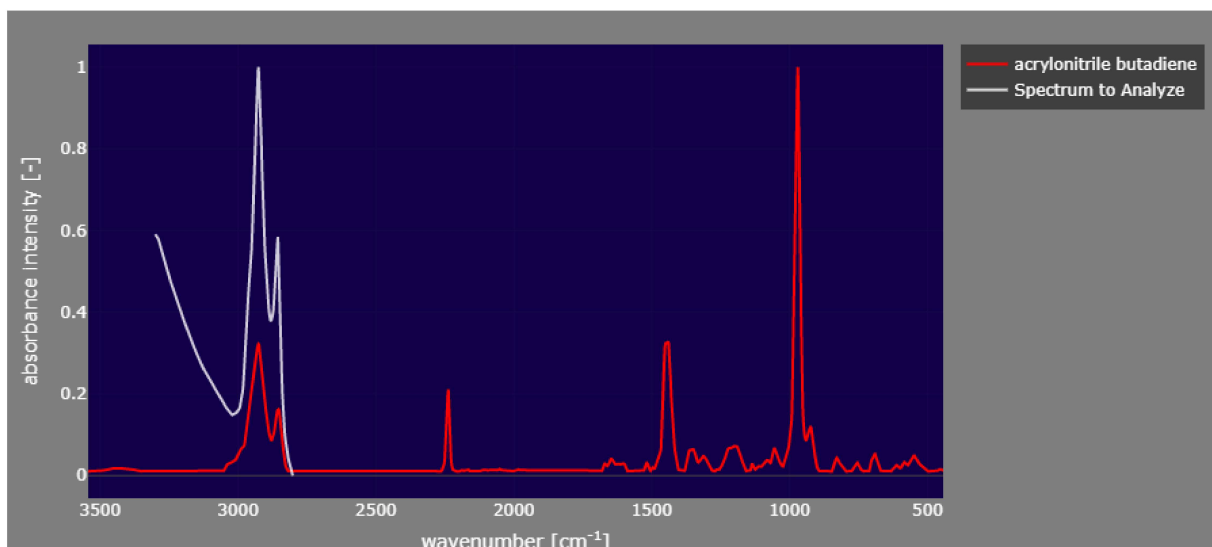


Abbildung 38: FTIR Spektrum der entwässerten Klärschlamm (A2.1.) nach der Abrasterung - Übereinstimmung mit dem Spektrum von Acrylnitril Butadien

## 4.5 Untersuchung der Proben mit dem Raman-Spektroskopie auf Mikroplastikpartikel

Zusätzlich wurden die aluminium- und goldbeschichteten Filter mit dem Raman vom Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre untersucht. Die Messungen mit jenem vom Institut für Werkstoffwissenschaften erzielten für diese Filter keine Ergebnisse.

Ein Problem bei der Untersuchung mit dem Raman war die Anvisierung der Partikel. Hierbei sollte immer eine ebene Fläche gewählt werden, da sonst der Laser nicht senkrecht zurückgeworfen wird. Es konnte nur ein einziges Partikel gemessen werden. Hierbei handelt

es sich jedoch um ein türkises Mineral, nämlich Olivin (Abbildung 39). Der Prozess des Anvisierens war sehr zeitintensiv.

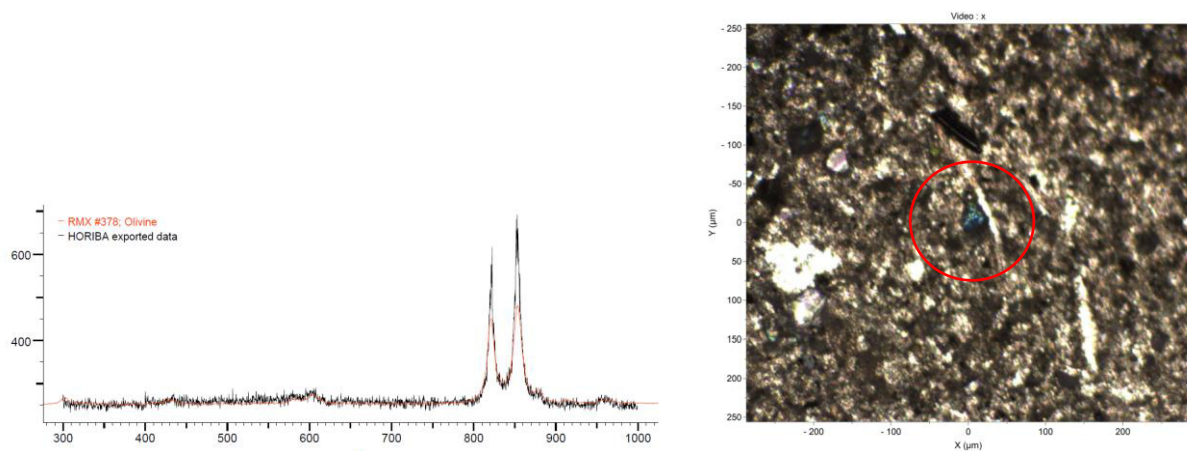


Abbildung 39: Raman Spektrum des türkisen Minerals Olivin

Die auf dem Anodisc Filter festgehaltenen drei der neun Proben der Versuchsreihe wurden zusätzlich noch mit dem Raman des Lehrstuhls für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme untersucht. Hier konnte festgestellt werden, dass mit dem Whatman Anodisc Filter schnellere und klarere Raman-Spektren gemessen werden konnten. Wie bereits beschrieben verfügt dieses Raman jedoch nicht über eine Identifikationssoftware, weshalb das Programm „Open Specy“ von Cowger et al. (2021) verwendet wurde.

Bei der Probe des flüssigen Klärschlamm (A1.1) wurden hier Nylon, Chlormayenite (anorganisch), „ivory black“ (Übersetzt als Tierkohle) und „lamp black“ und Muskovite (allgemein ein Glimmer, anorganisch) vorgefunden. Auch bei der Probe des entwässerten Klärschlamm (A2.1.) wurden Nylon, „ivory black“, Polyester Epoxy und Titanoxid detektiert.

Probe A3.3, die Sandfangprobe behandelt mit HCl, lieferte „lamp black“ und „ivory black“, sowie Chlormayenite,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , PVC, Gummiharz und Fluorophlogopit (allgemein ein Glimmer, anorganisch). Speziell die Tatsache, dass PVC gefunden wurden, bei dem es sich um ein eher schweres Polymer handelt, zeigt, dass die Dichteseperation mit Kaliumkarbonat als ausreichend erachtet werden kann.

In den nachfolgenden Abbildungen sind Beispiel der Spektren dargestellt.

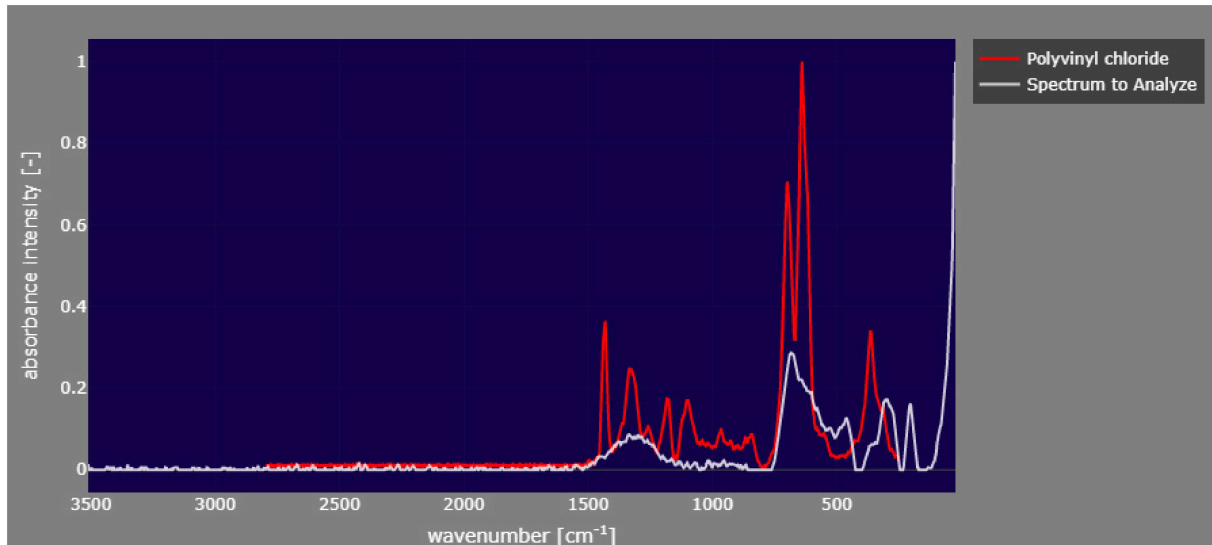


Abbildung 40: Raman Spektrum der Sandfangprobe (Probe A3.3.), ausgewertet mit „Open Specy“ Cowger et al. (2021) – PVC detektiert

