



FORSCHUNGSBERICHT

# Kontinuierliche optische Detektion und Kategorisierung von Mikroplastikpartikeln in Wasser

KoDeKa-Plast

André Nogowski, Alexander Kissel, Felix Glöckner, Felipe Wolff-Fabris, Florian Foschum, Alwin Kienle, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

# SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

## Danksagung

Das Vorhaben 21901 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen für ihre Unterstützung durch die Mitarbeit im projektbegleitenden Ausschuss und den vorhabenbezogenen Aufwendungen.

## **Kurzfassung**

Das Kernziel des Projektes bestand in der Entwicklung und Erprobung eines (wirtschaftlichen) Verfahrens zur optischen, kontinuierlichen Detektion und Kategorisierung von Mikroplastik (MP) -Partikeln. Dabei wurde der Fokus auf drei Teilaufgaben gelegt:

1. der Umsetzung eines Messverfahrens über die Kombination einer Streulichtanalyse und einer Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung von MP,
2. der Herstellung und Charakterisierung von Teststoffsystemen, bestehend aus den am häufigsten eingesetzten Kunststoffen, sowie
3. der Untersuchung zur Freisetzung von MP von Kunststoffbauteilen.

Im Rahmen des Projekts wurde ein Versuchsmuster zur Detektion und Größenbestimmung von Mikroplastikpartikeln entworfen. Die generelle Machbarkeit des Messprinzips konnte dabei gezeigt werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Größenbestimmung von Partikeln über eine punktuelle Detektion des Streulichts möglich ist und dass dies für alle untersuchten Kunststoffe gilt, indem der Brechungsindex bei der Auswertung des Streulichts berücksichtigt wird. Es konnte zudem gezeigt werden, dass das Messprinzip die Aufnahme von Raman-Spektren von Kunststoffpartikeln im Durchfluss erlaubt.

Die definierte Herstellung von MP-Partikeln innerhalb des Projektes wurde anhand von drei Verfahren: Sprühtrocknung, Schmelzdispergierung und kryogene Vermahlung erprobt und untersucht. Dabei konnten für alle drei Verfahren die Grenzen aufgezeigt werden. Mit Hilfe der Sprühtrocknung konnten vor allem kugelförmige Partikel kleiner 10  $\mu\text{m}$  aus PS hergestellt werden. Dagegen konnten die im Projekt ausgewählten Materialien wie PP, PE oder PET nicht mittels Sprühtrocknung verarbeitet werden. Mit Hilfe der Schmelzdispergierung konnten vor allem PP (und PA) Partikel gezielt hergestellt werden. Die mittlere Partikelgröße lag in einem Bereich von 30  $\mu\text{m}$  bis 60  $\mu\text{m}$ , die Partikel weisen ebenfalls eine hohe Sphärizität auf. Die weiteren Testpartikel konnten mittels (kryogene) Trockenzerkleinerung gewonnen werden. Dabei entstehen vor allem unrunde Partikel in einem breitem Größenbereich von wenigen Mikrometern bis in den Millimeterbereich.

Innerhalb des Projektes wurde zudem eine Methode zur Bewertung der Partikelfreisetzung aus Kunststoffen entwickelt und erfolgreich erprobt. Dabei wurden Kunststoffbauteile durch Ultraschall über einen definierten Zeitraum beansprucht. Die so herausgelösten Partikel wurden mit Hilfe eines Partikelzählers gezählt und hinsichtlich ihrer Größe bewertet. Untersuchungen an dem entwickelten Messsystem konnten zeigen, dass die gemessenen Partikel den zu erwartenden Kunststoffen zugeordnet werden können.

## **Abstract**

The main goal of the project was to develop and test an (economic) process for the optical, continuous detection and categorisation of microplastic (MP) particles. The focus was placed on three subtasks:

1. the implementation of a measurement method using a combination of scattered light analysis and Raman spectroscopy to characterise MP,
2. the production and characterisation of test material systems consisting of the most frequently used plastics, and
3. the investigation of the release of MP from plastic components.

As part of the project, a test sample was designed to detect and determine the size of microplastic particles. The general feasibility of the measurement principle was demonstrated. It was shown that it is possible to determine the size of particles via point detection of the scattered light and that this applies to all plastics analysed by taking the refractive index into account when evaluating the scattered light. It was also shown that the measuring principle allows the recording of Raman spectra of plastic particles in the flow. The defined production of MP particles within the project was tested using three processes: Spray drying, melt dispersion and cryogenic grinding. The limits of all three processes were identified. With the help of spray drying, spherical particles smaller than 10  $\mu\text{m}$  could be produced from PS. In contrast, the materials selected in the project, such as PP, PE or PET, could not be processed using spray drying. With the help of melt dispersion, PP (and PA) particles could be produced in a targeted manner. The average particle size was in the range of 30  $\mu\text{m}$  to 60  $\mu\text{m}$ , and the particles also exhibited high sphericity. The other test particles were obtained by means of (cryogenic) dry comminution. This produces mainly non-spherical particles in a wide size range from a few micrometres to the millimetre.

A method for assessing the release of particles from plastics was also developed and successfully tested as part of the project. Plastic components were subjected to ultrasound over a defined period of time. The particles released in this way were counted using a particle counter and evaluated in terms of their size. Tests with the developed measurement setup showed that the particles could be assigned to the expected plastic.

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>Projektsteckbrief.....</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>6</b>
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben.....	6
1.2 Problemstellung .....	6
1.3 Zielsetzung.....	6
<b>2 Stand der Technik.....</b>	<b>8</b>
2.1 Mikroplastik (MP) .....	8
2.2 Abbau von Kunststoffen und Entstehung von sekundärem MP .....	8
2.3 Messmethoden zur Detektion und Kategorisierung von MP .....	9
2.3.1 Mikroskopbasierte Systeme.....	9
2.3.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie.....	9
2.3.3 Raman-Spektroskopie.....	10
2.3.4 Raman-Spektroskopie im Durchfluss.....	10
2.3.5 Weitere Methoden .....	11
<b>3 Konzept des Forschungsvorhabens / Lösungsweg.....</b>	<b>13</b>
<b>4 Durchgeführte Arbeiten .....</b>	<b>14</b>
4.1 Koordination, Auslegung und Beschaffung für das Versuchsmuster (AP 1). 14	14
4.2 Aufbau Versuchsmuster mit Streulichtanalyse (AP 2).....	14
4.2.1 Aufbau der Streulichtanalyse .....	15
4.2.2 Erweiterung des Versuchsmusters für Raman-Spektroskopie .....	16
4.2.3 Vollständiges Versuchsmuster .....	17
4.3 Herstellung von Modell-Stoffsystemen (AP 3) .....	17
4.3.1 Sprühtrocknung .....	17
4.3.2 Schmelzdispergierung .....	20
4.3.3 Kryogene Vermahlung .....	20
4.4 Erweiterung und Optimierung des Versuchsmusters mit Raman-Spektroskopie (AP 4).....	20
4.5 Simulation und Modellierung (AP 5) .....	21
4.6 Herstellung und Bewitterung von Kunststoffbauteilen (AP 6).....	22
4.7 Grundcharakterisierung der Mikroplastik-Partikel (AP 7).....	23
4.8 Untersuchungen von Mikroplastiken in Umweltmedien (AP 8) .....	24
<b>5 Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>26</b>
5.1 Auswahl, Herstellung und Grundcharakterisierung von Mikroplastiken .....	26
5.1.1 Auswahl von relevanten Mikroplastik-Materialien.....	26
5.1.2 Herstellung von Mikroplastik.....	28
5.2 Messgeräteentwicklung und Erprobung .....	39

---

5.2.1	Simulation u. Modellierung der Sensorpositionen für die Streulichtanalyse .....	39
5.2.2	Streulichtanalyse zur Detektion der Partikelgröße .....	42
5.2.3	Raman-Spektroskopie zur Detektion der Kunststoffart.....	44
5.3	Freisetzung von Mikroplastik aus Kunststoffbauteilen.....	55
5.3.1	Anforderungsanalyse .....	55
5.3.2	Herstellung von Probekörper für den Freisetzungstest.....	56
5.3.3	Visuelle Bewertung.....	56
5.3.4	Aufbau und Erprobung des Freisetzungsprozesses.....	59
5.3.5	Bewertung mittels Partikelzähler .....	59
5.3.6	Bewertung mit dem Versuchsmuster .....	64
5.4	Bewertung von natürlichen Wässern mit dem Versuchsmuster.....	65
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>69</b>
6.1	Projektzusammenfassung .....	69
6.2	Arbeitshypothesen.....	70
<b>7</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>72</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>76</b>
<b>9</b>	<b>References .....</b>	<b>76</b>
<b>10</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>79</b>
10.1	Visuelle Bewertung von bewitterten und unbewitterten Kunststoffplatten ....	79

**Abkürzungsverzeichnis**

DIA	Dynamische Bildanalyse
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
MP	Mikroplastik
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskop
SDS	Natriumlaurylsulfat (englisch: Sodium Dodecyl Sulfate)
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
WPC	Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoff (englisch: Wood-Plastic-Composite)

## Projektsteckbrief

Das Thema Mikroplastik und die damit einhergehende Belastung der Umwelt werden aktuell in der Gesellschaft und in den Medien intensiv diskutiert. Im Rahmen des Projektes soll ein wirtschaftliches Verfahren zur kontinuierlichen Detektion und Kategorisierung von Mikroplastikpartikeln in Wasser entwickelt werden. Die untersuchten Mikroplastiken sollen auf Größe, Material und Form hin charakterisiert werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf Partikelgrößen zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$ . Gängige Messmethoden, wie die stereoskope Mikroskopie, weisen hier jedoch ein hohes Fehlerpotential auf. Etablierte Methoden beruhen auf Filtration mit anschließender Untersuchung der Ablagerungen auf dem Filter. Bei der Präparation dieser Proben müssen Reinraumbedingungen gewahrt werden, um signifikante Verfälschungen der Messergebnisse zu vermeiden. Darüber hinaus sind diese Methoden extrem zeitaufwendig.

Ziel dieses Projektes ist die Detektion von Mikroplastikpartikeln über eine kombinierte Streulichtanalyse und Raman-Spektroskopie im Durchfluss. Der Vorteil besteht darin, dass die Streulichtanalyse sensitiv auf Größe und Form der untersuchten Partikel ist, wohingegen die spontane Raman-Streuung hauptsächlich Informationen über die chemische Zusammensetzung des Partikels bereitstellt. Positionen und Winkelbereiche der Streulichtsensoren und des Raman-Spektrometers werden mittels Simulationen auf Basis der Maxwell-Gleichungen und der Monte-Carlo-Methode optimiert.

Für die Entwicklung und Erprobung des neuen Durchflusssensors werden Testpartikel mit definierten Eigenschaften wie Partikelgröße hergestellt. Anschließend werden Mikroplastikpartikel aus realen Bauteilen erzeugt. Durch künstliche Bewitterung und beschleunigte Alterung können Kunststoffe in unterschiedlichen Stadien ihres Lebenszyklus bewertet werden. Für die abschließende Evaluation des entwickelten Messsystems werden reale Proben aus der Umwelt untersucht. Hierfür werden an exponierten Stellen, wie an Prozesswässern (z. B. bei den Partnern des projektbegleitenden Ausschusses), Kläranlagen oder Flüssen, Proben genommen und für die Charakterisierung aufbereitet.

Die Forschungsergebnisse ermöglichen eine zielgerichtete Analyse von wässrigen Systemen hinsichtlich ihrer Kontamination mit Mikroplastikpartikeln. Dadurch wird branchenübergreifend sowohl der Industrie als auch den Behörden – vom Kunststoffhersteller über den Verarbeiter bis hin zu den kommunalen Wasserwerken – ein Analysetool zur Fragestellung Mikroplastik zur Verfügung gestellt. Damit können mögliche Eintragspfade von Kunststoffemissionen in aquatische Systeme frühzeitig erkannt und entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet werden. Darüber hinaus können mit einem derartigen Messgerät gesicherte Daten im Bereich der Trinkwasseraufbereitung und von natürlichen Gewässern gesammelt werden.

Durch die Bewertung von realen Kunststoffbauteilen kann ein tieferes Verständnis zur Entstehung von Mikroplastikpartikeln gewonnen sowie eine Grundlage gelegt werden, um Kunststoffe hinsichtlich ihrer Freisetzung von Mikroplastikpartikeln zu testen und zu vergleichen. Dies ist ein essenzieller Baustein zur Entwicklung von umweltverträglichen Kunststoffen.



AiF/IGF-Projekt 21901 N:

*„Kontinuierliche optische Detektion und Kategorisierung von Mikroplastikpartikeln in Wasser“*

Dauer: 01.06.2021 – 30.11.2023

Das Vorhaben 21901 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen für ihre Unterstützung durch die Mitarbeit im projektbegleitenden Ausschuss und den vorhabenbezogenen Aufwendungen.

Unterstützt wurde das Projekt durch:

- Abwasserbetriebe Selb (AWS)
- APE Angewandte Physik & Elektronik GmbH
- BASF SE
- Chemie-Cluster Bayern GmbH
- Clariant AG
- Energieversorgung Selb-Marktredwitz GmbH (ESM)
- Fränkische Rohrwerke Gebr. Kirchner GmbH & Co. KG
- Hach Lange GmbH
- Hydrotec GmbH
- LUM GmbH
- Markus Klotz GmbH
- Metrohm AG
- Nanoinitiative Bayern GmbH
- NETZSCH-Gerätebau GmbH
- PIRELLI DEUTSCHLAND GmbH
- Sensific GmbH
- SOPAT GmbH
- Stadtwerke Ulm/Neu-Ulm Netze GmbH
- TTT Berghaus
- WITec GmbH
- Zweckverband Landeswasserversorgung

## 1 Einleitung

### 1.1 Anlass für Forschungsvorhaben

Kunststoffe sind aus dem alltäglichen Leben aufgrund ihrer vielen positiven Eigenschaften nicht mehr wegzudenken und werden branchenübergreifend eingesetzt. Im Jahr 2022 wurden weltweit mehr als 400 Mio. Tonnen Kunststoff produziert, Tendenz steigend [1].

Die Herstellung und der Einsatz von Kunststoffen bedingen jedoch auch die Alterung (z. B. durch Abrieb und UV-Degradation) und die Entstehung von Mikroplastik (MP). MP und die damit einhergehende Belastung der Umwelt werden in der Gesellschaft intensiv diskutiert. Dabei lassen sich allgemein die Auswirkungen von Kunststoffemissionen jedoch nicht oder nur schwer abschätzen, da die meisten Polymere nicht bis wenig reaktiv sind und somit ihre Toxizität auch sehr gering ist. Bisherige Erkenntnisse und Auswirkungen beruhen vor allem auf physikalischen Effekten (z. B. Strangulation, Aufnahme von Kunststoff und der damit einhergehenden Sättigung etc.), welche aber nicht minder von Bedeutung sind [2].

Genau und somit auch gesicherte Aussagen zum Vorkommen sowie zur Größe von MP in unterschiedlichen Umweltmedien lassen sich nur schwer treffen, da vor allem im Bereich weniger Mikrometer Messverfahren bzw. Verfahren zur Probenpräparation immer noch dringend gesucht werden. Laut einer Studie von Erni-Cassola et al. haben ca. 50 % der MP-Partikel im Wasser eine Größe kleiner 40  $\mu\text{m}$  [3]. Weiterhin müssen die Genauigkeit und fehlerfreie Detektion verbessert werden. Li et al. berichten von einer Fehlerquote von bis zu 70 % bei optischer Mikroskopie [4].

### 1.2 Problemstellung

Für eine genaue Bewertung der MP-Emissionen müssen Eintragspfade und -mengen von MP bekannt sein, diese sind jedoch nur schwer zu erfassen. Bisherige Methoden und Untersuchungen erfolgen vor allem durch visuelle Bewertung, Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) oder Raman-Spektroskopie [5]. Bei derartigen Methoden kommen der Probennahme und -vorbereitung durch Filtration mit anschließender Untersuchung der Ablagerungen auf dem Filter eine hohe Bedeutung zu. Bei der Präparation dieser Proben müssen Reinraumbedingungen gewahrt werden, um signifikante Verfälschungen der Messergebnisse zu vermeiden. Mit der geplanten Entwicklung soll die kontinuierliche Messung von MP im Wasser ermöglicht werden, um so einen höheren Probenumfang bei gleichzeitig geringerem Fehlereinfluss zu gewährleisten.

Diese Fakten verdeutlichen die Notwendigkeit von neuen Messmethoden im angestrebten Größen- und Konzentrationsbereich, welche gezielt vor Ort (z. B. als Messstation in der Trinkwasseraufbereitung) eingesetzt werden können und mit denen der Probenpräparations- und Messfehler reduziert bzw. vermieden werden kann.

### 1.3 Zielsetzung

Im Rahmen des Projektes KoDeKa-Plast soll ein wirtschaftliches Verfahren zur optischen, kontinuierlichen Detektion und Kategorisierung von MP-Partikeln in Wasser entwickelt und erprobt werden. Das Messverfahren soll über die Kombination einer Streulichtanalyse und einer Raman-Spektroskopie die Charakterisierung von MP hinsichtlich

deren Größe, Form und Material ermöglichen. Das Hauptaugenmerk soll auf Partikelgrößen zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  liegen. Deren Charakterisierung weist für die bisher gängigen Messmethoden, wie die Stereomikroskopie, ein hohes Fehlerpotential auf, welches mit der neuen Methode reduziert werden soll. Geplant sind Materialkategorien zu den mit am häufigsten eingesetzten Kunststoffen Polystyrol (PS), Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylen (PP) und Polylactid (PLA). Weiterhin soll die Messung im Durchfluss realisiert werden, um so einen hohen Durchsatz von mehr als 10 l/h bei geringer Kontaminierung der Probe zu gewährleisten. Ziel ist die Erprobung der Messsystemkombination zur Abschätzung der technischen Machbarkeit, der Mess- und Einsatzgrenzen sowie der wirtschaftlichen Aspekte (Kosten) für die industrielle Herstellung derartiger Messsysteme und deren Einsatz.

Für die Untersuchung und Validierung des Messverfahrens ist darüber hinaus die Entwicklung und Herstellung von Teststoffsystemen unterschiedlicher Größe und Material geplant. In einem zweiten Projektabschnitt wird zudem die Freisetzung von MP aufgrund der Alterung von Kunststoffbauteilen untersucht. Ziel ist ein tieferes Verständnis zu den Abbaumechanismen, welche zum Eintrag von MP in die Umwelt führen.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Mikroplastik (MP)

MP wird allgemein hinsichtlich seiner Freisetzung klassifiziert: zum einen als primäres MP vom Typ A, welches direkt freigesetzt wird (z. B. bei der Herstellung von Kunststoffprodukten und Mikrokügelchen in Körperpflegeprodukten) und vom Typ B, welches bei der Nutzung von Kunststoffen entsteht (z. B. durch Verwitterung und Abrieb an Bauteilen und Reifen), und zum anderen als sekundäres MP, welches durch mechanischen und chemischen Abbau größerer Kunststoffabfälle gebildet wird [2, 6]. Obwohl sich mittlerweile eine Vielzahl an Wissenschaftlern und Behörden mit diesem Thema befassen, fehlt eine offizielle Definition. Im Allgemeinen werden MP-Partikel als Fragmente mit einer Größe kleiner als 5 mm und einer unscharfen unteren Grenze um 1  $\mu\text{m}$  definiert [7].

### 2.2 Abbau von Kunststoffen und Entstehung von sekundärem MP

Die Zersetzungszeit von Kunststoffen und somit die Entstehung von sekundärem MP variiert stark von einigen Jahrzehnten bis zu Jahrhunderten und ist sowohl vom Polymer als auch von den Abbaubedingungen abhängig. Bisher gibt es hierzu nur wenige (gesicherte) Aussagen. In der Konsortialstudie des Fraunhofer-Instituts UMSICHT ist das Fazit, dass "Die wenigen Untersuchungen [...] auf Abbaueiten von bis zu 2000 Jahren schließen [lassen]." [2].

Bei der Zerkleinerung von größeren Kunststoffteilen zu MP sind verschiedene Abbaumechanismen zu unterscheiden. Durch mechanische Fragmentierung bspw. während des fluvialen Transports durch im Strom mitgeführte Gerölle, können größere Plastikstücke bis auf für das menschliche Auge unsichtbar gewordene Partikel fragmentiert werden. Die physikalische Verwitterung beschreibt den Zerfall in kleinere Fragmente durch die Umweltbedingungen Temperatur und Druck, was zur Versprödung und zum Zerfall des Kunststoffs führt, ohne eine stoffliche Veränderung hervorzurufen. In Abhängigkeit von pH-Wert, Salinität oder UV-Strahlung reagieren bei der chemischen Zersetzung die Polymere beispielsweise zu anderen Stoffen oder – bei vollständiger Zersetzung – zu Endprodukten wie  $\text{CO}_2$ , Nitraten oder Wasser. Ähnliches geschieht beim biotischen Abbau, hier jedoch angetrieben durch den Energiestoffwechsel der jeweiligen Organismen, denen der Kunststoff als Kohlenstoffquelle dient. Die Verstoffwechslung resultiert im vollständigen Abbau der organischen Moleküle. Unter aeroben Bedingungen entstehen dabei  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Mineralsalze, im anaeroben Milieu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Mineralien. Die Abbauprozesse von Kunststoffen laufen in Gewässern in der Regel verlangsamt ab, wodurch Abbaueiten verlängert werden [8].

Es liegen mehrere Quellen vor, die MP-Funde in verschiedenen Umweltmilieus (Wasser, Sedimente, Böden) und mit unterschiedlichen Verwitterungshistorien beschreiben [8–10]. Im Projekt werden diese Quellen herangezogen, um repräsentative Fragmentierungs- und Verwitterungsszenarien für die spätere Gewinnung der MP-Partikel zu definieren. Ein denkbare Szenario für die Freisetzung von sekundärem MP wäre z. B. eine im Flusseinzugsgebiet weggeworfene Plastiktüte, die zunächst subaerisch UV-Strahlung ausgesetzt ist, dann über äolischen Transport in einen Fluss gelangt und während des fluvialen Transports mechanisch zerkleinert wird.

## 2.3 Messmethoden zur Detektion und Kategorisierung von MP

### 2.3.1 Mikroskopbasierte Systeme

Die meisten Verfahren bedienen sich eines Mikroskopaufbaus, um einzelne MP auswählen und vermessen zu können. Durch die Größe und das Gewicht des Mikroskopaufbaus ist dieser gewöhnlich nur stationär und schwingungsgedämpft gelagert sinnvoll zu betreiben. Daraus resultiert, dass die Probe vom Entnahmeort zum Aufbau transportiert werden muss und nur noch Augenblicksmessungen möglich sind. Zusätzlich muss die Probe meist getrocknet werden. Geschieht dies nicht unter einer Flow-Bench oder in einem Reinraum, kann es hierdurch zu signifikanten Verunreinigungen kommen. Nach Wesch et al. resultieren 96,5 % der Probenverunreinigungen von Schwebepartikeln in der Luft des Labors [11]. Dies gilt auch für den Zeitraum der Messung. Ist die Probe nicht versiegelt, kann sie durch Partikel aus der Umluft kontaminiert werden. Je nach Transport- und Probenpräparationsdauer kann der Zeitraum zwischen Probenentnahme und dem Vorliegen der Ergebnisse sehr groß werden.

Die Stereomikroskopie bildet die gängigste Methode zur Detektion und Kategorisierung von MP. Dabei wird die Kategorisierung der vorliegenden Partikel meist durch subjektive Entscheidung vom Mikroskopierenden selbst übernommen. Dies kann zu extremen Fehleinschätzungen führen. Li et al. berichten von einer Fehlerquote von bis zu 70 % bei optischer Mikroskopie [4]. Song et al. haben sogar eine Unterschätzung von MP-Splittern bei der Mikroskopie aufgrund der Ähnlichkeit zu Sandkörnern um einen Faktor von 8 und eine Überschätzung von MP-Fasern, da auch Baumwollfasern als solche gewertet wurden, um einen Faktor von 6 ermittelt [12]. Shim et al. führen eine Veröffentlichung auf, bei der nur 1,4 % der Partikel, die MP ähnlich sahen, tatsächlich aus synthetischen Polymeren bestanden [13].

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) liefert hochauflösende Bilder, die eine Untersuchung der Oberflächenstruktur der einzelnen Partikel zulassen, wodurch eine Unterscheidung zwischen MP und sonstige Partikeln möglich ist [14]. Über energiedispersive Röntgenspektroskopie kann zusätzlich die chemische Zusammensetzung festgestellt werden [15]. Solche Geräte sind allerdings sehr teuer und der technische sowie zeitliche Aufwand immens. Damit eignen sich diese Methoden nicht zur Untersuchung vieler MP, sondern eher zur genaueren Analyse einzelner MP.