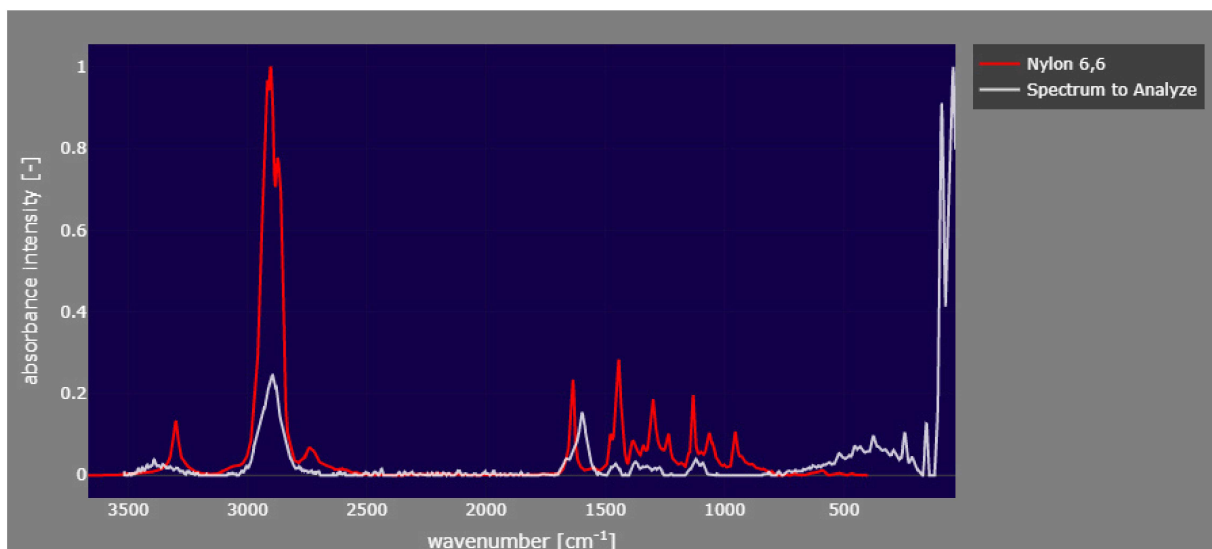


Abbildung 41: Raman Spektrum der entwässerten Klärschlammprobe (Probe A2.1.), ausgewertet mit „Open Specy“ Cowger et al. (2021) – Nylon 6,6 detektiert

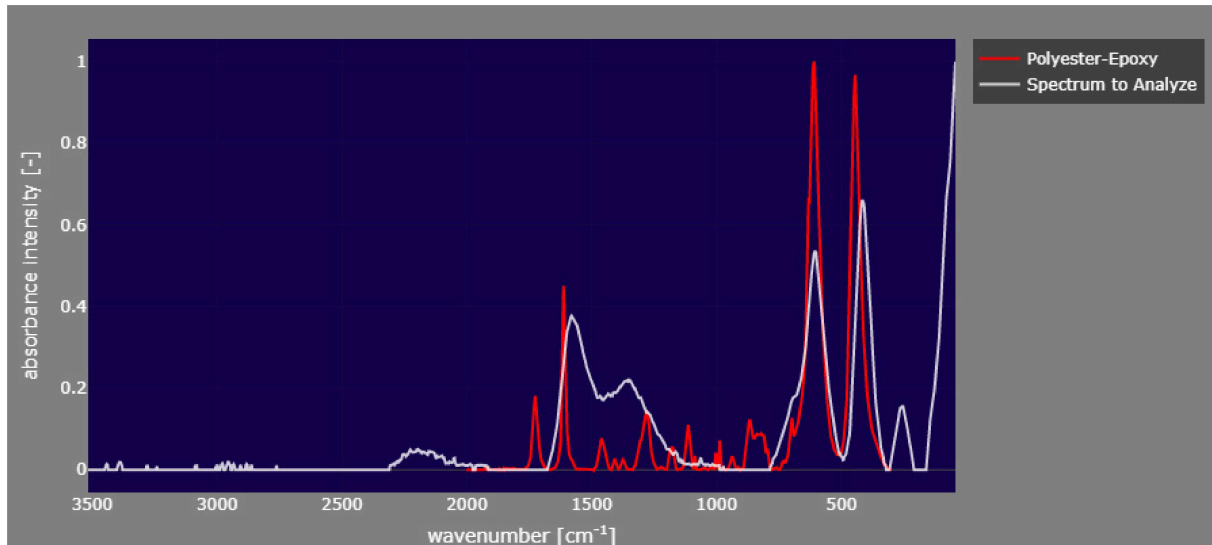


Abbildung 42: Raman Spektrum der entwässerten Klärschlammprobe (Probe A2.1.), ausgewertet mit „Open Specy“ Cowger et al. (2021) – Polyester-Epoxy detektiert

Die Messungen der Whatman Anodisc Filter mit dem Raman funktionierten also wesentlich besser, da dieses Mal Signale gemessen werden konnten, es war jedoch sehr zeitintensiv und dadurch sehr schwierig eine größere, repräsentativere Fläche des Filters zu Messen. Dieses Problem wird auch in vielen anderen Studien beschrieben und kann hiermit bestätigt werden.

#### 4.6 Ergebnisse der Messungen mit dem LDIR

Die Messungen wurden von Dr. Lars Hildebrandt durchgeführt. Aufgrund der sehr großen Partikellast mussten, wie bereits beschrieben wurde, einige weitere Aufbereitungsschritte durchgeführt werden (siehe Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Die Anzahl der Partikel betrug auch danach noch bis zu 40000 Partikel pro Filter, weshalb keine vollständige Messung aller Partikel erfolgen konnte. Es wurden je 20 % der Partikel ausgewertet, sowie ein „Blank“ für die Hintergrundbelastung. Tabelle 9 zeigt gerätespezifische Informationen sowie die Messtermine und analysierten Partikel je Probe.

Tabelle 9: Analyserelevante Daten zur LDIR Messung der Kläranlagenproben

Geräte- und Messinformationen der LDIR Messung	
Analysis Name	Particle Analysis
Carried out by	Dr. Lars Hildebrandt
Instrument Name	Agilent 8700 LDIR Chemical Imaging System
Serial	MY1937LD01
Software	Clarity
Version	1.4.10

Geräte- und Messinformationen der LDIR Messung				
Sample Name	LS220622_P001	LS_220622_P002_2	LS220622_P003	Blank_Klärwerk
Analysis Date	03.08.2022 09:15	15.08.2022 15:52	02.08.2022 17:36	02.08.2022 09:51
Report Date	05.08.2022 08:11	16.08.2022 16:14	03.08.2022 08:38	02.08.2022 16:07
Particles Analyzed	358	8085	3583	1675

Bei der Probe P001 handelt es sich um den flüssigen Klärschlamm, bei P002 um den entwässerten Klärschlamm und bei P003 um den Sandfang, die Ergebnisse der Partikelanalyse werden in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Ergebnisse der Partikelanalyse mit dem LDIR der drei Kläranlagenproben

Typ	LS220622_P001	LS220622_P002	LS220622_P003	blank
Natural components	41	489	2531	297
PE	0	4	3	0
Acrylates/PU/Varnish	2	428	3	0
PVC	3	81	8	0
PA	1	1	0	0
Rubber	0	5	3	0
PE-CI	0	2	0	0
PS	0	0	1	0
PMMA	0	1	0	0
PET	2	725	5	0
Unknown	0	0	7	0
Summe	49	1736	2561	297
Particles analyzed	358	8085	3583	1675

Wie bereits beschrieben ergibt sich ein Unterschied zwischen den „Particles analyzed“ und den tatsächlich gemessenen 20 % der Partikeln, hier als „Summe“ zusammengefasst. Die Filteroberfläche wird in Abbildung 43 dargestellt und zeigt deutlich die große Menge an Partikeln.

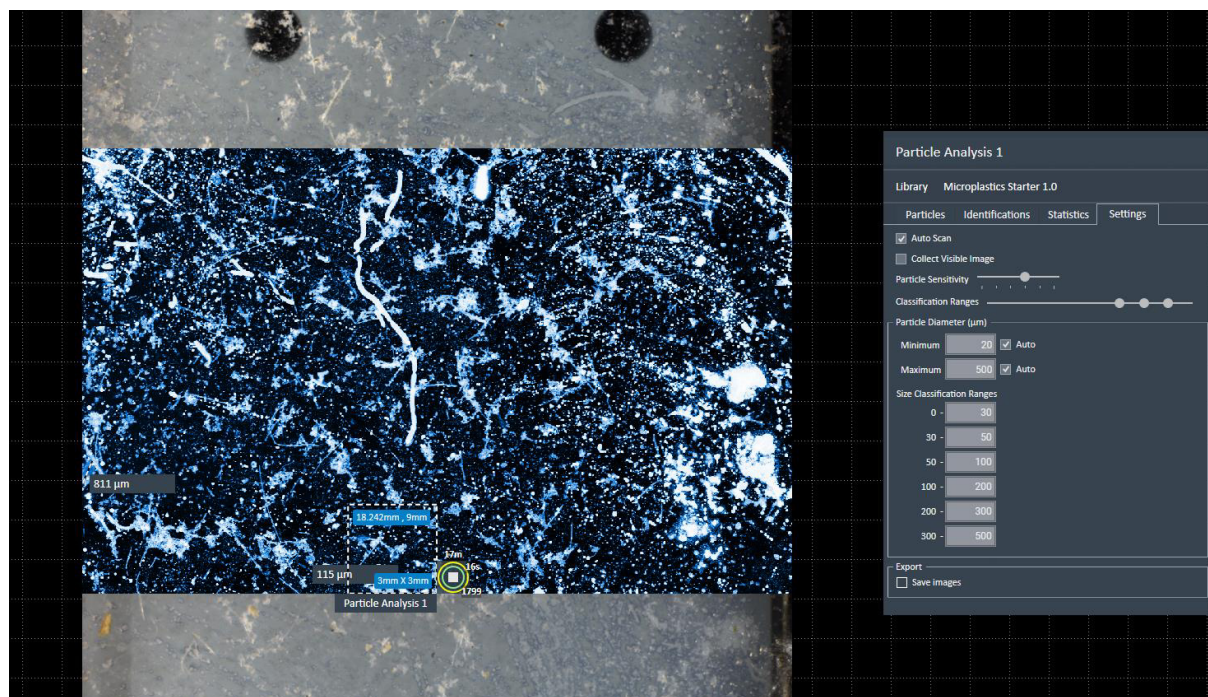


Abbildung 43: LDIR Messung – Oberfläche der Probe \_P002; Copyright Dr. Lars Hildebrandt

Die darauffolgenden Abbildungen zeigen beispielhaft ein gemessenes Partikel und das ausgegebene Spektrum.

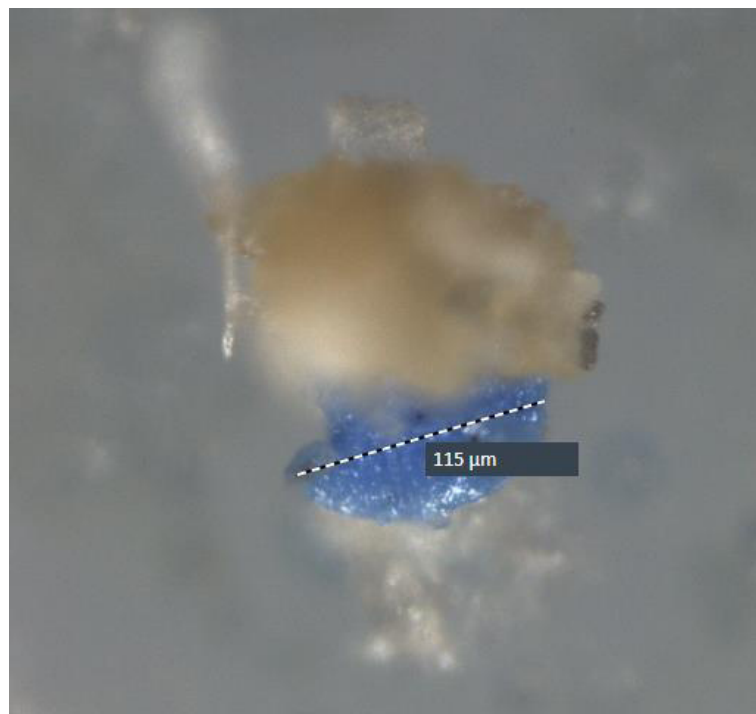


Abbildung 44: LDIR Messung – Probe \_P002 „blue particle“, Größe von 115 μm; Copyright Dr. Lars Hildebrandt

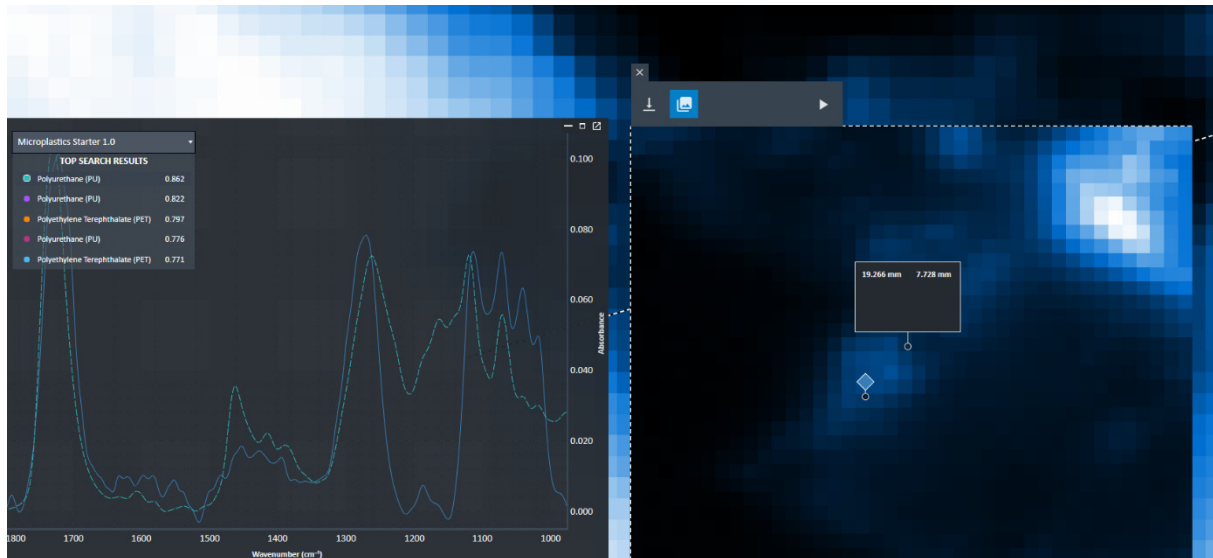


Abbildung 45: LDIR Messung – Probe \_P002 „blue particle“-Spektrum; Copyright Dr. Lars Hildebrandt

Nicht erklärbar ist, warum speziell im flüssigen Klärschlamm, P001, und in der Sandfangprobe, P003, verhältnismäßig viele „Natural components“ wie Cellulose enthalten sind, wohingegen dies bei der entwässerten Klärschlammprobe, P002, nicht der Fall ist. Generell kann angemerkt werden, dass bei der entwässerten Klärschlammprobe sehr viele Kunststoffpartikel gefunden wurden. Um dies mit dem Flockungsmittel in Verbindung zu bringen, müsste das Flockungsmittel weiter analysiert werden.

Da „Rubber“ gemessen wurde, kann gesagt werden, dass durch die Verwendung von Fentons Reagenz Gummi zumindest nicht vollständig zerstört wird. Da außerdem auch PVC gemessen werden konnte, erscheint auch Kaliumkarbonat als effektives Dichteseparationsmittel.

Generell muss hier aber beachtet werden, dass dies eine einmalige Messung dreier Proben zu je 5 ml bzw. 4-5 g war. Um eine tatsächliche Aussage über die vorherrschenden Polymere machen zu können, müssten vermehrt Analysen durchgeführt werden. Hierfür müsste auch die Probenaufbereitung noch einmal in den Fokus gerückt werden, da die hier vorliegende Partikelmenge zu langen Messzeiten führt, welche nicht praktikabel sind. Eine Möglichkeit wäre der Dichteseparationsschritt bei den Klärschlammproben, sowie die Verwendung von Ultrazentrifugen, um die größeren Partikel abzutrennen. Außerdem könnte versucht werden, den entwässerten Klärschlamm für längere Zeit in Wasser einzuweichen, um die Konglomerate besser zu lösen.

## 4.7 Allgemeine Beobachtungen

Der Schritt der Dichteseparation wurde nur spärlich in der Literatur beschrieben. Der häufig verwendete Scheidetrichter stellte sich beim Sandfangmaterial als nicht optimal dar, sofern kein zusätzlicher Zentrifugierschritt vorgeschaltet wurde. Außerdem kristallisierte die



Kaliumkarbonat Lösung aus und verstärkte den verkeilenden Effekt beim Stopfen des Scheidetrichters.

Bei der Fentons Reagenz Reaktion sollte wie bereits erwähnt ein 500 ml Erlenmeyerkolben verwendet werden, da die Reaktion zu heftig für einen 250 ml Kolben verlief. Außerdem blieben Fe(III)-Reste in der Lösung zurück, die in den weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt werden mussten. Durch das kochende, dampfende Verhalten konnte nicht gewährleistet werden, dass kein Mikroplastik über diesen Weg verloren ging. Dies war in der Literatur ebenfalls nicht beschrieben. Die Methode mit dem Fentons Reagenz wurde als gut durchführbar und nicht zeitintensiv erachtet.

Allgemein kann beobachtet werden, dass je mehr Aufbereitungsschritte gemacht werden, umso mehr Fehler und Verluste können zustande kommen. Während der Aufbereitungsschritte kann es zusätzlich zu Kreuzkontaminationen durch die Luft, Kleidung oder durch z.B.: Verschlusskappen von Chemikalien kommen, weshalb hier auf sauberes und achtsames Arbeiten gesetzt werden muss. Alle Aufbereitungsversuche wurden unter einem Abzug bzw. einem Laminar Flow durchgeführt.

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde auf Mikroplastik in den komplexen Medien der Kläranlage, nämlich den Sandfang und den Klärschlamm in flüssiger und entwässerter Form, eingegangen, nicht jedoch auf den Ablauf der Kläranlage. Mikroplastik, für welches es noch keine einheitliche Definition gibt, kann in primäres und sekundäres Mikroplastik eingeteilt werden. Primäres Mikroplastik, zum Beispiel in Form von „Microbeads“, gelangt vor allem durch die Kosmetik- und Waschmittelindustrie in Gewässer und die Kläranlage. Sekundäres Mikroplastik entsteht durch Zersetzungsprozesse, den Verlust von Pellets bei der Herstellung, der Verarbeitung, dem Transport und dem Recycling und durch den Reifenabrieb. Reifenabrieb wird aus derzeitiger Sicht als größte Emissionsquelle mit 60 % angesehen. Die Verbreitung von Mikroplastik geschieht auf verschiedenen Wegen, den Transport zu und durch Gewässer, die Degradation über die Luft, die Sedimentation, Infiltration und Erosion. Die Einbringung von Mikroplastik in Böden wird aus derzeitiger Sicht als höher erachtet als ins Meer, dies geschieht neben dem atmosphärischen Eintrag auch durch die Verwendung von Klärschlamm als Dünger.

In Österreich werden häusliche und teils industrielle Abwässer über Misch- oder Trennkansysteme in Kläranlagen geleitet. Mischkanalsysteme leiten nicht nur Haushaltsabwässer, sondern auch Regenabwässer in die Kläranlage, Trennkansysteme nur die Haushaltsabwässer. Durch Mischkanalsysteme können also Reifenabriebe in die Kläranlage gelangen. In der Kläranlage erfolgt zuerst eine mechanische Reinigung durch den Rechen, den Sand- und eventuell Fettfang, und die Vorklärung, in der anschließenden biologischen Reinigung im Belebungs- und Nachklärbecken wird das verbleibende Abwasser gereinigt. Die abschließende chemische Reinigung ist für die Umwandlung von Phosphor zuständig. Der Schlamm wird in der Vorklärung und im Belebungs- und Nachklärbecken abgezogen. Der Schlamm wird anschließend entwässert, wobei Flockungsmittel zugegeben werden. Diese stellen eine zusätzliche Eintragsquelle von Polymeren dar. Wie bereits erwähnt, kann Klärschlamm als Dünger verwendet werden, in Österreich ist dies je nach Land unterschiedlich. Das Burgenland, Kärnten, Salzburg, Niederösterreich, Steiermark, Vorarlberg und Oberösterreich erlauben die Ausbringung von Klärschlamm (zusätzlich behandelt oder nicht) oder Klärschlammkompost unter bestimmten Auflagen und Qualitätskriterien, in Wien und Tirol ist dies nicht erlaubt. In der österreichischen Kompostverordnung wird auf die Qualitätssicherung hinsichtlich Mikroplastik nicht eingegangen.