### 2.3.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Nach Hanvey et al. ist die FTIR mit 53 % (23 von 43 vorgestellten Studien) die am häufigsten genutzte spektroskopische Methode zur Bestimmung von MP [6]. Das Infrarotspektrum gibt Auskunft über die chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials. Unter Berücksichtigung der teilweise sehr uneinheitlichen Oberflächen von MP eignet sich besonders die „attenuated total reflection“-FTIR, um stabile Spektren erzielen zu können [13]. Diese Methode führt jedoch Messungen im Kontakt aus, weshalb die Probe getrocknet auf einem Filter untersucht werden muss. Dabei kann sowohl die Probe, im Fall stark bewitterter und gealterter MP, als auch die Sonde, im Fall scharfkantiger Sandkörner, beschädigt werden. Shim et al. geben für die Untersuchung eines Filterpapiers mindestens neun Stunden an, wodurch maximal zwei Proben am Tag bearbeitet

werden können [16]. Tagg et al. beschreiben die Vorbehandlung von MP-Proben mit 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  für sieben Tage, um Biomaterial zu zersetzen. Anschließende Bestimmung der MP führte zu einer Erfolgsrate von 98,33 % (118 von 120 Partikeln). In neun Stunden konnte ein Filter mit 47 mm im Durchmesser vermessen werden [17].

### 2.3.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie liefert ebenfalls Informationen über die chemische Zusammensetzung des untersuchten Partikels [13]. Während des Prozesses der Raman-Streuung wird ein Teil der eingestrahlten Lichtenergie in die Schwingungsenergie der Atome im Partikel umgewandelt. Dies führt zu einer charakteristischen Wellenlängenverschiebung, welche mit einem Spektrometer gemessen werden kann. Somit können aus dem Raman-Spektrum Informationen über die chemische Zusammensetzung des zu untersuchenden Partikels erhalten werden. Sie wird oft zusammen mit einem Mikroskopaufbau verwendet, um eine räumliche Zuordnung der gesammelten Raman-Spektren zu ermöglichen (auch Raman-Mikroskopie genannt). Unter erhöhtem technischem wie auch finanziellem Aufwand kann stimulierte Raman-Streuung genutzt werden. Diese besitzt dafür einige Vorteile gegenüber der spontanen Raman-Streuung. Von größtem Interesse sind dabei die – um mehrere Größenordnungen – erhöhte Intensität des Raman-Signals sowie die Eliminierung der Hintergrundfluoreszenz. Nylon, PET, PS, PP und PE konnten mittels stimulierter Raman-Spektroskopie in der Proof-of-Principle-Studie von Zada et al. unterschieden werden [18]. Dazu wurden sechs Raman-Wellenzahlen mittels „partial least square discriminant analysis“ aus gewöhnlichen Raman-Spektren der fünf Polymere ausgewählt, wie von Cao et al. [19] beschrieben. Validiert wurde die Methode mit einer künstlichen Testmischung. Anschließend wurden Nagellack und eine Probe aus dem Rhein gemessen. Die Messdauer entsprach dabei 4,5 h pro  $1 \text{ cm}^2$  Filterfläche [18]. Alshaykh et al. nutzen „spectral focussing“ in Kombination mit einer schnellen akustooptischen Verzögerungsstrecke für stimulierte Raman-Spektroskopie mit einer Messrate von 30 kHz pro Pixel und einem spektralen Fenster von ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$  [20]. Czerwinski et al. stellen einen Aufbau zur stimulierten Raman-Spektroskopie im Femtosekundenbereich vor, mit dem Spektren mit 10 kHz aufgenommen werden können. Der Pump-Puls war 8 fs lang und konnte direkt verwendet werden, um den Messbereich zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3000 \text{ cm}^{-1}$  abzudecken. Sie benötigten etwa 300 s für eine Filterfläche von  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  [21].

### 2.3.4 Raman-Spektroskopie im Durchfluss

Die bisher angeführten Methoden wurden in Kombination mit einem Mikroskopaufbau verwendet, wodurch für sie die Notwendigkeit einer Laborumgebung besteht. Daraus resultiert, dass keine kontinuierliche Messung möglich ist. Die genannten Methoden betrachten darüber hinaus getrocknete Partikel auf Filterpapieren, was die Verunreinigung der Probe begünstigt. Zu Gunsten der Probenreinheit, des Durchsatzes und der Möglichkeit einer kontinuierlichen Messung haben sich einige Gruppen gegen die Nutzung eines Mikroskopaufbaus entschieden. Watson et al. beschreiben den Aufbau eines Zytometers zur Aufnahme von Raman-Spektren [22]. Für markierte MP wurde eine Integrationszeit von  $300 \mu\text{s}$  durch einen effizienten Spektrographen und einen sensitiven Detektor ermöglicht. Über weitere Optimierungen sollten Integrationszeiten von etwa  $10 \mu\text{s}$  realisierbar

sein. Die Auswertung der Daten erfolgte über chemometrische Methoden [22]. Kniggen-dorf et al. haben eine Untersuchung von MP in Leitungswasser im Durchfluss mittels spontaner Raman-Spektroskopie durchgeführt [23]. Dabei wurden auch Partikelgrößen  $> 0,1$  mm berücksichtigt. Es wurde mit der beschriebenen Methodik ein Durchsatz von 1 l/h erzielt. In den Rohdaten wurde ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) von 5 erreicht, ein SNR von 10 nach Abzug der Einflüsse von Wasser und Glättung mit Savitzky-Golay-Filter [23]. Zhang et al. stellen eine 32-Multiplex stimulierte Raman-Spektroskopie in einem Flow-Zytometeraufbau vor, welche Raman-Spektren in  $5 \mu\text{s}$  erzeugt. Damit konnten bis zu 11.000 Partikel/s gemessen und dabei  $10 \mu\text{m}$  große PS- und PMMA-Mikrokügelchen unterschieden werden [24]. Durch das Fehlen einer hydrodynamischen Fokussierung wurden allerdings nur ca. 16 % der vorhandenen Partikel gemessen. Während einer Messung konnte ein spektrales Fenster von  $2.900 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3.100 \text{ cm}^{-1}$  erfasst werden [24]. Zwischen Messungen lässt sich das Fenster verschieben. Dadurch lassen sich jedoch nicht alle Materialien kontinuierlich unterscheiden. Bei diesen Methoden wurde keine Bestimmung der Größen der einzelnen Partikel durchgeführt.

In Tabelle 1 sind die häufigsten Messverfahren zur Detektion und Kategorisierung von MP mit ihren wichtigsten Merkmalen und Kenngrößen zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht zu den Messverfahren zur Detektion von MP-Partikeln in Wasser

Quelle	Messprinzip	Merkmale	Grenzen
[4, 12, 12]	Stereoskope Mikroskopie	Weit etabliert, einfach, günstig	Subjektive Materialkategorisierung mit hohem Fehlerpotential
[17, 25]	FTIR-Mikroskopie	Hoher technischer Aufwand, geeignet für Partikel $> 20 \mu\text{m}$	Teilweise chemische Vorbehandlung nötig, zeitaufwändig (Präparation: Tage, Messung: Stunden)
[18, 20, 21]	Raman-Spektroskopie	Höherer technischer Aufwand, geeignet für Partikel $> 1 \mu\text{m}$ , keine chemische Präparation nötig	Zeitaufwändig
[23, 24]	Raman-Spektroskopie im Durchfluss	Höherer technischer Aufwand, geeignet für Partikel $> 1 \mu\text{m}$ , keine chemische Präparation nötig, sehr hohe Durchsatzraten möglich (1 l/h, 11.000 Partikel/s)	Keine Partikelgrößenbestimmung, bisher entweder niedriges SNR oder nur partielle Erfassung der Partikel

### 2.3.5 Weitere Methoden

Neben den genannten Methoden wurden u. a. hyperspektrale Kameras genutzt [26, 27], die Färbung mittels Nil-Rot [16], Nahinfrarotspektroskopie [28] sowie Gas-Chromatographie und Massenspektroskopie zur Identifizierung von MP genutzt. Die Identifizierung von MP mithilfe hyperspektraler Kameras gelang bisher nur für Partikel  $> 0,5 \text{ mm}$ , die Färbung mittels Nil-Rot verhindert die kontinuierliche Probenentnahme und mittels

Nahinfrarotspektroskopie konnten Paul et al. nur qualitative Aussagen über vorhandene Plastiken tätigen. Über Gas-Chromatographie und Massenspektroskopie lassen sich zwar MP nachweisen, eine kontinuierliche Detektion und Kategorisierung nach Größe und Form sind jedoch nicht möglich.



### 3 Konzept des Forschungsvorhabens / Lösungsweg

Die Detektion der MP wurde über eine kombinierte Streulichtanalyse und Raman-Spektroskopie realisiert (Abbildung 1). Der Vorteil besteht darin, dass die Streulichtanalyse sensitiv auf Größe und Form der Partikel ist, wohingegen die spontane Raman-Streuung vor allem Informationen über die chemische Zusammensetzung dieser bereitstellt. Die Methoden sind ideal kombinierbar, da das Anregungslicht für die Raman-Spektroskopie auch für die Streulichtanalyse genutzt werden kann.

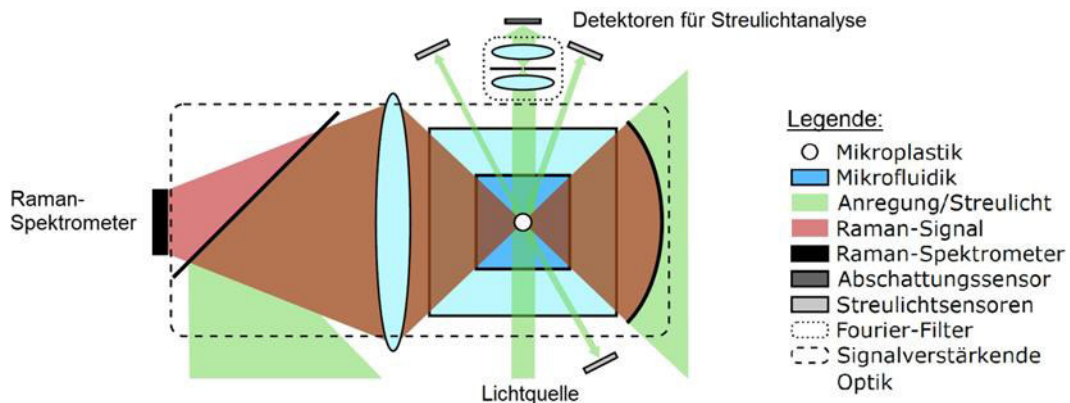


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Sensors zur kombinierten Streulichtanalyse und Raman-Spektroskopie.

Die Positionen und die erfassten Winkelbereiche der Streulichtsensoren und des Raman-Spektrometers wurden mittels Simulationen auf Basis der Maxwell-Gleichungen und der Monte-Carlo-Methode optimiert.

Für die Kalibrierung und Validierung der neuen Messmethode wurden entsprechende Test- und Referenz-Materialien bereitgestellt. Aktuell sind keine derartigen Systeme auf dem Markt zu finden. Als Modell-Stoffsystem wurden daher MP-Partikel unterschiedlicher Kunststoffe mit definierten Eigenschaften wie Partikelgröße und Partikelform hergestellt. Weiterhin wurden die Oberflächeneigenschaften bzw. Zusammensetzungen der Testpartikel kontrolliert verändert, da ein Großteil der heute eingesetzten Kunststoffe durch verschiedene Additive (Füllstoffe) und Bauteilbeschichtungen an ihre Einsatzbedingungen angepasst sind.

Weiterhin wurden MP-Partikel aus realen Bauteilen erzeugt. Dadurch sollte ein tieferes Verständnis zur Entstehung von MP-Partikeln gewonnen werden sowie eine Grundlage gelegt werden, um Kunststoffe hinsichtlich ihrer Freisetzung von MP-Partikeln zu testen und zu vergleichen. Dies ist ein essenzieller Baustein zur Entwicklung von umweltfreundlicheren Kunststoffen. Für die abschließende Bewertung des entwickelten Messsystems wurden Proben aus der Umwelt untersucht.

## 4 Durchgeführte Arbeiten

### 4.1 Koordination, Auslegung und Beschaffung für das Versuchsmuster (AP 1)

Im Rahmen des AP 1 erfolgte zum einen die Auslegung und Beschaffung für das Versuchsmuster des Sensors und zum anderen wurden die zu untersuchenden Stoffsysteme (Art der Kunststoffe) identifiziert. Beide Ziele wurden vorbereitet und in enger Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss pbA festgelegt.

Bei der Planung und beim Aufbau des Versuchsstandes wurden zunächst Gerätschaften und Materialien aus dem bereits vorhandenen Bestand verwendet, um schnell Ergebnisse zu erzielen. Mit dem dadurch gewonnenen Wissen wurde der Versuchsaufbau dann auf die Bedürfnisse des Projektes optimiert.

Die für das Projekt unbedingt nötigen Geräte wurden bestellt, wobei es hier teilweise zu größeren Verzögerungen im Projektablauf kam, bedingt durch lange Lieferzeiten.

### 4.2 Aufbau Versuchsmuster mit Streulichtanalyse (AP 2)

In AP 2 wurde das Versuchsmuster aufgebaut; zunächst nur mit Streulichtanalyse, später wurde noch eine Detektionseinheit zur Messung des inelastisch gestreuten Lichtes, sprich der Raman-Streuung, hinzugefügt.

Der optomechanische Aufbau wurde auf einer  $600 \times 800 \text{ mm}^2$  Grundplatte aufgebaut, die zum Schutz vor dem Streulicht des Lasers während des Betriebs vollständig von einem Karton umschlossen war. Der Laser, der sowohl zur Anregung der elastischen wie auch der Raman-Streuung verwendet wurde (RLTMLL-532-5W-5, Roithner Lasertechnik GmbH, Wien, Österreich) hat eine Nennleistung von 5,66 Watt bei 532,163 nm mit einer Linienbreite von 88,5 pm. Der Laser arbeitet im Dauerstrich-Betrieb mit einer quasi  $\text{TEM}_{00}$ -Mode und hat ein Polarisationsverhältnis von mehr als 100:1 und eine horizontale Strahlbreite ( $1/e^2$ ) von 2,512 mm und eine vertikale Höhe von 3,357 mm. Die verwendete Küvette ist eine Quarzglas-Küvette mit einem quadratischen Kanal von  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$  Größe. Da die hohe Leistung erst für die Messung der Raman-Spektren notwendig ist, wird zusätzlich ein einstellbarer polarisierender Abschwächer verwendet, der die einfache und v.a. sichere Handhabung des Versuchsmusters während der Optimierung gewährleistet. Dieser wird direkt auf dem Laser befestigt und beeinflusst damit nicht den zu optimierenden Strahlengang. Der gesamte Strahlengang ist in Abbildung 2 dargestellt.

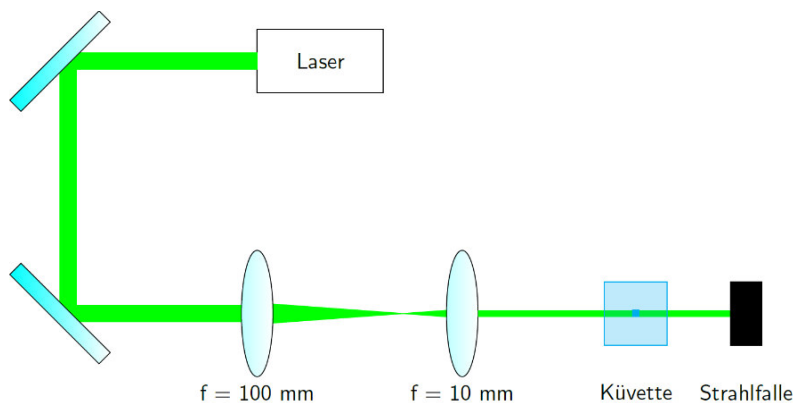


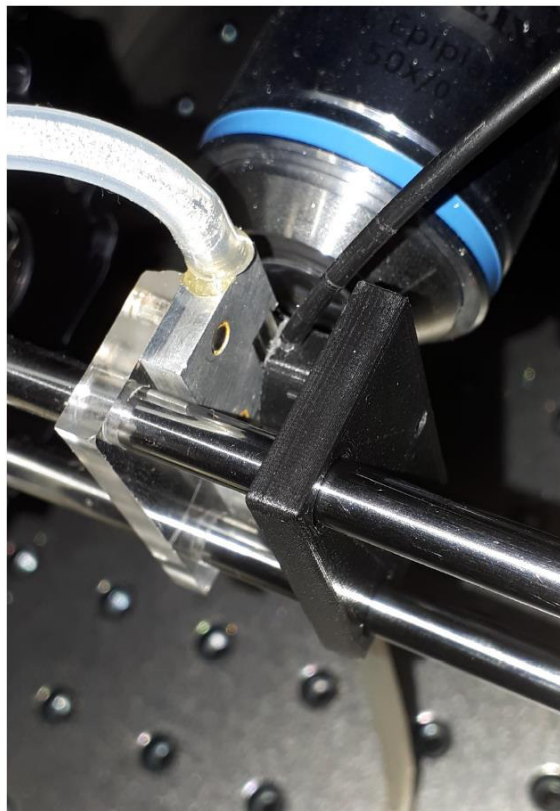
Abbildung 2: Beleuchtungspfad des Versuchsmusters. Eine homogene Ausleuchtung der Küvette wird mittels eines Teleskopes erreicht.

Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Beleuchtungsseite des Versuchsmusters. Eine homogene Beleuchtung des Kanals der Küvette wird mittels eines Teleskopes, bestehend aus zwei Linsen, erreicht. Nach Untersuchung diverser Strahlmanipulationen wie bspw. der Verwendung von Irisblenden zur Strahlformung erwies sich das Teleskop als die beste Möglichkeit, da nicht nur die größte Homogenität beim Streusignal erreicht wurde, sondern auch die meiste Leistung die Küvette erreicht.

#### 4.2.1 Aufbau der Streulichtanalyse

Abbildung 3a) zeigt eine Nahaufnahme der Küvette sowie eine Faser, welche das ursprünglich unter  $45^\circ$  gestreute Licht unter  $70^\circ$  in Vorwärtsrichtung detektiert. Eine Erklärung der Detektionswinkel und warum diese sich von den ursprünglichen Streuwinkeln unterscheiden, folgt in Simulation und Modellierung. Im Hintergrund ist zudem das Objektiv der Raman-Detektion zu erkennen. Abbildung 3b) zeigt eine schematische Zeichnung der verwendeten Küvette. An einer Kunststoffplatte, welche Aussparungen für die Befestigungen an einem Laser-Käfig-System aufweist, werden mit jeweils zwei Bolzen Metallklemmen befestigt, zwischen denen die Glasküvette fixiert wird. Die Metallklemmen besitzen zudem eine Bohrung, welche die direkte Befestigung der Pumpenschläuche an die Küvette erlaubt.

a)



b)

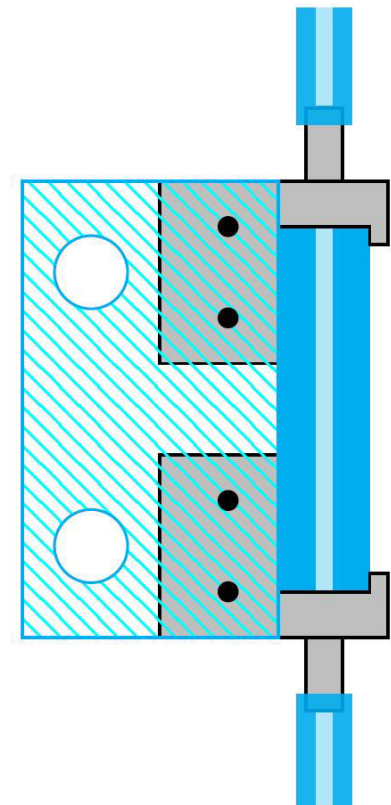


Abbildung 3: Nahaufnahme der Durchflussküvette. Zu erkennen ist eine Faser, welche das ursprünglich unter  $45^\circ$  gestreute Licht unter  $70^\circ$  längs zur Küvette detektiert. b) Schematische Darstellung der verwendeten Durchflussküvette. An einer Kunststoffhalterung sind über jeweils zwei Bolzen Metallklemmen befestigt, welche den Durchflusskanal fixieren.

Als Mittel der Wahl zur Detektion des gestreuten Lichtes wurde auf Glas-Fasern mit einem Durchmesser von 1 mm zurückgegriffen. Durch die geringe Größe der Faser ist eine flexible Anbringung unter verschiedensten Winkeln an der Küvette möglich. Die Halterung der Faser wird mittels 3D-gedruckter Elemente realisiert welche direkt auf das Stangen-System des Käfigs aufgebracht werden können, womit sich der Justageaufwand stark reduziert. Die Fasern werden an eine Fotodiode mit variabler Verstärkung (OE-300-SI-10-FST, FEMTO Messtechnik GmbH, Berlin, Deutschland) angeschlossen und die Signale mittels eines Digitaloszilloskops (PicoScope 5444D, Pico Technology, Saint Neots, UK) aufgenommen.

#### 4.2.2 Erweiterung des Versuchsmusters für Raman-Spektroskopie

Der prinzipielle Aufbau des Versuchsmusters wurde nach Aufbau der Streulichtanalyse nicht verändert. Ein Detektionspfad für die Messung des Ramansignals wurde in einem Winkel von  $90^\circ$  zur Beleuchtung hinzugefügt. Der Ramandetektionspfad ist schematisch in Abbildung 4a) dargestellt. Abbildung 4b) zeigt eine reale Aufnahme des Versuchsaufbaus.

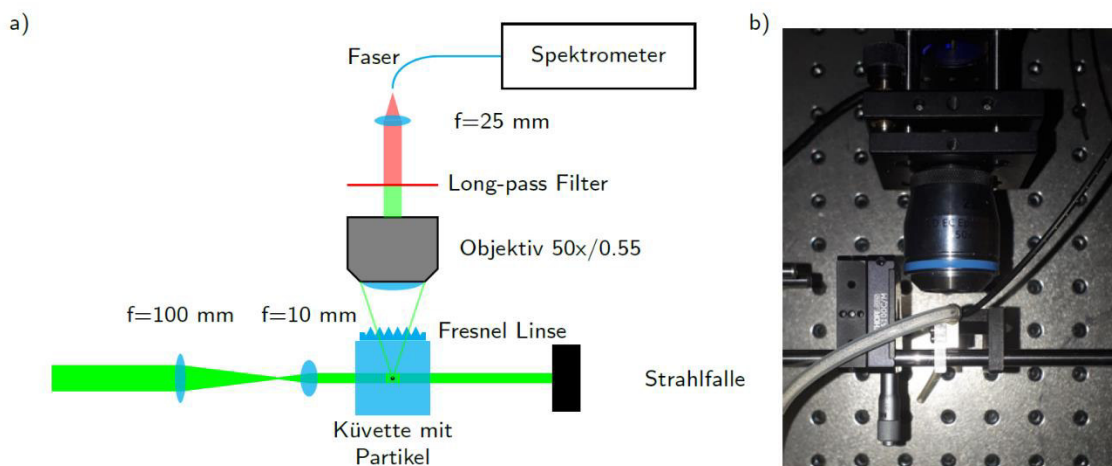


Abbildung 4: a) schematischer Aufbau des Raman-Detektionspfades. b) Fotografie der Küvette mit Faserhalter und Objektiv des Raman-Detektionspfades.

Durch Befestigung der Streulichtdetektion in Vorwärtsrichtung wird der Pfad in Richtung  $90^\circ$  für die Anbringung des Raman-Detektionspfades frei. Um die Signalstärke der detektierten Raman-Streuung zu erhöhen, wurde zusätzlich eine 3D gedruckte Linse auf die Küvette gebracht welche die Brechung des Lichtes an der Grenzfläche Glas/Luft kompensiert. Durch das Kompensieren der Brechung, welche vom Lot weg erfolgt, kann die komplette numerische Apertur des Objektivs ausgenutzt werden. Die relevanten Linien des Raman-Signals werden zwischen  $2800\text{ rel. cm}^{-1}$  und  $3100\text{ rel. cm}^{-1}$  erwartet, was bei einer Anregungswellenlänge von  $532\text{ nm}$  eine absolute Wellenlänge zwischen  $625\text{ nm}$  und  $637\text{ nm}$  zur Folge hat. Als Designwellenlänge für die Linse wurde deswegen  $630\text{ nm}$  angenommen. Die resultierende Linse wurde als Fresnel-Linse ausgeführt und hat eine Stufenhöhe von  $30\text{ }\mu\text{m}$  und einen ursprünglichen Durchmesser von  $2,151\text{ mm}$ , der durch Fortsetzung des Fresnel-Musters auf  $5\text{ mm}$  vergrößert wurde, um die gesamte Küvette zu bedecken und die Positionierung zu erleichtern. Für den Herstellungsprozess wurde ein Zwei-Photonen-Polymerisationsdrucker und das kommerziell erhältliche Harz IP-S

verwendet. Die Linse wurde mit einer 5 x 5 mm Grundplatte und der Dicke 10  $\mu\text{m}$  gedruckt, um eine eventuelle Neigung des Drucksubstrats auszugleichen und um die spätere Handhabung zu vereinfachen. Nach dem Druckvorgang wurde die Linse vom Substrat entfernt und mit einem Tropfen IP-S auf die Küvette geklebt, welcher anschließend mit UV-Licht ausgehärtet wurde.

### 4.2.3 Vollständiges Versuchsmuster

Abbildung 5 zeigt eine Aufnahme des endgültigen Aufbaus mit allen zuvor beschriebenen Komponenten. Für die Durchführung einer Messung werden die Kunststoffpartikel mit gereinigtem Wasser (Ampuwa, Fresenius Kabi, Bad Homburg, Deutschland) in Suspension gebracht. Das mikrofluidische System wurde von einer programmierbaren Peristaltikpumpe (iPump 2F, Landgraf Laborsysteme HLL GmbH, Langenhagen, Deutschland) betrieben.