In anderen gesetzlichen Vorgaben, Verordnungen und Richtlinien in Österreich und Europa wird das Thema „Mikroplastik“ noch wenig betrachtet. Im Aktionsplan der Europäischen Kommission soll auf freiwillige Maßnahme, Bewusstseinsbildung und Weiterentwicklung, stärkere Datenlage und Forschung in diesem Bereich eingegangen werden. Klärschlamm soll zukünftig nicht mehr zur landwirtschaftlichen Nutzung ausgebracht werden, sondern Phosphor recycelt, und der restliche Schlamm einer Verbrennung zugeführt werden.

Die Beprobung von Klärschlamm, ob in flüssiger oder entwässerter Form, wird nicht rechtlich geregelt, weshalb Intervalle und Mengen frei gewählt werden können. Beim Sandfang wurde

die ÖNROM S 2127 – Grundlegende Charakterisierung von Abfallhaufen oder von Abfällen aus Behältnissen und Transportfahrzeugen als Anhaltspunkt gewählt. Hier wurde darauf geachtet, dass kein Kunststoffequipment in Form von Gefäßen oder Probenahmegegeräten gewählt wurde.

Die Probenahme des Sandfangs und der Klärschlämme erfolgten in der Kläranlage mit Mischkanalsystem von Knittelfeld. Zuerst mussten die Proben durch ein Sieb zumindest von der Fraktion  $> 5$  mm getrennt werden, da der derzeit angewendete Mikroplastikbegriff bis 5 mm beschrieben wird. Für die folgenden Aufbereitungsschritte wurde zuvor ein Edstahlsieb mit einer Maschenweite von 2,5 mm gewählt. In Publikationen zum Thema Mikroplastik in Kläranlagen gibt es vor allem im Bereich der Probenaufbereitung verschiedene Ansätze. Die meisten Studien verwendeten zur Abtrennung der biologisch organischen Matrix Wasserstoffperoxid, Kalium- oder Natriumhydroxid, Salpetersäure oder Enzyme. Bei der Recherche über die Verwendung von Enzymen wurde zwar festgestellt, dass diese Anwendung wenig Einfluss auf die Größe und Masse der Mikroplastikpartikel hat, jedoch dauert die Aufbereitung sehr lange, um eine vollständige Abtrennung der biogenen organischen Matrix zu erreichen. Im Zuge der Recherche wurden Studien erhoben, die die unterschiedlichen Protokolle verglichen. Hier wurde schlussendlich die Aufbereitungsmethode mit dem Fentons Reagenz, also 1,4 g Eisen(II)sulfat und 70 ml 30 % Wasserstoffperoxid auf 5 ml bzw. 4 bis 5 g Probe, gewählt. Dieses Protokoll wurde ausreichend in der Literatur beschrieben und konnte einfach nachvollzogen werden. Zusätzlich zum Fentons Reagenz wurden 4 ml 98 % Schwefelsäure und ungefähr 4 ml Tween 80-Lösung zugegeben. Die Schwefelsäure war nötig, um das ausgefällte Eisen(III) wieder in Lösung zu bringen, da dies sonst die nachfolgenden Analysen behindert. In keiner erhobenen Literaturstelle wurde auf die Auswirkungen auf Reifenabriebpartikel eingegangen. Da diese zum großen Teil aus Elastomeren (z.B. Gummi) bestehen, könnten diese durch die Verwendung von Säuren und Basen angegriffen werden. Außerdem wurde nicht beschrieben, dass der Fentons Reagenz-Versuch sehr kochend verläuft, weshalb es zum Verlust von Mikroplastik als Aerosol über die Dampfphase kommen könnte. Sollte die Fentons Reagenz-Reaktion nicht kochend und stark exotherm mit Temperaturen von 82 bis 90 °C in 2 Minuten ablaufen, liegt dies am Wasserstoffperoxid, und eine andere Charge sollte verwendet werden. Dies war aber bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuchen immer der Fall.

Für den flüssigen und den entwässerten Klärschlamm wurde kein zusätzlicher Dichteseparationsschritt durchgeführt, sondern die Lösung direkt filtriert. Beim Sandfangmaterial wurde die Fentons Reagenz-Lösung mit einem 32  $\mu$ m Edstahlsieb abgetrennt und die Partikel anschließend von der Filterfläche mit Kaliumkarbonat abgespült. Wichtig ist hier nur, dass die Kaliumkarbonat Lösung nicht mit dem Fentons Reagenz auf der Siebfläche in Berührung kommt, da es sonst zu einer starken, weiß-braunen Schaumbildung kommt, die sich dann auf dem Filter ablegt. Das vorherige Abwaschen mit dH<sub>2</sub>O wird also empfohlen. Da es im Zuge einer Versuchsreihe jedoch zu diesem Fall kam, wurde einer der Filter zusätzlich mit vorher gefiltertem 80 ml 1 molare HCl gespült.

Die Durchführung der Dichteseperation wurde sehr spärlich in der Literatur beschrieben. Da aber vor allem im Sandfangmaterial viele anorganische Partikel vorhanden waren, war dieser Schritt nötig. Als Separationsmedium wurde meist Natriumchlorid oder -iodid verwendet, aber auch Zinkchlorid, Wasser oder Natriumpolywolframat. Diese Medien unterscheiden sich in ihrer Dichte und Abtrenneffizienz, den Kosten und den Auswirkungen auf die Umwelt. Schlussendlich wurde in dieser Arbeit Kaliumkarbonat gewählt, da dieses Mittel gute Eigenschaften in den genannten Kriterien aufwies. In der Literatur wurden die Separationsschritte Dekantieren im Becherglas, die Zentrifuge oder der Scheidetrichter als Abtrennungsaggregat genannt. Das Dekantieren im Becherglas wurde als sehr ungenau und nicht praktisch erachtet. Wenn kein Spülmittel oder eine Tween 80-Lösung hinzugeben wurde, hafteten die Kunststoffpartikel zu stark am Glasrand an. Außerdem kam es beim Dekantieren wieder zum Aufwirbeln der abgesunkenen, anorganischen Partikeln. Der Scheidetrichter war hier einfacher zu handhaben, jedoch musste ein ausreichend großer Trichter von mindestens 1000 ml verwendet werden, da sonst das Bohrloch beim Stopfen zu klein war, um die abgesetzten Teile abzulassen. Für die abgetrennte Fraktion < 2,5 mm wurde dies zwar als ausreichend erachtet, aufgrund von kleinen Tonpartikeln und der auskristallisierten Kaliumkarbonat Lösung kam es jedoch häufig zum Verkeilen des Stopfens. Außerdem setzten sich oft feine Tonpartikel nicht ab und führten anschließend zum Abdichten des Filters. Um dieses Problem zu umgehen, wurde nach der Separation mit dem Scheidetrichter die Zentrifuge verwendet. Die Kaliumkarbonat Lösung wurde gleichmäßig auf 50 ml Zentrifugierröhrchen aufgeteilt und ca. 3 bis 5 Minuten bei 2900 Umdrehungen in der Zentrifuge behandelt. Anschließend wurden die oberen 20 bis 40 % der Lösung zur Filtration überführt. Mit dieser Methode wurde eine anfängliche Rückholrate von 72 % für PE-Material erreicht.

Die Messmethoden mit dem Mikroskop, FTIR und Raman wurden selbst durchgeführt und als brauch- und machbar erachtet, die Korngrößenanalyse jedoch nicht. Diese Analysemethode war aufgrund der geringen Mikroplastikkonzentration und der ungleichmäßigen Geometrie der Partikel in Umweltproben nicht geeignet. Für das Mikroskop, das FTIR und Raman wurden aluminium- und goldbeschichtete Filter und Whatman Anodisc Filter verwendet, wobei die Whatman Anodisc Filter am besten abschnitten. Beim Mikroskop reichte eine Auflösung bis zum Maßstab von 500  $\mu\text{m}$  (Vergrößerung x6), da der Filter meist überladen, und somit das Fokussieren auf einzelne Partikel schwierig war. Vor allem beim Filter des entwässerten Klärschlammes wurden viele Fasern vorgefunden. Aufgrund dessen wurde etwas vom bei der Kläranlage verwendeten Flockungsmittel mit dem Mikroskop analysiert, um zu sehen, ob es sich hierbei um Fasern handelt und dies somit zusammenhängt. Da das Flockungsmittel in trockener Form jedoch eine kristalline Form aufwies, konnten die vermehrten Fasern nicht mit dem zugefügten Flockungsmittel in Verbindung gebracht werden.

Beim FTIR konnten die Partikel, sowohl auf dem aluminium- und dem goldbeschichteten Filter einzeln gemessen als auch auf dem Whatman Anodisc Filter abgerastert werden. Für das Abrastern im Transmissionsmodus musste der Filter für Licht entsprechender Wellenlänge durchlässig sein, ein Raster von 16 Messpunkten wurde für diese Arbeit als ausreichend

erachtet. Beim Raman trat bei den aluminium- und goldbeschichteten Filtern das Problem auf, dass keine Spektren gemessen werden konnten. Schwierig war hier eine ebene Fläche auf den Partikeln, vor allem bei Fasern, anzuvisieren. Mit dem Whatman Anodisc Filter konnten Spektren gemessen werden, jedoch konnte die Messung mit dem Raman als sehr zeitintensiv erachtet werden. Die Spektren der Raman- und der FTIR Messung wurden dann mit dem Tool „Open Specy“ identifiziert. Sowohl bei der Einzel-FTIR Messung oder im Abrastermodus, als auch mit dem Raman konnte Mikroplastik detektiert werden. Zusätzlich wurden die drei Proben mit Hilfe der Firma Agilent und Lars Hildebrandt mit einem LDIR analysiert. Hierfür mussten die Proben vor Ort noch einmal filtriert werden, da der Anteil an großen Partikeln zu hoch war. Auch danach war die Partikellast auf den Filtern zu groß, um alle zu analysieren, weshalb nur 20 % der Partikel tatsächlich untersucht wurden. Hierbei wurden vor allem beim flüssigen Klärschlamm und der Sandfangprobe im Vergleich zur entwässerten Klärschlammprobe sehr viele „natural components“ gefunden. Warum es hier zu dieser Ansammlung kommt, ist nicht erklärbar. Außerdem konnte beobachtet werden, dass bei der entwässerten Klärschlammprobe sehr viele Kunststoffpartikel enthalten waren. Ob dies mit dem Flockungsmittel zusammenhängt, kann ohne eine Analyse des Flockungsmittels nicht bestätigt werden. Da Gummi detektiert wurde, kann zumindest gesagt werden, dass das Fentons Reagenz den Gummi nicht vollständig zerstört und so für eine mögliche Detektion von Reifenabrieb nicht gänzlich ungeeignet ist. Für weitere Analysen mit dem LDIR müsste die Probenvorbereitung weiter angepasst werden, um die Partikellast zu verringern.