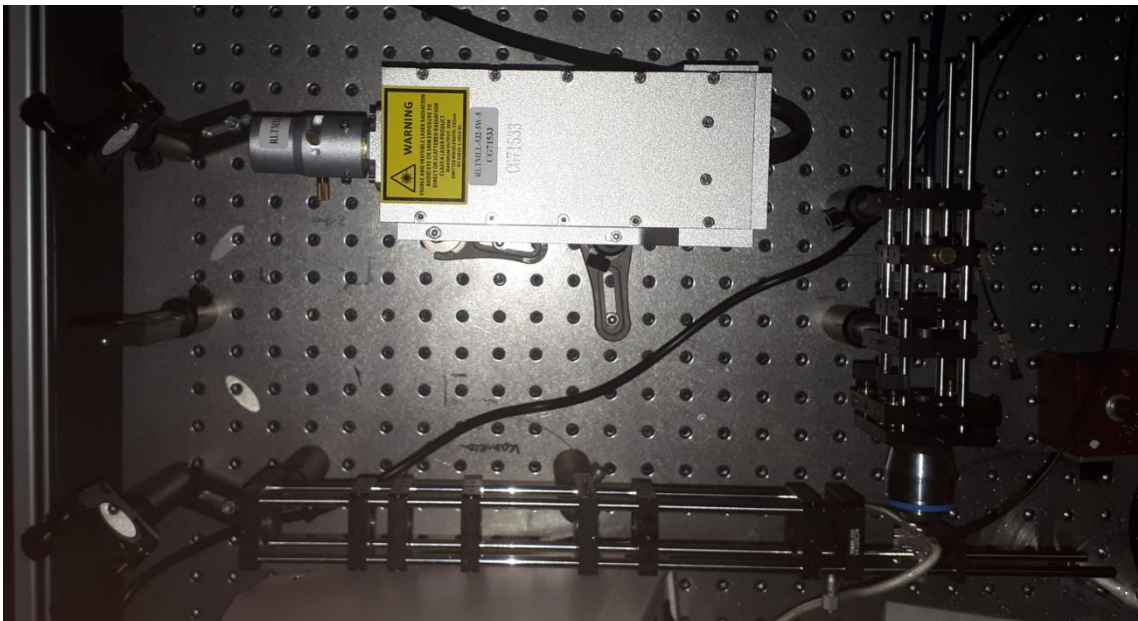


Abbildung 5: Das vollständige Versuchsmuster.

## 4.3 Herstellung von Modell-Stoffsystemen (AP 3)

Zur Erprobung und Validierung des Sensors wurden definierte MP-Partikel hergestellt. Die Herstellung erfolgt anhand von drei unterschiedlichen Herstellungsrouten: der Sprühtrocknung, der Schmelzdispergierung sowie der (kryogenen) Vermahlung, wobei der Fokus der Arbeiten auf der Herstellung mittels Sprühtrocknung lag.

### 4.3.1 Sprühtrocknung

Bei dem Sprühtrocknungsverfahren wird durch Trocknung einer Lösung, Suspension oder Emulsion ein feines Pulver gewonnen. Dabei wird das Ausgangsprodukt, die Lösung/Dispersion mit dem zu trocknenden Gut mittels eines Zerstäubers in einem Heißgasstrom fein verteilt und getrocknet. Für die Sprühtrocknung von Kunststoffen müssen diese zuerst in einem geeigneten Lösemittel überführt und gelöst werden. Hierzu wurden anhand der Literatur mögliche Lösemittel für die in AP 1 identifizierten Kunststoffe ausgewählt und mit Hilfe von Löslichkeitsversuchen untersucht. Hierbei wurden definierte

Mengen an grob zerkleinerten Kunststoff in Lösemittel eingelegt – Ziel war die Gewinnung einer möglichst hochkonzentrierten Kunststofflösung.

Die gelösten Kunststoffe wurden im Anschluss mit der am SKZ vorhandenen Labor-Sprühtrockner B-290 (Fa. Büchi) versprüht (siehe Abbildung 6). Da bei den Versuchen organische Lösemittel verwendet wurden, musste unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden. Dazu wird an das Hauptgerät (Büchi B-290, Abbildung 6, rechts) ein sogenannter „Inert Loop“ (Büchi B-295, Abbildung 6, links) angeschlossen. Dieser schließt den ansonsten offenen Kreislauf und fungiert als Lösemittelfalle.



Abbildung 6: Im Projekt KoDeKa-Plast verwendete Labor-Sprühtrockner B-290 (rechts) der Fa. Büchi mit Lösemittelfall (linke Apparatur).

Bei den Sprühtrocknungsversuchen wurden sowohl Parameter der Formulierung (Feststoffkonzentration  $c_{\text{fest}}$ ), als auch Prozessparameter (Suspensionsvolumenstrom, Volumenstrom des Zerstäubungsgases  $V_{\text{N}_2}$  und Trocknungstemperatur  $T_{\text{in}}$ ) variiert und deren Einfluss auf die gewonnenen pulverförmigen Kunststoffpartikel systematisch untersucht. In der Literatur werden allgemeingültige Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und den Pulvereigenschaften (z. B. Partikelgröße, Restfeuchte und Ausbeute) genannt. Abbildung 7 zeigt die von der Fa. Büchi für ihren Sprühtrocknungsprozess bewährten Zusammenhänge. Bei diesen Korrelationen handelt es sich allerdings um Richtlinien, je nach eingesetztem Material, Lösemittel und Trocknungsmedium können die Effekte stärker oder weniger stark ausgeprägt sein. Der Sprühtrocknungsprozess gestaltet sich in der Regel durch eine Reihe von „Trail and Error“-Versuchen sowie der Erfahrung des Anlagenfahrers.

Parameter- wechselwir- kung	Aspirator- Geschwindig- keit	Feuchte des Trocknungs- gases	Einlasstem- peratur	Sprühgas- Geschwin- digkeit	Förderrate	Feststoffkon- zentration	Organisches Lösemit- tel anstelle von Wasser
	Erhöhung	Erhöhung	Erhöhung	Erhöhung	Erhöhung	Erhöhung	Austausch
Ausgangs- temperatur	↑↑	↑	↑↑↑	↓	↓↓	↑↑	↑↑↑
Partikelgröße	-	-	-	↓↓	↑	↑↑↑	↓
Restfeuchte	↓↓	↑↑	↓↓	-	↑↑	↓	↓↓↓
Ausbeute	↑↑	↓	↑	-	↓↓	↑	↑↑

↑↑↑	Hoher Einfluss
↑↑	Mittlerer Einfluss
↑	Geringer Einfluss
-	Kein Einfluss

Abbildung 7: Einfluss der Prozessparameter auf die Materialeigenschaften des Pulvers bei der Sprühtrocknung (Richtwerte der Fa. Büchi) [29]).

### 4.3.2 Schmelzdispergierung

Die Schmelzdispergierung wurde auf dem Doppelschneckenextruder Mini Lab (Fa. Thermo Scientific) durchgeführt. Im Labormaßstab konnten so Kleinstmengen an Pulver generiert werden. Hierfür wurden die Kunststoffe mit einer wasserlöslichen Komponente Polyethylenglykol (PEG) vermischt und compoundingiert, sodass der Kunststoff kugelförmig als disperse Phase in der Schmelze vorliegt. Die umgebende wasserlösliche Matrix im abgekühlten Compound wurde anschließend im Wasser gelöst und die anfallenden Kunststoffkugeln getrocknet. Zur Steuerung der resultierenden Partikelgröße und -form mussten material- und prozesstechnische Parameter angepasst werden, u. a. das Mengenverhältnis von Kunststoff zur löslichen Komponente, die Verarbeitungstemperatur sowie die Schneckendrehzahl.

### 4.3.3 Kryogene Vermahlung

Die Vermahlung erfolgte auf zwei unterschiedlichen Mühlen:

- Bei der Kryogen-Vermahlung wurden die Kunststoffe PE-HD, PS und PA mit der Ultra-Zentrifugalmühle ZM-200 (Fa. Retsch) zerkleinert. Um die Belastung des Materials durch die eingebrachte Scherenergie gering zu halten, wurden die Kunststoffgranulate im Vorfeld zur Versprödung in Flüssigstickstoff eingetaucht.
- Da das zähe PP trotzdem nicht zu vermahlen war, wurde auf die ebenfalls am SKZ vorhandene Feinmühle PU180 (Fa. Herbold) zurückgegriffen. Das Granulat wurde hier per Dosiereinrichtung der Mühle zugeführt und mittels Mahlscheiben erfolgreich zerkleinert.

Veränderliche Parameter waren bei beiden Mühlen die Zugabemenge (Durchsatz) und die Drehzahl der Stifte bzw. Mahlscheiben, welche auf den jeweiligen Kunststoff angepasst werden mussten.

Weitere Partikel wurden mit Hilfe einer Handkreissäge in Form von Sägespänen gewonnen.

## 4.4 Erweiterung und Optimierung des Versuchsmusters mit Raman-Spektroskopie (AP 4)

In diesem Arbeitspaket sollten die zu untersuchenden Materialien mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert werden und Strategien zu deren Unterscheidbarkeit ermittelt werden. Dazu wurden die Kunststoffe zunächst statisch mit einem Raman-Mikroskop untersucht bevor dann Messungen im Versuchsmuster durchgeführt wurden. Dies sollte der Ermittlung von Strategien zur Unterscheidung der Kunststoffarten dienen. Des Weiteren konnte dadurch ein umfassenderes Wissen über die Raman-Banden der zu untersuchenden Materialien erlangt werden. Dabei wurde auch der Einfluss des Umgebungsmediums, in diesem Fall Wasser, untersucht. Da Mikroplastiken in mikrofluidischen Systemen zur Haftung aneinander und Agglomeration neigen, wurde zudem der Einfluss von Grenzflächen aktiven Stoffen, sprich Tensiden, untersucht. Abschließend wurde zudem der Einfluss der Alterung auf die Raman-Spektren untersucht.



#### 4.5 Simulation und Modellierung (AP 5)

Während das inelastisch gestreute Licht, d.h. die Raman-Streuung, zur Bestimmung der Materialart verwendet wird, dient die elastische Streuung zur Bestimmung der Größe des Teilchens. Während die Materialart über ein Spektrum bestimmt wird, dessen Form sich idealerweise nicht mit der Position des Partikels in der Küvette ändert, hängt die Größe mit der Höhe des elastischen Streusignals zusammen, das sich mit der Position des Teilchens in der Küvette ändern kann. Um den Einfluss der Position in der Küvette auf die Signalstärke zu untersuchen wurden GPU-beschleunigte Monte-Carlo-Simulationen nach den Prinzipien von Alerstam *et al.* [30] durchgeführt. Es wurde neun verschiedene Positionen innerhalb der Küvette untersucht, wovon eine als das Zentrum definiert ist. Die anderen acht waren in einer bzw. zwei der seitlichen Richtungen  $75\ \mu\text{m}$  vom Zentrum entfernt. Diese Positionen wurden in Anlehnung an die Ergebnisse von Segré und Silberberg [31, 32] ausgewählt. Eine starre Kugel in einer Poiseuille-Strömung, nimmt eine Gleichgewichtsposition bei  $\approx 0,6 \cdot r$  von der Achse eines Rohrs ein, wobei  $r$  dem Rohrradius entspricht. Die Simulation wurde mit einer Punktquelle durchgeführt, die „Photonen“ entsprechend einer mit der Mie-Theorie berechneten Streuphasenfunktion in der Küvette an den jeweiligen Positionen emittiert. Die Detektoren wurden als Faserdetektoren modelliert mit einem Durchmesser von  $1\ \text{mm}$  und einer numerischen Apertur von  $\text{NA} = 0,22$ . Das Ergebnis der Simulation ist die Anzahl der detektierten "Photonen" geteilt durch die Gesamtzahl der "Photonen" und die Sensorfläche. Diese Zahl wird dann mit dem Streuquerschnitt des simulierten Teilchens multipliziert, um die variierende Stärke der Streuung selbst zu berücksichtigen. Das Ergebnis ist eine dimensionslose Zahl, die mit der gemessenen Intensität korreliert werden kann. Es wurden Kugeln mit einem Durchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  bis zu  $199\ \mu\text{m}$  in  $2\ \mu\text{m}$ -Schritten an den neun Positionen simuliert. Für die Simulationen wurden die Partikel als Polystyrol-Kugeln betrachtet. Dabei ist es noch wichtig zu erwähnen, dass größere Partikel die seitlich verschobenen Positionen nicht mehr einnehmen können und sich näher an der Mitte der Küvette befinden.

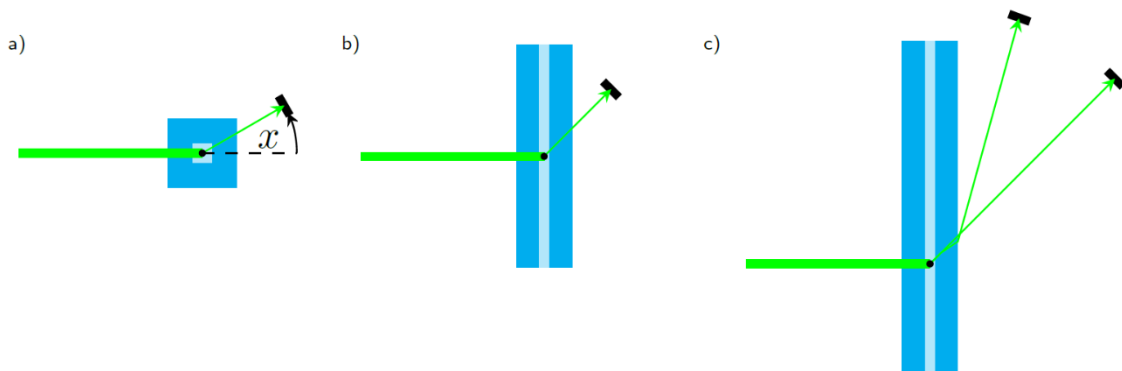


Abbildung 8: Schematische Darstellung der 3 möglichen Konfigurationen. a) Rotation der Sensoren radial um die Küvette mit dem Kanal als Rotationsachse. b) Rotation in der Ebene welche durch Beleuchtungsrichtung und Kanal aufgespannt wird. c) Rotation in derselben Ebene unter Berücksichtigung der Brechung an den Grenzflächen.

Aufgrund der quadratischen Form der Küvette ist es offensichtlich, dass einige Positionen für Detektoren ungünstiger sind als andere. Bei der Suche nach einer geeigneten Sensorposition wurden drei verschiedene Geometrien in Betracht gezogen, die in Abbildung 8 dargestellt sind. Der Winkel  $x$  ist dabei immer im Bezug zur ursprünglichen Beleuchtungsrichtung zu verstehen.

#### 4.6 Herstellung und Bewitterung von Kunststoffbauteilen (AP 6)

Im weiteren Verlauf sollten Kunststoffe definiert beansprucht werden, um ein reproduzierbares und anwendungsnahes Beanspruchungsszenario zur Freisetzung von MP-Partikel zu erproben. Hierfür wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- Studie zum Alterungsprozess von Kunststoffen und Ableitung der Anforderungen für einen standardisierten Freisetzungsprozess für Kunststoffe
- Herstellung von Probekörper für den Freisetzungstest (Herstellung und Bewitterung von ausgewählten Kunststoffen)
- Aufbau und Erprobung des Freisetzungsprozess
- Bewertung des Freisetzungstests

##### Herstellung von Probekörper für den Freisetzungstest

Für die Freisetzungstests wurden neun Materialien in Form von Platten (200 x 200 x 4 mm) per Spritzgießen hergestellt. Dabei wurden fünf unbehandelte Kunststoffe sowie vier angepasste, mit Additiv bzw. Füllstoff versetzte Kunststoffe ausgewählt. Kunststoffe werden häufig in einer additivierten Form eingesetzt, um Produktionskosten zu senken, aber auch die mechanischen Eigenschaften zu verbessern oder das Brandverhalten positiv zu beeinflussen. Tabelle 2 fasst die hergestellten Proben und ihre Zusammensetzung zusammen.

Tabelle 2: Materialien zur Herstellung von Probekörpern für die Untersuchung der MP-Partikelfreisetzung

Bezeichnung	Zusammensetzung
PS	Polystyrol
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactid
PE+CaCO <sub>3</sub>	Polyethylen + 10 % CaCO <sub>3</sub>
WPC	Polyethylen + 40 % Holz
PP+Talkum	Polypropylen + 10 % Talkum
PP+UV	Polypropylen + 0,3 % Irganox B225 (Stabilisator) + 0,3 % Hostavin ARo 8 (Lichtschutzmittel)

Ein Teil der Platten wurde anschließend definiert nach DIN EN ISO 4892-2, Verfahren A1 mit Beregnung gealtert. Die Bewitterung über 1.000 Stunden nach DIN EN ISO 4892-2-A1 an 36 Prüflingen wurde als Leistung Dritter im Vergabeverfahren gem. § 8 UVgO durchgeführt.

#### **4.7 Grundcharakterisierung der Mikroplastik-Partikel (AP 7)**

Das AP 7 begleitet die AP 3, 6 sowie 8 und dient zur Charakterisierung der definiert hergestellten MP-Partikel. Für die Charakterisierung der in AP 3 hergestellten Stoffsysteme wurde zum einen die automatisierte Bildanalyse gekoppelt mit der Lichtmikroskopie und zum anderen die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Beide Methoden sind etablierte Verfahren zur visuellen Beurteilung geometrischer Partikelmerkmale.

Die automatisierte Bildanalyse dient zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und des Formfaktors der pulverförmigen Kunststoffproben und wurde mit dem Morphologi G3 (Fa. Malvern Panalytical) durchgeführt. Der Vorteil des Verfahrens besteht u. a. darin, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Partikelmerkmale wie die Form bestimmt werden kann. Ergänzend zur Partikelgrößenverteilung wurde das REM Phenom Pro (Fa. Thermo Scientific) zur Beurteilung des Agglomerationszustands und Identifikation der interpartikulären Verbindungen eingesetzt.

Weiterhin wurden die in AP 6 nach der definierten Beanspruchung freigesetzten MP-Partikel mit Hilfe eines Einzelpartikelzählers analysiert. Hierfür wurde der von der Fa. Marcus Klotz GmbH zur Verfügung gestellte Einzelpartikelzähler *Syringe* eingesetzt. Partikelzähler sind Geräte zur Detektion der Größe und Anzahl von Partikeln in Flüssigkeiten oder Gasen. Es kann zwischen Einzelpartikelzähler und Partikelzähler, die Messungen am Kollektiv vornehmen, unterschieden werden. Einzelpartikelzähler zählen jedes Teilchen und gewinnen aus der Intensität des optischen Signals gleichzeitig eine Information zur Größe des Teilchens. Die entsprechenden Messwerte der Teilchen werden in vorgegebene Klassen eingeordnet (Klassierung). Im Allgemeinen werden Partikelzähler mit Hilfe von monodispersen Referenzpartikeln (i.d.R. PS-Partikel) kalibriert und ihre Ergebnisse sind kugeläquivalente Größen bezogen auf die optischen Eigenschaften von PS.

Der Partikelzähler *Syringe* wurde speziell für den Laborbetrieb entwickelt und ist ein Einzelpartikelzähler für Flüssigkeiten. Der Zähler nimmt mit Hilfe des Zuführgerätes *Syringe* eine definierte Menge (z. B. 10 mL) Probenvolumen aus einem Vorlagebehälter auf und durchströmt im Anschluss damit die Messküvette mit einem definierten Volumenstrom. Innerhalb der Messküvette wird über eine optische Anordnung jedes Partikel gezählt und deren Größe bewertet.

Für die Grundcharakterisierung der gesammelten Wasser-Proben in AP 8 wurde zudem die dynamische Bildanalyse (DIA) eingesetzt. Diese Methode ermöglicht eine schnelle Partikelanalyse hinsichtlich der Größenverteilung und der Formparameter über einen sehr weiten Messbereich von wenigen Mikrometern bis in den Millimeterbereich. Bei der DIA werden die Partikel in dem Probenstrom an einem Kamerasystem vorbeigeführt, erfasst und analysiert. Dabei erfolgen eine Erfassung und Analyse der Partikel in Echtzeit. Für

die Untersuchungen in diesem Projekt wurde das Messsystem *Litesizer DIA 500* mit der Dispergiereinheit *Liquid Flow* von der Fa. Anton Paar zur Verfügung gestellt.

#### 4.8 Untersuchungen von Mikroplastiken in Umweltmedien (AP 8)

Im AP 8 wurden reale Wässer gesammelt und diese mit einem Partikelzähler sowie dem Versuchsmuster bewertet. Zusätzlich wurden den gesammelten Proben zur Überprüfung der Funktion des Versuchsmusters Testpartikel zugemischt.

Für die Untersuchung des Versuchsmusters unter realen Bedingungen wurden folgende in Tabelle 3 aufgeführten Wasser-Proben verwendet. Die Auswahl der Quellen richtete sich dabei nach möglichen Einsatzgebiete für einen Sensor zur Kategorisierung und Detektion von MP. So ist die Überwachung von Trink- und Brauchwassertalsperren sowie aufbereitetes Wasser von Kläranlagen ein möglicher Einsatzort. Aber auch die Kontrolle von Gewässern wie Flüsse oder Seen ist zur (regelmäßigen) Überwachung für einen mobilen Sensor denkbar.

Aufgrund dessen, dass der Sensor während der Projektphase noch nicht mobil war, wurden die Proben vor Ort in gereinigten Behältern gesammelt.

Tabelle 3: Wasser-Proben zur Erprobung des Versuchsmusters

Probenbezeichnung	Beschreibung
<b>TS1 - RW</b>	Trinkwassertalsperre 1, Rohwasser (Sachsen)
<b>TS2 - RW</b>	Trinkwassertalsperre 2, Rohwasser (Sachsen)
<b>TS2 - KW</b>	Trinkwassertalsperre 2, Klarwasser (Sachsen)
<b>KIA - KW</b>	Kläranlage AWS in Selb, Klarwasser, welches kontrolliert in den Selbbach eingeleitet wird
<b>Selbbach</b>	Selbbach (auch Selb genannt), Entnahmestelle in Selb
<b>Teich</b>	Teichwasser aus dem Schreinerteich (Vogtland, Sachsen)

Für die Untersuchungen wurden Rohwasser und Klarwasser aus zwei sächsischen Trinkwassertalsperren untersucht. Das Rohwasser einer Trinkwassertalsperre wird aus dem Staubecken gewonnen und enthält sowohl gelöste Stoffe wie z. B. natürliche Huminstoffe, Eisen oder organische Stoffe von Algen und Bakterien als auch Partikel und Trübstoffe wie z. B. lebende oder abgestorbene Bakterien, Algen, Wassertierchen oder mineralische Trübstoffe aus Abschwemmungen. Das Rohwasser wird über entsprechende Pumpen zur Trinkwasseraufbereitungsanlage gefördert, wobei bereits in diesem Schritt erste Vorbehandlungen (z. B. Zugabe von Kaliumpermanganat oder Pulveraktivkohle) möglich sind. In der Trinkwasseraufbereitungsanlage wird das Rohwasser durch weitere Verfahrensstufen wie Flockung, Filtration, Restentsäuerung und Desinfektion für die Nutzung aufbereitet. Das so aufgereinigte Klarwasser wird in die Trinkwasserleitung eingespeist. Von der Talsperre 2 wurde sowohl Rohwasser als auch Klarwasser zur Verfügung gestellt.

Als weiterer möglicher Einsatzort für einen MP-Sensor wurde das aufgereinigte Wasser von Kläranlagen identifiziert. Kläranlagen haben zum Ziel, sowohl partikuläre als auch gelöste Schadstoffe zurückzuhalten. Dabei durchläuft das Abwasser unterschiedliche physikalische, chemische und biologische Prozesse, welche nacheinander und teilweise nebeneinander ablaufen können, wobei eine Kläranlage nach dem Prinzip von grob zu fein arbeitet, um alle Partikel effizient zu entfernen. Ziel einer Abwasserreinigung ist, dass das Wasser am Ende in die Umwelt geleitet werden kann. Für die Untersuchungen wurde Klarwasser der Abwasserbetriebe Selb (AWS) aus dem Klärwerk Selb vom pbA-Mitglied zur Verfügung gestellt. Das gereinigte Klarwasser wird über einen Ablauf in den Selbbach geleitet.

Des Weiteren wurden aus zwei natürlichen Gewässern Proben entnommen: Teichwasser (stehendes Gewässer) und Selbbach (fließendes Gewässer).

Abbildung 9 zeigt die gesammelten und untersuchten Wasser-Proben. Die Proben unterscheiden sich dabei stark von ihrer Herkunft und ihrer Hintergrundbelastung mit organischen und anorganischen Bestandteilen. Die gelösten organischen Bestandteile, auch DOM (englisch Dissolved Organic Matter) genannt, sind Abbauprodukte abgestorbener Biomassen und sorgen typischerweise für eine gelbe bis braune Färbung des Wassers. Für einen sicheren Umgang mit dem Versuchsmuster wurden die stark belasteten Proben (TS1 – RW, TS2 – RW, Selbbach und Teich) mit Hilfe eines 200 µm Siebs von Grobpartikeln befreit.