Generell kann gesagt werden, dass sämtliche Messungen hier nur sehr geringe Probenbereiche abdecken und weitere Durchgänge gemacht werden müssen, um eine vollständige Repräsentativität der Probe gewährleisten zu können.

Im Zuge der Literaturrecherche und den durchgeführten Aufbereitungen und Analysen wurde speziell das Problem der Vergleichbarkeit als limitierender Faktor bei der Mikroplastikforschung eruiert. Da es keine einheitliche Vorgehensweise bei der Probenahme, der Aufbereitung und Eliminierung der organischen und anorganischen Matrix, der Analyse und der Darstellung der Ergebnisse gibt, ist es sehr schwierig gemessene Resultate zu Vergleichen und zu Interpretieren.

## 6 Verzeichnisse

Die Verzeichnisse der Literatur, der Abkürzungen sowie Tabellen und Abbildungen sind auf den folgenden Seiten abgebildet.

### 6.1 Literaturverzeichnis

Abwasserverband Knittelfeld (2021): Website des Abwasserverbandes Knittelfeld. Interaktive Kläranlage. Online verfügbar unter [https://www.awv-knittelfeld.at/?da\\_image=648](https://www.awv-knittelfeld.at/?da_image=648), zuletzt geprüft am 28.02.2022.

Abwasserverband Wiener Neustadt: Abwasserreinigungsanlage. Online verfügbar unter <https://www.awvwns.at/images/Dokumente/abwasser-reinigungs-anlage-01.pdf>, zuletzt geprüft am 28.02.2022.

AGROLAB Group (2018): Probenahmeprotokoll Klärschlamm. QMF\_507\_ALBR\_18001\_07. Online verfügbar unter <https://www.agrolab.com/en/service/download/document-search/129-de-awvp-probenahmeprotokoll-klaerschlamm/file.html>, zuletzt geprüft am 06.03.2022.

Al-Azzawi, Mohammed S. M.; Kefer, Simone; Weißer, Jana; Reichel, Julia; Schwaller, Christoph; Glas, Karl et al. (2020): Validation of Sample Preparation Methods for Microplastic Analysis in Wastewater Matrices—Reproducibility and Standardization (12). In: *Water* (9), S. 2445.

Araujo, Catarina F.; Nolasco, Mariela M.; Ribeiro, Antonio M. P.; Ribeiro-Claro, Paulo J. A. (2018): Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects (142). In: *Water research*, S. 426–440.

Beier, Wolfgang (2009): Biologisch abbaubare Kunststoffe.

Bertling, Jürgen; Bertling, Ralf; Hamann, Leandra (2018a): Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik. Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen: Fraunhofer UMSICHT, 2018.

Bertling, Jürgen; Hamann, Leandra; Hiebel, Markus (2018b): Mikroplastik und synthetische Polymere in Kosmetikprodukten sowie Wasch-, Putz-, und Reinigungsmitteln.

Bioverfahrenstechnik und Umweltanalytik GmbH (2022): Probenahmeprotokoll Schlamm aus der Abwasserbehandlung und aus der Wasseraufbereitung AbfklärV : 2017-09 mit DIN EN ISO 5667-13 : 2011-08 und DIN 19698-1 : 2014-05. Online verfügbar unter <https://www.bvu-analytik.de/downloads.html>, zuletzt geprüft am 06.03.2022.

BKUEMIT (2020): Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich - Statusbericht 2021, 1 - 162.

BLFUW (2001): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Qualitätsanforderungen an Komposte aus Abfällen (Kompostverordnung).

BLFUW (2014): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen und bestimmten Warenresten (Verpackungsverordnung 2014).

BMVI (2021): Digitales Planungs- und Entscheidungsinstrument zur Verteilung, Ausbreitung und Quantifizierung von Reifenabrieb in Deutschland. TyreWearMapping. Schlussbericht Reifenabrieb - ein unterschätztes Umweltproblem? Unter Mitarbeit von Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits-, und Energietechnik UMSICHT, iMA Richter & Röckle GmbH & Co.KG und Ingenieurgesellschaft Prof. Dr. SIEKER mbH.

Brandt, Josef; Bittrich, Lars; Fischer, Franziska; Kanaki, Elisavet; Tagg, Alexander; Lenz, Robin et al. (2020): High-Throughput Analyses of Microplastic Samples Using Fourier Transform Infrared and Raman Spectrometry (74). In: *Applied spectroscopy* (9), S. 1185–1197.

Braun, Ulrika (2022): Analytik von Plastik in Böden, S. 1–12.

Browne, Mark Anthony; Crump, Phillip; Niven, Stewart J.; Teuten, Emma; Tonkin, Andrew; Galloway, Tamara; Thompson, Richard (2011): Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks (45). In: *Environmental science & technology* (21), S. 9175–9179.

Bundesministerium der Justiz (1999): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen. (Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe - VwVwS). Bekanntmachung der Auskunfts- und Dokumentationsstelle nach Nummer 3 der Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe (VwVwS), S. 3.

Cowger, W.; Steinmetz, Z.; Gray, A.; Munno, K.; Lynch, J.; Hapich, H. et al. (2021): Microplastic Spectral Classification Needs an Open Source Community: Open Specy to the Rescue! (93). In: *Analytical chemistry* (21), S. 7543–7548.

Dong, Mingtan; She, Zhenbing; Xiong, Xiong; Ouyang, Guang; Luo, Zejiao (2022): Automated analysis of microplastics based on vibrational spectroscopy: are we measuring the same metrics? In: *Analytical and bioanalytical chemistry*.

Dyachenko, A.; Mitchell, J.; Arsem, N. (2017): Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent (9). In: *Anal. Methods* (9), S. 1412–1418.

Eitzenberger, Armin (2022): Besichtigung der Kläranlage Abwasserverband Wiener Neustadt. Kläranlage Wiener Neustadt, 15.02.2022. mündlich an Lisa Jansch. mündlich.

Ellersdorfer, Markus (2021): Besichtigung der Kläranlage des Abwasserverbandes Knittelfeld. Kläranlage Knittelfeld, 14.10.2021. mündlich an Lisa Jansch. mündlich.

Essel, Roland; Engel, Linda; Carus, Michael; Ahrens, Ralph Heinrich (2015): Quellen für Mikroplastik mit Relevanz für den Meeresschutz in Deutschland.

Europäische Kommission (2019): Mitteilung der Kommission. Der europäische Grüne Deal. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:52019DC0640&from=DE>, zuletzt geprüft am 10.02.2022.

Europäische Kommission (2020): MITTEILUNG DER KOMMISSION AN DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT, DEN RAT, DEN EUROPÄISCHEN WIRTSCHAFTS- UND SOZIALAUSSCHUSS UND DEN AUSSCHUSS DER REGIONEN. Ein neuer Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft für ein saubereres und wettbewerbsfähigeres Europa, zuletzt geprüft am 11.01.2022.

Europäisches Parlament und Rat (2004): Verordnung (EG) Nr. 648/2004 des europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 über Detergenzien.

Europäisches Parlament und Rat (2006): VERORDNUNG (EG) Nr. 1907/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission.

Europäisches Parlament und Rat (2008a): Richtlinie (EU) 2008/98/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien.

Europäisches Parlament und Rat (2008b): Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinie 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006.

Europäisches Parlament und Rat (2009): Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des europäischen Parlaments vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel.

Europäisches Parlament und Rat (05.Juni/2019): Richtlinie (EU) 2019/904 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 über die Verringerung der Auswirkungen bestimmter Kunststoffprodukte auf die Umwelt.

Fuhr, Lili; Kernegger, Lisa; Unterkircher, Carin (2019): Plastikatlas. Daten und Fakten über eine Welt voller Kunststoff. 1. Aufl., S. 1–52.

Gehrke, Ilka (2018): TyreWearMapping: Einfluss von Reifenabrieb auf die Umwelt. Bad Langensalze, 08.11.2018. Online verfügbar unter <https://www.umsicht.fraunhofer.de/content/dam/umsicht/de/dokumente/referenzen/tyrewearmapping/pr%C3%A4sentation-einfluss-von-reifenabrieb.pdf>, zuletzt geprüft am 04.01.2022.

Gohla, Jan; Bračun, Sandra; Gretschel, Gerwin; Koblmüller, Stephan; Wagner, Maximilian; Pacher, Christian (2021): Potassium carbonate (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) - A cheap, non-toxic and high-



density floating solution for microplastic isolation from beach sediments (170). In: *Marine pollution bulletin*, S. 112618.

Hahn, Hermann H. (1987): *Wassertechnologie: Fällung · Flockung · Separation*: Springer-Verlag, S. 32–45.

Hees, Alexandra (2021): Eine "grüne Zukunft" für Kunststoffe? Die Entwicklung von Märkten für Biokunststoffe, S. 12–22.

Heider, Katharina Anna Eva (2022): Methodenentwicklung zur Charakterisierung von Mikro- und Nanoplastikpartikeln in Babyflaschen.

Hildebrandt, Lars (2022): Probenaufbereitung und Analyse mit dem LDIR, 13.06.2022. Email an Lisa Jansch. Email.

Hildebrandt, Lars; Zimmermann, Tristan; Primpke, Sebastian; Fischer, Dieter; Gerdt, Gunnar; Pröfrock, Daniel (2021): Comparison and uncertainty evaluation of two centrifugal separators for microplastic sampling (414). In: *Journal of hazardous materials*, S. 125482.

Hurley, Rachel R.; Lusher, Amy L.; Olsen, Marianne; Nizzetto, Luca (2018): Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices (52). In: *Environmental science & technology* (13), S. 7409–7417.

Keicher, K.; Krampe, J.; Rott, U.; Ohl, M.; Blesl, M.; Fahl, U. (2009): Schlussbericht. Systemintegration von Brennstoffzellen auf Kläranlagen - Potentialabschätzung für Baden-Württemberg, S. 1–137.

Kerstan, Andreas (2018): Mikroplastikanalyse mittels FTIR Mikroskopie. Eine neue Standardmethode für die Mikroplastikanalyse.

Knight, Lydia J.; Parker-Jurd, Florence N. F.; Al-Sid-Cheikh, Maya; Thompson, Richard C. (2020): Tyre wear particles: an abundant yet widely unreported microplastic? (27). In: *Environmental science and pollution research international* (15), S. 18345–18354.

Lampert, Christoph; Reisinger, Hubert; Zehner, Gerhard (2014): *Bioabfallstrategie*. Wien: Umweltbundesamt (Reports, REP-0483), 2014 (REP-0483).

Lechner, Aaron; Keckeis, Hubert; Lumesberger-Loisl, Franz; Zens, Bernhard; Krusch, Reinhard; Tritthart, Michael et al. (2014): The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river (188). In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, S. 177–181.

Lenz, Katharina; Zieritz, I.; Oftner, M. (2020): *Kommunales Abwasser*.

Liebmann, Bettina; Sexlinger, Katharina (2020): *Mikroplastik in der Umwelt. Statusbericht 2019*. Wien: Umweltbundesamt GmbH (Report / Umweltbundesamt, REP-0727), 2020 (REP-0727).

Liebmann, Bettina; Stoifl, Barbara; Karigl, Brigitte; Hohenblum, Philipp; Stocker, Eva; Fankhauser, Simone et al. (2020): *Mikroplastik*. Wien, im März 2020.

- Löder, Martin G. J.; Imhof, Hannes K.; Ladehoff, Maike; Löschel, Lena A.; Lorenz, Claudia; Mintenig, Svenja et al. (2017): Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples (51). In: *Environmental science & technology* (24), S. 14283–14292.
- Löder, Martin Günter Joachim; Kuczera, Mirco; Mintenig, Svenja; Lorenz, Claudia; Gerdts, Gunnar (2015): Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples (12). In: *Environ. Chem.* (5), S. 563.
- Lucke, Norbert (2014): Kläranlagen und Kanalnetz in der Stadt Dresden (9). In: *Präv Gesundheitsf* (3), S. 218–222.
- LUFA Speyer (2017): Probenahmeprotokoll/-Plan und Begleitschein - Klaerschlam. Online verfügbar unter [https://www.lufa-speyer.de/downloads/Duengemittel/Probenahmeprotokoll-Plan\\_und\\_Begleitschein\\_Klaerschlam.pdf](https://www.lufa-speyer.de/downloads/Duengemittel/Probenahmeprotokoll-Plan_und_Begleitschein_Klaerschlam.pdf), zuletzt geprüft am 06.03.2022.
- Lusher, Amy L.; Hurley, Rachel; Vogelsang, Christian; Nizzetto, Luca; Olsen, Marianne (2018): Mapping microplastics in sludge: 20604, 2018.
- Mason, Sherri A.; Garneau, Danielle; Sutton, Rebecca; Chu, Yvonne; Ehmann, Karyn; Barnes, Jason et al. (2016): Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent (218). In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, S. 1045–1054.
- McCormick, Amanda; Hoellein, Timothy J.; Mason, Sherri A.; Schlupe, Joseph; Kelly, John J. (2014): Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river (48). In: *Environmental science & technology* (20), S. 11863–11871.
- Miller, Michaela E.; Kroon, Frederieke J.; Motti, Cherie A. (2017): Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices (123). In: *Marine pollution bulletin* (1-2), S. 6–8. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.058>.
- Mintenig, S. M.; Int-Veen, I.; Löder, M. G. J.; Primpke, S.; Gerdts, G. (2017): Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging (108). In: *Water research*, S. 365–372.
- Mintenig, Svenja (2014): Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverabdn (OOWV) in Niedersachsen. Probenanalyse mittels Mikro-FTIR Spektroskopie.
- Österreichisches Normungsinstitut (2011): ÖNORM S 2127 - Grundlegende Charakterisierung von Abfallhaufen oder von festen Abfällen aus Behältnissen und Transportfahrzeugen.
- Pixner, Martin (2022): Aktionsplan Mikroplastik 2022-2025. Wien.
- PlasticsEurope (2021): Plastics - the Facts 2020. Online verfügbar unter <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>.
- Prata, Joana C.; Paço, Ana; Reis, Vanessa; da Costa, João P.; Fernandes, António José Silva; da Costa, Florinda Mendes et al. (2020): Identification of microplastics in white wines

capped with polyethylene stoppers using micro-Raman spectroscopy (331). In: *Food chemistry*, S. 127323.

Primpke, Sebastian; Imhof, Hannes; Piehl, Sarah; Lorenz, Claudia; Löder, Martin; Laforsch, Christian; Gerdtz, Gunnar (2017): Mikroplastik in der Umwelt (51). In: *Chem. Unserer Zeit* (6), S. 402–412.

Reichelt Chemietechnik GmbH + Co. (2022): Beständigkeitsliste. Chemische Beständigkeit. Online verfügbar unter <https://www.rct-online.de/de/RctBestaendigeitsliste>, zuletzt geprüft am 04.09.2022.

Renner, Gerrit; Schmidt, Torsten C.; Schram, Jürgen (2018): Analytical methodologies for monitoring micro(nano)plastics: Which are fit for purpose? (1). In: *Current Opinion in Environmental Science & Health*, S. 55–61.

Schwabl, Philipp; Köppel, Sebastian; Königshofer, Philipp; Bucsecs, Theresa; Trauner, Michael; Reiberer, Thomas; Liebmann, Bettina (2019): Detection of Various Microplastics in Human Stool. A Prospective Case Series (171). In: *Annals of Internal Medicine* (7).

Seela, Claudia (2021): Die Novellierung des Düngerechts und ihre Auswirkungen auf die Abwasserbehandlung.

Sexlinger, Katharina; Liebmann, Bettina; Lomako, Ievgeniia; Köppel, Sebastian (2021): Mikroplastik in Klärschlämmen. Kurzbericht 2021.

Siegel, Henrik; Thyen, Enno (2020): Pilotscreening nach Mikroplastik am Zentralkläwerk Lübeck - Aufkommen und Verteilung von Mikroplastik in einer kommunalen Kläranlage.

Simon, Márta; van Alst, Nikki; Vollertsen, Jes (2018): Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging (142). In: *Water research*, S. 1–9.

Song, Young Kyoung; Hong, Sang Hee; Eo, Soeun; Shim, Won Joon (2021): A comparison of spectroscopic analysis methods for microplastics: Manual, semi-automated, and automated Fourier transform infrared and Raman techniques (173). In: *Marine pollution bulletin* (Pt B), S. 113101.

Tagg, Alexander S.; Sapp, Melanie; Harrison, Jesse P.; Ojeda, Jesús J. (2015): Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging (87). In: *Analytical chemistry* (12), S. 6032–6040.

Talvitie, Julia; Heinonen, Mari; Pääkkönen, Jari-Pekka; Vahtera, Emil; Mikola, Anna; Setälä, Outi; Vahala, Riku (2015): Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea (72). In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* (9), S. 1495–1504.

Waldschläger, Kryss (2018): Mirkoplastik in der aquatischen Umwelt (364). In: *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* (1526), S. 1985–1998.

Xu, Qiujin; Gao, Yiyao; Xu, Li; Shi, Wenzhuo; Wang, Feifei; LeBlanc, Gerald A. et al. (2020): Investigation of the microplastics profile in sludge from China's largest Water reclamation plant using a feasible isolation device (388). In: *Journal of hazardous materials*, S. 122067.

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

ATR	attenuated total reflection
BSB <sub>5</sub>	Biologischer Sauerstoffbedarf
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
dH <sub>2</sub> O	deionisiertes Wasser
g/cm <sup>3</sup>	Dichte
cm <sup>-1</sup>	Einheit der Wellenlänge
CLP	Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen
EW <sub>60</sub>	Einwohnerwert für 60 g Sauerstoff pro Einwohner
Fe	Eisen
FeSO <sub>4</sub>	Eisensulfat
€	Euro
ECHA	europäische Chemikalienagentur
HF	Flusssäure
FPA	Focal Plane Array
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
°C	Grad Celsius
g	Gramm
ha	Hektar
a	Jahr
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumkarbonat
KOH	Kaliumhydroxid
kg	Kilogramm
KS	Klärschlamm
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
l	Liter
Li <sub>2</sub> O <sub>13</sub> W <sub>4-24</sub>	Lithiumpolywolframat
µg	Mikrogramm
µm	Mikrometer
Mrd.	Milliarden
mg/km	Milligramm pro Kilometer
ml	Milliliter
mm	Millimeter
Mio.	Millionen
mW	Milliwatt
nm	Nanometer
NaBr	Natriumbromid
NaCl	Natriumchlorid

NaOH	Natriumhydroxid
NaClO	Natriumhypochlorid
NaI	Natriumiodid
SPT	Natriumpolywolframat
HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure
POPs	persistant organic pollutants
PA	Polyamide
PC	Polycarbonat
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
POM	Polyoxymethylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
%	Prozent
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
QSTP	Qualifizierte Stichprobe
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
HCl	Salzsäure
SF	Sandfang
O	Sauerstoff
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
SUP	Single Use Plastic
Stk	Stück
d	Tag
t	Tonne
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz
U/min	Umdrehungen pro Minute
q <sub>3</sub>	Verteilungsdichte
Q <sub>3</sub>	Verteilungssumme
H <sub>2</sub> O	Wasser
WGK	Wassergefährdungsstufe
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
cm	Zentimeter
ZnCl <sub>2</sub>	Zinkchlorid