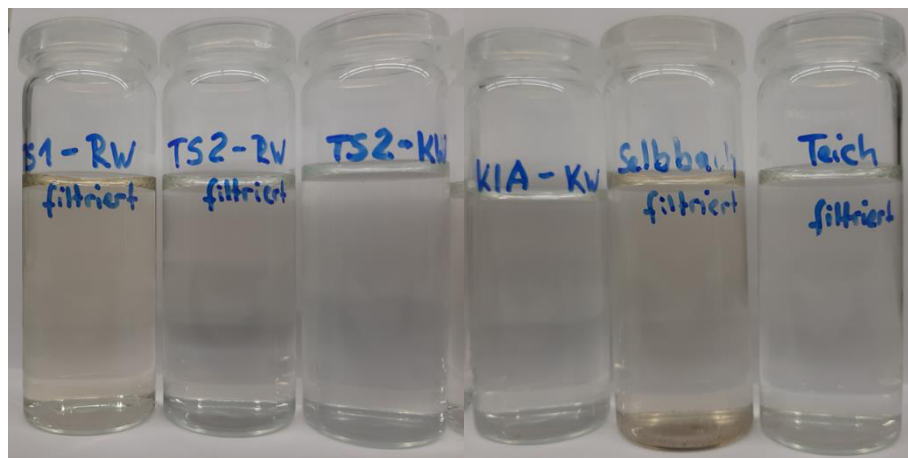


Abbildung 9: Wasser-Proben zur Erprobung des Versuchsmusters (siehe Tabelle 3), v.l.n.r.: Talsperre 1 – Rohwasser (filtriert), Talsperre 2 – Rohwasser (filtriert); Talsperre 2 – Klarlauf, Kläranlage Selb – Klarlauf, Selbbach (filtriert), Teichwasser (filtriert).

## 5 Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Auswahl, Herstellung und Grundcharakterisierung von Mikroplastiken

#### 5.1.1 Auswahl von relevanten Mikroplastik-Materialien

Mit Hilfe einer ergänzenden Literaturrecherche zum Antrag wurde der aktuelle Forschungsstand zum Thema Mikroplastik in Trinkwasser aufgenommen. Auf deren Basis wurden die später zu identifizierenden Materialien ermittelt. Es wurden u. a. PS, PE, PP, Polyamid (PA), Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC) sowie Polyester (Polyethylenterephthalat, PET) als mögliches im Trinkwasser vorkommendes MP identifiziert.

Aktuell werden weltweit über 367 Mio. Tonnen Kunststoff pro Jahr hergestellt (Stand 2020), davon ca. 18,5 % in Europa. Allein in Deutschland werden mehr als 14,2 Mio. Tonnen (inkl. Rezyklat) produziert. Der größte Anteil an Kunststoffen entfällt dabei mit 39,7 % auf den Bereich Verpackung, 19,8 % Baustoffe und 10,1 % Automobilbau. In den verschiedenen Anwendungsbereichen sind die unterschiedlichen Arten an Kunststoffen aufgrund der gegebenen Bedingungen und geforderten Funktionen sowie ihrer Eigenschaften stark unterschiedlich gewichtet. Wird der Gesamtverbrauch betrachtet, wie in Abbildung 10 dargestellt, vor allem PP, PE (PE-LD und PE-HD), PVC, PET und PS hergestellt.

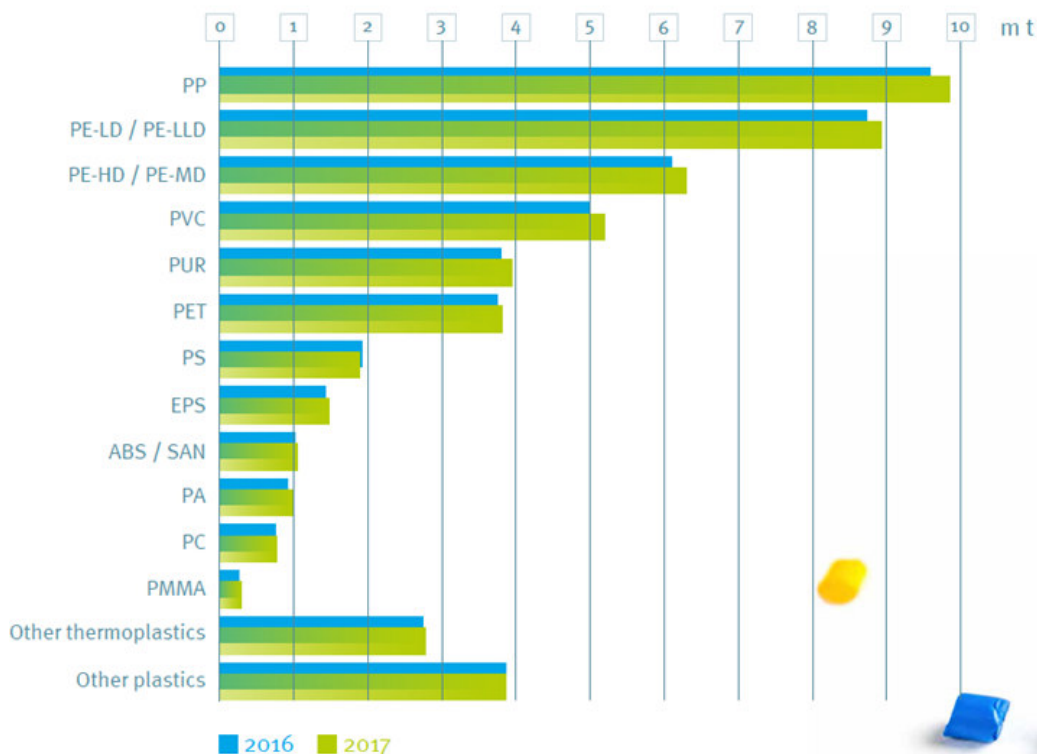


Abbildung 10: Wichtung und Menge der in Europa hergestellten Kunststoffe für die Jahre 2016 (blau) und 2017 (grün) [33].

Im Gegensatz dazu können die MP-Einträge in die Umwelt z. B. anhand der häufigsten Quellen für primäres MP, der Kunststoffklassen und der Quellen für Mikroplastik wie in Abbildung 11 gezeigt, bewertet werden. Allein in Deutschland werden schätzungsweise 330.000 Tonnen pro Jahr emittiert [2]. Die Konsortialstudie des Fraunhofer-Instituts

UMSICHT hat eine „Top 10“ Liste für potenzielle Quellen für primäres MP durch eine Befragung von ca. 250 Wissenschaftlern erstellt [2]:

1. Abrieb von Reifen
2. Freisetzung bei der Abfallentsorgung (Kompost, Kunststoffrecycling, Bauschutt)
3. Abrieb von Bitumen in Asphalt
4. Pelletverluste
5. Verwehungen von Sport und Spielplätzen
6. Freisetzung auf Baustellen
7. Abrieb von Schuhsohlen
8. Abrieb von Kunststoffverpackungen
9. Abrieb von Fahrbahnmarkierungen
10. Faserabrieb bei Textilwäsche

Der mit Abstand größte Eintrag an MP entsteht aufgrund von Reifenabrieb, wobei der Abrieb vom Pkw-Reifen deutlich mehr beiträgt als Lkw-Reifen und nur ein sehr geringer Anteil von Fahrrädern, Skateboards und Motorrädern verursacht wird. Weitere große Quellen von MP sind die Freisetzung bei der Abfallentsorgung und Abrieb von Bitumen in Asphalt.

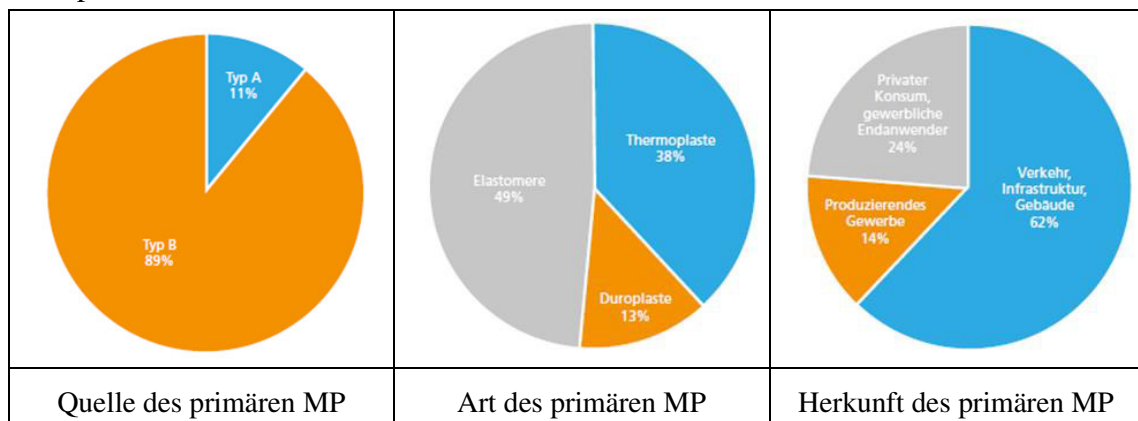


Abbildung 11: Wichtigkeit des anfallenden MP nach der Quelle des primären MP (links, Primäres MP Typ A (Produktion), Typ B (Nutzung) und sek. MP (Abbau Makroplastik)), der Kunststoffart (Mitte) und dem Bereich der Entstehung (rechts) [2].

Eine Vielzahl an Studien beschäftigen sich mit der Detektion von MP in den unterschiedlichsten Medien, dabei werden häufig folgende Kunststoffe bewertet: PE, PP, PS, PMMA und PET. Der Abrieb von Reifen wird über die Analyse des Elastomers SBR detektiert und quantifiziert. Da Reifenabrieb sehr komplex (viele Bestandteile) und heterogen ist, wurde dieser nach Rücksprache mit dem pbA nicht im Projekt weiterverfolgt.

Die Polymilchsäure (PLA) ist aktuell der am häufigsten verwendete Biokunststoff, weshalb dieser ebenfalls im Projekt berücksichtigt werden soll.

Nach Rücksprache mit pbA-Mitgliedern wurden folgende Kunststoffe für die Untersuchungen ausgewählt: PE, PP, PS, PET und PLA.

## 5.1.2 Herstellung von Mikroplastik

### 5.1.2.1 Herstellung und Charakterisierung von MP mittels Sprühtrocknung

Für die erfolgreiche Sprühtrocknung von Kunststoffen müssen im ersten Schritt die Kunststoffe gelöst (oder in den Submikrometerbereich zerkleinert) werden. Anschließend werden die so gewonnenen Lösungen mittels Zerstäuber in einem Heißgasstrom verteilt und getrocknet. Die getrockneten und gasgetragenen Partikel werden abschließend mit Hilfe eines Aerozyklons vom Gasstrom abgetrennt und aufgefangen.

#### Bestimmung des Lösemittels

Für die Auswahl geeigneter Lösemittel wurde das Lösevermögen der ausgewählten Polymere, deren chemische Verträglichkeit mit der Sprühtrocknungsanlage und deren Siedepunkt näher betrachtet. Die chemische Verträglichkeit schließt beispielsweise Säuren aus, welche vor allem Dichtungen und Schläuche der Sprühtrocknungsanlage zersetzen könnten. Der Siedepunkt der Lösemittel ist ebenfalls entscheidend. Die eingesetzte Anlage kann bis 200 °C betrieben werden. Lösemittel mit höheren Siedetemperaturen (z. B. Benzylalkohol) sind daher nicht relevant, genauso wenig wie Lösemittel mit einer Siedetemperatur, welche nur knapp über Raumtemperatur liegt (z. B. Diethylether). Die Sprühtemperatur muss mindestens 20 K über der Siedetemperatur des Lösemittels liegen. Somit ist eine Sprühtrocknung bei zu hohen Temperaturen technisch nicht umsetzbar und bei zu niedrigen Temperaturen verdunstet das Lösemittel vor dem eigentlichen Verfahrensschritt [29].

In Tabelle 4 sind die innerhalb des Projektes untersuchten Lösemittel sowie die zu erwartenden Siedetemperaturen aufgeführt. Die Lösemittel wurden mit den in AP 1 (siehe Kapitel 5.1.1) ausgewählten Kunststoffen sowie weiteren Kunststoffen bei Raumtemperatur und 40 °C für mindestens sieben Tage bei 2 Gew.% (0,5 g auf 25 mL Lösemittel) gelagert. Anschließend wurden durch Filtration die gelösten Bestandteile von den ungelösten Bestandteilen abgetrennt.