## 6.3 Tabellen

Tabelle 1: International gängige Kunststoffarten mit ihrer Dichte in g/cm <sup>3</sup> und ihrem Verwendungszweck (Lusher et al. 2018).....	7
Tabelle 2: Rechtliche Betrachtung zum Thema „Mikroplastik“ in ausgewählten Rechtstexten .....	15
Tabelle 3: Behandlung der in Österreich anfallenden Klärschlammengen (KS) in Tonnen Trockensubstanz (t TS) in den Jahren 1995 bis 2018 (Lenz et al. 2020) .....	23
Tabelle 4: Übersicht über die Rechtstexte je Bundesland über die Ausbringung von Klärschlamm auf dem Boden (Lampert et al. 2014).....	25
Tabelle 5: chemische Beständigkeit verschiedener Kunststoffarten gegen die Einwirkung von Säuren und Laugen, beschrieben durch die Skala 1 (sehr gute Beständigkeit), 2 (gute Beständigkeit), 3 (eingeschränkte Beständigkeit) und 4 (Zersetzung), grau hinterlegte Felder ergaben keine Informationen bei der Recherche zu PET (Primpke et al. 2017; Miller et al. 2017; Reichelt Chemietechnik GmbH + Co. 2022; Lusher et al. 2018; Braun 2022).....	31
Tabelle 6: Zusammenfassung der Mikroplastikkonzentrationen in Klärschlammproben aus ausgewählten Literaturquellen.....	44
Tabelle 7: Einstellungen des Laserbeugungspartikelmessgerätes des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der Montanuniversität Leoben.....	50
Tabelle 8: Gegenüberstellung der gemessenen Werte der Kontrollprobe und der aufbereiteten Klärschlammprobe zur Ermittlung der Gewichtsreduktion des biologisch, organischen Anteils durch die Verwendung von Fentons Reagenz .....	71
Tabelle 9: Analyserrelevante Daten zur LDIR Messung der Kläranlagenproben .....	80
Tabelle 10: Ergebnisse der Partikelanalyse mit dem LDIR der drei Kläranlagenproben.....	81

## 6.4 Abbildungen

Abbildung 1: prozentueller Kunststoffeinsatz nach Industriesektoren - Stand 2015; * nur einmal verwendet (Fuhr et al. 2019) .....	6
Abbildung 2: Mikroplastik in Gramm pro Kopf und Jahr in Abhängigkeit der Eintragungsquelle (Bertling et al. 2018a) .....	11
Abbildung 3: Mikroplastik in Gramm pro Kopf und Jahr in Abhängigkeit der Eintragungsquellen „Abrieb Reifen“ und „Freisetzung bei Abfallentsorgung“ (Bertling et al. 2018a).....	12
Abbildung 4: Eintragungsquellen und Transportwege von Mikroplastik in die aquatische Umwelt (Waldschläger 2018).....	19

Abbildung 5: Schema einer Kläranlage.....	23
Abbildung 6: Identifikation von Kunststoffen mit FTIR anhand der Bandenregion (Kerstan 2018).....	38
Abbildung 7: Dichteseparationsversuch von Polyethylen (< 0,5 mm) und getrocknetem Sandfangmaterial der Kläranlage Knittelfeld mit einer K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung (Bild 1 und 2) und der Mikroplastikrückstand nach der Filtration im Filtrationsrohr (Bild 3) .....	47
Abbildung 8: Dichteseparationsversuch mit Scheidetrichter und Zentrifuge – Bild 1: abgelagerte Tonpartikel; Bild 2: auftreibendes Mikroplastik; Bild 3: Petrischale mit Filter, Mikroplastik .....	49
Abbildung 9: Ergebnisse der Korngrößenverteilung des PE-Referenzmaterials in destilliertem Wasser .....	51
Abbildung 10: Ergebnisse der Korngrößenverteilung des PE-Referenzmaterials in Kaliumkarbonat Lösung nach Dichteseparation mit Sandfangmaterial, ca. 50 ml mit destilliertem Wasser auf 300 ml aufgefüllt, gemessen mit dem Laserbeugungs-Partikelmessgerät HELOS.....	52
Abbildung 11: Ergebnisse der Korngrößenverteilung des PE-Referenzmaterials in Kaliumkarbonat Lösung und Spülmittel nach Dichteseparation mit Sandfangmaterial, ca. 50 ml mit destilliertem Wasser auf 300 ml aufgefüllt, gemessen mit dem Laserbeugungs-Partikelmessgerät HELOS.....	53
Abbildung 12: Gegenüberstellung der drei gemessenen Proben im Bereich von 10 bis 700 µm mit dem Laserbeugungs-Partikelmessgerät HELOS.....	53
Abbildung 13: Kläranlage Abwasserverband Knittelfeld (1: Rechenhaus, 2: Sandfang, 3: Vorklärbecken, 4: Hebewerk 1, 5 & 6: Belebungsbecken, 7: Hebewerk 2, 8: Nachklärbecken, 9: Faultürme, 10: Eindicker, 11: Schlammwässerung, 12: Co-Fermentationshalle, 13: Trocknungshalle (Abwasserverband Knittelfeld 2021) .....	55
Abbildung 14: Sandfangmaterial der Kläranlage Knittelfeld (in zwei Teilmengen geteilt) .....	57
Abbildung 15: Aufbereitungsschritte für die Abtrennung der organischen Matrix .....	58
Abbildung 16: Verfahrensschema zur Bestimmung des Gewichtsverlustes des biologischen, organischen Anteils der Klärschlammprobe.....	59
Abbildung 17: Verfahrensschema der Mikroplastikvorbereitung von Klärschlammproben ....	63
Abbildung 18: aufbereitete Klärschlammprobe auf Polycarbonatfilter: linkes Bild aufgenommen mit Lichtmikroskop Olympus Provis, Vergrößerung 20x; rechtes Bild aufgenommen mit Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 0,5, Vergrößerung 32x; .....	64
Abbildung 19: Mikroskopaufnahmen der Blindprobe auf einem aluminiumbeschichteten Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 0,5, Vergrößerung links 50x, rechts 63x;.....	65

Abbildung 20: Mikroskopaufnahmen der Klärschlammprobe auf einem aluminiumbeschichteten Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 2,5x, rechts 3,2x; .....	65
Abbildung 21: Mikroskopaufnahmen der Klärschlammprobe auf einem goldbeschichteten Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 1,25x, rechts 3,2x;.....	66
Abbildung 22: Mikroskopaufnahmen der flüssigen Klärschlammprobe (Probe A1.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 0,7x, rechts 2,0x; .....	66
Abbildung 23: Mikroskopaufnahmen der entwässerten Klärschlammprobe (Probe A2.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 1,6x, rechts 5,0x; .....	67
Abbildung 24: Mikroskopaufnahmen der Sandfangprobe (Probe A3.2) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 0,7x, rechts 4,0x; .....	67
Abbildung 25: Aufnahmen der flüssigen Klärschlammprobe (Probe A1.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Zeiss Axicom 105 color, Vergrößerung links 50x/0,7 HD, rechts 100x/0,8 HD;.....	68
Abbildung 26: Aufnahmen der entwässerten Klärschlammprobe (Probe A2.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Zeiss Axicom 105 color, Vergrößerung links 10x/0,13 HD, rechts 50x/0,7 HD;.....	68
Abbildung 27: Aufnahmen der Sandfangprobe (Probe A3.1.) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Zeiss Axicom 105 color, Vergrößerung links 20x/0,4 HD, rechts 50x/0,7 HD; .....	68
Abbildung 28: Gegenüberstellung der Mikroskopaufnahmen der Sandfangprobe (Probe A3.3) auf einem Whatman Anodisc Filter mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung links 6,3x ohne HCl Behandlung, rechts 5,0x mit HCl Behandlung; .....	69
Abbildung 29: Mikroskopaufnahmen des Flockungsmittels mit dem Auflicht-Stereomikroskop Olympus SZX12, Objektiv 1,6, Vergrößerung 0,7x; und des gelösten Flockungsmittels in Wasser .....	70
Abbildung 30: FTIR Ergebnis für das gelbe, bohnenartige Partikel – Eisen(III).....	72
Abbildung 31: FTIR Ergebnis für die blau/grüne Faser – Cellulose Acetat.....	72
Abbildung 32: FTIR Ergebnis für die schwarze lange Faser – Cellulose + Polyester .....	73
Abbildung 33: Ergebnis der Mikroskopuntersuchung der zuvor analysierten Partikel mit dem FTIR – Partikel mit rotem Kreis umrandet.....	74
Abbildung 34: FTIR Spektrum der flüssigen Klärschlammprobe (A1.1.) nach der Abrasterung mit 16 Messpunkten .....	75



Abbildung 35: FTIR Spektrum der entwässerten Klärschlammprobe (A2.1.) nach der Abrasterung mit 16 Messpunkten .....	75
Abbildung 36: FTIR Spektrum der Sandfangprobe, behandelt mit HCl (A3.3.) nach der Abrasterung mit 16 Messpunkten .....	76
Abbildung 37: FTIR Spektrum der flüssigen Klärschlamm (A1.1.) nach der Abrasterung - Übereinstimmung mit dem Spektrum von Aramid.....	77
Abbildung 38: FTIR Spektrum der entwässerten Klärschlamm (A2.1.) nach der Abrasterung - Übereinstimmung mit dem Spektrum von Acrylnitril Butadien.....	77
Abbildung 39: Raman Spektrum des türkisen Minerals Olivin.....	78
Abbildung 40: Raman Spektrum der Sandfangprobe (Probe A3.3.), ausgewertet mit „Open Specy“ Cowger et al. (2021) – PVC detektiert .....	79
Abbildung 41: Raman Spektrum der entwässerten Klärschlammprobe (Probe A2.1.), ausgewertet mit „Open Specy“ Cowger et al. (2021) – Nylon 6,6 detektiert.....	79
Abbildung 42: Raman Spektrum der entwässerten Klärschlammprobe (Probe A2.1.), ausgewertet mit „Open Specy“ Cowger et al. (2021) – Polyester-Epoxy detektiert .....	80
Abbildung 43: LDIR Messung – Oberfläche der Probe _P002; Copyright Dr. Lars Hildebrandt .....	82
Abbildung 44: LDIR Messung – Probe _P002 „blue particle“, Größe von 115 µm; Copyright Dr. Lars Hildebrandt .....	82
Abbildung 45: LDIR Messung – Probe _P002 „blue particle“-Spektrum; Copyright Dr. Lars Hildebrandt.....	83

## 7 Anhang

### Probenahmeprotokoll Klärschlamm

Probenahmedatum	25.04.2022	Probenehmer	Lisa Jansch
Uhrzeit	12:00	Probenahmegerät	-
Probenbezeichnung	LJ-KS-220425-01	Probengefäß	Druan Flasche 1 l
Kläranlage	Knittelfeld	Wetter am Tag der Probenahme	trocken
Ausbaugröße (EW-Wert)	70000	Wetter am Vortag	trocken
Jährlicher Output	- t TM	sonstiges	

Aussehen	dunkelbraun				
Geruch	leicht modrig				
Aggregatzustand	dünnflüssig	dickflüssig	pastös	stichfest	fest
	x	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Anzahl Mischproben (MP)					
Anzahl Stichproben (SP)					
Probenahmetechnik	Schöpfprobe	Pumpprobe	Handstecher	Schaufel	Sonstiges
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	x
Entnahmestelle	Faulturm	Presse vor Fällungsmittelzugabe	Presse nach Fällungsmittelzugabe	Trocknung	
	x	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Probenkonservierung	Kühlschrank				
Weiterverarbeitung am:					

Sonstige Anmerkungen	Probenahme nach Faulturm und zusätzlicher Sauerstoffbelüftung (Geruchsminimierung)
----------------------	--

Weitere Beprobung vorgesehen am	
25.04.2022	<i>Lisa Jansch</i>
Datum/Ort	Unterschrift

**Probenahmeprotokoll Klärschlamm**

Probenahmedatum	25.04.2022	Probenehmer	Lisa Jansch
Uhrzeit	12:00	Probenahmegerät	-
Probenbezeichnung	LJ-KS-220425-02	Probengefäß	Druan Flasche 2 l
Kläranlage	Knittelfeld	Wetter am Tag der Probenahme	trocken
Ausbaugröße (EW-Wert)	70000	Wetter am Vortag	trocken
Jährlicher Output	- t TM	sonstiges	

Aussehen	dunkelbraun				
Geruch	leicht modrig				
Aggregatzustand	dünnflüssig	dickflüssig	pastös	stichfest	fest
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	x	<input type="checkbox"/>
Anzahl Mischproben (MP)					
Anzahl Stichproben (SP)					
Probenahmetechnik	Schöpfprobe	Pumpprobe	Handstecher	Schaufel	Sonstiges
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	x	<input type="checkbox"/>
Entnahmestelle	Faulturm	Presse vor Fällungsmittelzugabe	Presse nach Fällungsmittelzugabe	Trocknung	
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	x	<input type="checkbox"/>	
Probenkonservierung	Kühlschrank				
Weiterverarbeitung am:					

Sonstige Anmerkungen	
----------------------	--

Weitere Beprobung vorgesehen am	
---------------------------------	--

25.04.2022

*Lisa Jansch*

Datum/Ort

Unterschrift

### A.3 Probenahmeplan zur Untersuchung eines Abfallhaufens oder eines festen Abfalls aus Behältnissen oder Transportfahrzeugen

Eindeutige Kennung (zB Nr.): LJ-SF-220425		Projektbezeichnung: Sandfangprobe Knittelfeld
Abfallbesitzer (Name, Anschrift): Kläranlage Knittelfeld (Murweg 1, 8723 Reifersdorf)		
GLN (falls registriert):		
Ansprechpartner Abfallbesitzer/Kontakt: Karl Wolf (0664 8570765)		
befugte Fachperson oder Fachanstalt, die die grundlegende Charakterisierung durchführt: -		Ersteller des Probenahmeplans: Lisa Jansch
Angaben zur Untersuchung		
Ziel der Untersuchung:		
<input type="checkbox"/> Deponierung <input type="checkbox"/> Verwertung      x Sonstiges: keine GLC		
Gesamtmenge der Abfallcharakterisierung (des zu untersuchenden Abfalls) in t		Größe einer Teilmenge der Abfallcharakterisierung (Beurteilungsmaßstab) in t
1,5 t		0,7 t
Anzahl an Teilmengen	Anzahl an QSTP pro Teilmenge	(vorausstichtliche) Abfallschlüsselnummer:
2	2	-
Erwartete Qualitätsklasse: -		Sonstige Vorgaben zur Durchführung der Probenahme (zB Sicherheitsvorkehrungen)

Pro qualifizierter Stichprobe sind zumindest 10 Stichproben – möglichst gleichmäßig über die Teilmenge verteilt – zu bilden; die Mindestprobenmenge einer Stichprobe errechnet sich aus dem Größtkorn gemäß den Vorgaben unter 5.2. dieser ÖNORM

Gemäß ÖNORM S2127 hergestellt (Österreichisches Normungsinstitut 2011)

25.04.2022

Datum

*Lisa Jansch*

Unterschrift

## A.4 Probenahmeprotokoll von Abfällen

Eindeutige Kennung (zB Nr.): LJ-SF-220425	Projektbezeichnung: Sandfangprobe Knittelfeld
Abfallbesitzer (Name, Anschrift): Kläranlage Knittelfeld (Murweg 1, 8723 Reifersdorf)	
Ansprechpartner Abfallbesitzer/Kontakt: Karl Wolf (0664 8570765)	

## Probenahme

Probenehmer (Name, Institution, Kontakt) Lisa Jansch			
Ort der Probenahme: Sandfangcontainer Kläranlage Knittelfeld			
Datum der Probenahme: 25.04.2022		Neben dem Probenehmer anwesende Personen: Karl Wolf	
Beprobte Gesamtmasse des Abfalls in t 1,5 t	Gesamtanzahl an QSTPs: 2	Masse der einzelnen QSTPs in kg: 0,3 kg	Anzahl der Stichproben pro QSTP (mind. 10) 10
Wurden Vergleichsproben entnommen?  <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/> Ja durch (Institution, Probenehmer):		Art der Probenahme Schurf <input type="checkbox"/> Bohrung <input type="checkbox"/> Sonstiges <input checked="" type="checkbox"/> Angaben zum Probenrasport offen <input type="checkbox"/> verschlossen <input checked="" type="checkbox"/>	

Bei der Probenahme wahrgenommene Kontaminationen: (z.B.: mit Schadstoffen, KW, anorganischen oder organischen Abfällen u. dgl.), Reaktionen (zB.: Gasbildung) oder sonstige Auffälligkeiten

Verunreinigt durch Kunststoffe, Glas, Metalle

**Beschreibung und Charakteristik der qualifizierten Stichproben**

(je qualifizierte Stichprobe ist eine Spalte auszufüllen)

Probenbezeichnung LJ-SF-220425-01	Probenbezeichnung LJ-SF-220425-02	Probenbezeichnung	Probenbezeichnung
Räumliche/örtliche Zuordnung*): Sandfangcontainer	Räumliche/örtliche Zuordnung*): Sandfangcontainer	Räumliche/örtliche Zuordnung*):	Räumliche/örtliche Zuordnung*):
Tiefenstufe: -	Tiefenstufe: -	Tiefenstufe:	Tiefenstufe:
Anmerkung/Abweichungen: -	Anmerkung/Abweichungen: -	Anmerkung/Abweichungen:	Anmerkung/Abweichungen:
*) zB Nummer Transportfahrzeug, Mulde, Haufen u. dgl.			

Probenbezeichnung	Probenbezeichnung	Probenbezeichnung	Probenbezeichnung
Räumliche/örtliche Zuordnung*):	Räumliche/örtliche Zuordnung*):	Räumliche/örtliche Zuordnung*):	Räumliche/örtliche Zuordnung*):
Tiefenstufe:	Tiefenstufe:	Tiefenstufe:	Tiefenstufe:
Anmerkung/Abweichungen:	Anmerkung/Abweichungen:	Anmerkung/Abweichungen:	Anmerkung/Abweichungen:
*) zB Nummer Transportfahrzeug, Mulde, Haufen u. dgl.			

**Nähere Angaben zum beprobten Abfall**

Farbe des Abfall: dunkelbraun	Geruch: <input checked="" type="checkbox"/> Ja nach: leicht modrig <input type="checkbox"/> Nein
Korngröße: von 0,1 bis 1 Größtkorn (95%-Perzentil, geschäft 0,5 cm	Konsistenz <input type="checkbox"/> fest und trocken <input checked="" type="checkbox"/> fest und feucht <input type="checkbox"/> schlammig oder pastös <input type="checkbox"/> staubend oder pulvrig
Farbe homogen: Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/> Geruch homogen: Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/> Korngröße homogen: Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Maßnahme im Fall von Inhomogenität: -
Hinweise auf das Zutreffen von gefahrenrelevanten Eigenschaften (91/689/EWG, Anhang III) <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/> Ja, welche?	

**Abweichungen zum Probenahmeplan:**

Abweichungen zum Probenahmeplan (zB Abfallmasse, Anzahl an Teilmengen oder qualifizierten Stichproben): keine

Diesem Probenahmeprotokoll hat jedenfalls beizuliegen (auch gemäß 6.1):

- Skizze oder Fotodokumentation, die die Probenahmesituation ausreichend beschreibt
- Foto des beprobten Materials, bei dem Korngrößenverteilung, Farbe und Zusammensetzung des beprobten Materials erkennbar sind

25.04.2022

Datum

*Lisa Jansch*

Unterschrift des Probennehmers

Gemäß ÖNROM S2127 hergestellt (Österreichisches Normungsinstitut 2011)

Fotodokumentation zum Probenahmeprotokoll LJ-SF-220425

## Fotodokumentation LJ-SF-220425



Abbildung 1: Sandfangmaterial



Abbildung 2: Sammelprobe aus den QSTPs 1 und 2

Erstellt am 25.04.2022