Tabelle 4: Auswahl der organischen Lösemittel für die Löseversuchsreihen

Lösemittel	Abkürzung	Siedetemperatur
Essigsäureethylester	EE	77 °C
Methylethylketon	MEK	80 °C
Tetrahydrofuran	THF	66 °C
Toluol	TOL	111 °C
Aceton	ACE	56 °C
Isopropanol	IPA	83 °C
Xylol	XYL	140 °C
Ethanol	ETH	78 °C

Die Bewertung der Löseversuche wurden auf Basis der Massenbilanz durchgeführt, wobei zu beachten ist, dass Kunststoffe auch quellen können und somit negative Massen-



bilanzen (Massezunahme) möglich waren. Die Proben wurden in vier Kategorien mit folgendem Farbcode unterteilt:

- ROT – unlöslich (0 bis 10 % gelöst)
- GELB – leicht löslich (10 bis 40 % gelöst)
- ORANGE – gut löslich (40 bis 80 % gelöst)
- GRÜN – sehr gut löslich (80 bis 100 % gelöst)

Abbildung 12 zeigt die Bewertungsmatrix für die Löseversuche. Die Kunststoffe PS und PMMA (ab 40 °C) konnten erfolgreich in Tetrahydrofuran (THF), Aceton (ACE), Methylethylketon (MEK) und Essigsäureethylester (EE) gelöst werden. PC und PVC waren teilweise in THF löslich. Auch bei 5 Gew.% konnten sowohl PS als auch PMMA gut bis sehr gut gelöst werden (PS bei Aceton nur bedingt).

Polymer/Lösemittel	THF	ACE	MEK	EE	TOL	XYL	IPA	ETH
PE-LD	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT
PA	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT
PMMA	GRÜN	GRÜN	GRÜN	GRÜN	ORANGE	ROT	ROT	ROT
PS	GRÜN	ORANGE	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT
PP	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT
PVC	ORANGE	ORANGE	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT
PC	ORANGE	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT
PLA	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT
PET	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT	ROT

Abbildung 12: Bewertungsmatrix der Löseversuche bei 2 Gew.% [29].

Für die relevanten Stoffsysteme (PLA, PP, PE und PET) ist dieses Lösemittel nicht einsetzbar, andere in der Literatur beschriebene Lösemittel (z. B. TCB mit 0,015 % BHT) lösen erst bei deutlich erhöhten Temperaturen (ab 160 °C) die Kunststoffe auf. Dies war jedoch mit der vorhandenen Sprühtrocknungsanlage und den vorhandenen Laborbedingungen aus sicherheitsrelevanten Aspekten nicht umsetzbar. Aus diesem Grund wurde diese Herstellungsrouten für die Kunststoffe PLA, PP, PE und PET nicht weiterverfolgt.

### Sprühtrocknung

Das Verfahren der Sprühtrocknung ist eine weit verbreitete Methode zur Gewinnung von Pulvern aus wässrigen oder organischen Lösungen. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 beschrieben, ist der optimale Betrieb abhängig von einer Reihe an Parametern und wird häufig durch die Erfahrung des Anlagenfahrers und allgemein gültigen Zusammenhänge gefunden. Für die Kunststoffe PS, PMMA und PC wurden mehr als 30 Einzelversuche bei unterschiedlichen Prozessparametern abgefahren und deren Pulver analysiert. In Tabelle 5 ist die Versuchsmatrix aufgeführt. Die fehlenden Nummern/Versuche, wurden geplant aber nicht durchgeführt, da aufgrund der vorherigen Versuche die Wahrscheinlichkeit für einen Erfolg sehr gering waren.

Tabelle 5: Versuchsmatrix Sprühtrocknung zur Gewinnung von definierten MP-Partikeln

Nr.	Kunststoff	Lösemittel	CaCO <sub>3</sub>	Massenkonzentration c <sub>m</sub>	Sprühgasdurchfluss in L/h	Pumpengeschwindigkeit in mL/h	Aspiratorgeschwindigkeit in %	Sprühtemperatur in °C
1	PS	THF	nein	2	536	500	90	90
2	PS	THF	nein	2	536	500	80	90
3	PS	THF	nein	1	414	700	80	90
4	PS	THF	nein	1	601	300	80	90
5	PS	THF	nein	2	601	700	80	90
6	PS	THF	nein	2	414	700	80	90
7	PS	THF	nein	3	414	700	80	90
8	PS	THF	nein	3	601	300	80	90
9	PS	THF	nein	2	601	300	80	90
10	PMMA	THF	nein	2	536	500	80	90
15	PMMA	THF	nein	2	536	500	90	95
19	PS	THF	nein	10	536	500	80	90
21	PS	THF	nein	20	536	500	90	90
22	PS	THF	nein	5	536	500	90	90
23	PS	THF	nein	10	601	300	90	90
24	PS	THF	nein	10	414	700	90	90
25	PMMA	THF	nein	10	536	500	90	95
26	PMMA	THF	nein	20	536	500	90	95
27	PMMA	THF	nein	5	536	500	90	95
28	PMMA	THF	nein	10	601	300	90	95
29	PMMA	THF	nein	10	414	700	90	95
31	PC	THF	nein	5	536	500	90	95
34	PC	THF	nein	2	536	500	90	95
35	PS	ACE	nein	2	536	500	80	90
36	PS	MEK	nein	2	536	500	80	100
37	PS	EE	nein	2	536	500	80	100
38	PMMA	ACE	nein	2	536	500	90	95
39	PMMA	MEK	nein	2	536	500	90	100
40	PMMA	EE	nein	2	536	500	90	100
41	PS	THF	ja	2	536	500	80	90
42	PMMA	THF	ja	2	536	500	90	95
43	PC	THF	ja	2	536	500	90	95
44	PS	THF	ja	10	536	500	90	90

Die Aspiratorgeschwindigkeit wurde zwischen 80 % und 90 % je nach Trocknungsgrad des Endprodukts variiert, wobei eine Einstellung von 80 % einem Volumenstrom von ~ 33 m<sup>3</sup>/h und eine Einstellung von 90 % einem Volumenstrom von ~ 35 m<sup>3</sup>/h entspricht. Die Sprühtemperatur muss abhängig von der Siedetemperatur des Lösemittels und der Zersetzungstemperatur des Kunststoffes gewählt werden. Sie muss hoch genug sein, um ein Kondensieren des Lösemittels an den Glasgeräten zu verhindern und eine optimale Trocknung zu gewährleisten, darf auf der anderen Seite das Produkt aber nicht beschädigen.

#### *Bewertung der sprühgetrockneten Pulver (Charakterisierung)*

Mit Hilfe dieser Versuchsmatrix sollten möglichst unterschiedliche Partikelfractionen durch Variation der Prozessparameter und Variation der Ausgangsdispersion erreicht werden.

Die Charakterisierung der gewonnenen Pulver erfolgte vorwiegend mittels automatisierter Bildanalyse (siehe Kapitel 4.7). Die mittels Bildauswertung gewonnenen Partikelgrößenverteilungen wurden zudem mit einem Filter, welcher die Rundheit (Sphärizität > 87,5 %) der Bildobjekte bewertet, nachbearbeitet. Dies war notwendig, da aufgrund der Prozessparameter auch nicht ideal kugelförmige Partikel (z. B. fadenförmige Objekte) und Agglomerate entstanden.

Abbildung 13 zeigt die mit Hilfe der Sprühtrocknung (Versuch Nr. 2) gewonnenen MP-Partikel. Anhand der REM-Aufnahme wird deutlich, dass mit diesem Verfahren wie geplant kugelförmige Partikel im Mikrometerbereich hergestellt werden können. Die Partikelgröße liegt im einstelligen Mikrometerbereich.

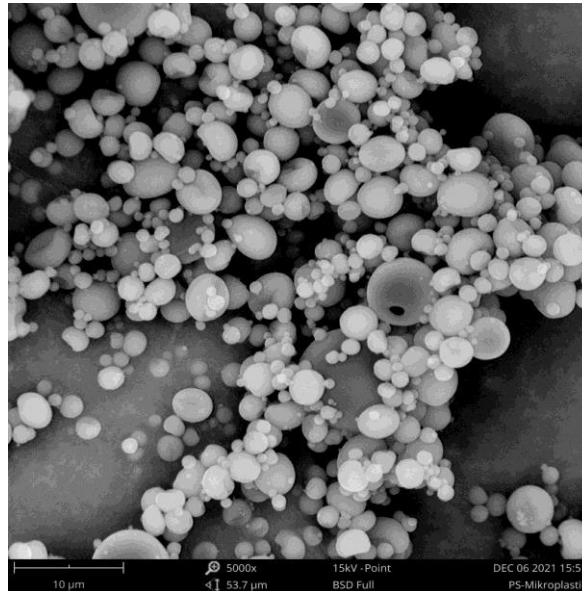


Abbildung 13: REM-Aufnahmen von sprühtrockneten PS-Partikeln (PS in THF gelöst, Nr. 2), der Maßbalken entspricht 10 µm (5.000-fache Vergrößerung).

Eine genaue Bewertung der Größenverteilung ist mit Hilfe von REM-Aufnahmen nur unter erhöhtem Versuchsaufwand möglich. Aus diesem Grund wurden die gewonnenen Partikelfractionen weiterhin mit der automatisierten Bildauswertung bewertet, wobei immer mindestens 10.000 Partikel zur Erzeugung einer Größenverteilung herangezogen wurden.

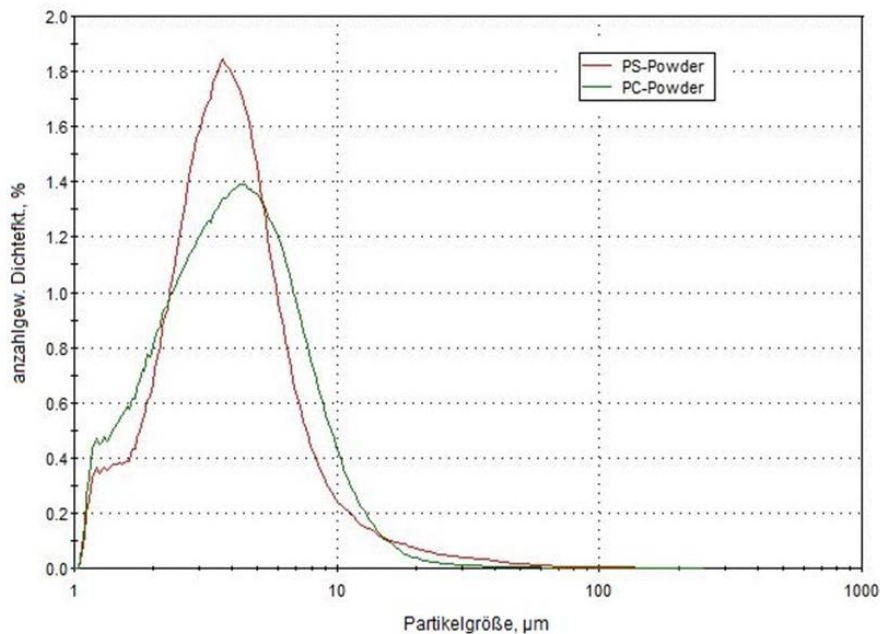


Abbildung 14: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung von sprühtrockneten PS- und PC-Partikeln (2 Gew.% gelöst in THF).

Abbildung 14 zeigt zwei typische anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilungen für sprühtrocknete PS-Partikel (Versuch Nr. 2) und PC-Partikel (Nr. 34). Beide Ergebnisse zeigen eine vergleichbare Partikelgröße mit einem Modalwert zwischen  $3,2\ \mu\text{m}$  und  $4,2\ \mu\text{m}$  – der absolute Unterschied liegt bei lediglich  $1\ \mu\text{m}$ , wobei der relative Größenunterschied des Modalwertes  $\sim 30\ \%$  entspricht.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter zeigten, dass eine Erniedrigung der Fördergeschwindigkeit in Kombination mit einer Erhöhung des Sprühgas-Durchflusses zu kleineren Partikeln führt, wobei der Modalwert zwischen  $2,5\ \mu\text{m}$  und  $4,3\ \mu\text{m}$  variiert. Gleiches gilt umgekehrt, um größere Partikel zu erhalten. Damit konnten die in Abbildung 7 vorgestellten Zusammenhänge zwischen Prozessparameter und Produkteigenschaften bestätigt werden.

Den größten Einfluss auf die Partikelgröße hat entsprechend Abbildung 7 die Feststoffkonzentration der Ausgangslösung. In Abbildung 15 sind für unterschiedliche Konzentrationen an gelöstem PS in THF REM-Aufnahmen gegenübergestellt. Die Versuche 1, 19, 21 und 22 wurden alle unter den zentralen Sprühtrocknungsparametern (Pumpengeschwindigkeit  $500\ \text{mL/h}$ / Sprühgas-Durchfluss  $536\ \text{L/h}$ ) durchgeführt, lediglich die Massenkonzentration an Polystyrol wurde in den Proben variiert. Der Partikelgrößenvergleich dieser Versuche zeigt, dass das 50 %-Quantil zwischen  $2,2\ \mu\text{m}$  (Versuch Nr. 1) und  $4,8\ \mu\text{m}$  (Versuch Nr. 19) mit der Konzentration steigt. Auch wenn der Größenunterschied der Partikel absolut nicht sehr groß sind. Eine weitere Erhöhung der Konzentration führt jedoch nicht zu einer weiteren Zunahme der mittleren Partikelgröße. Wie die REM-Aufnahmen von Versuch Nr. 21 in Abbildung 15 verdeutlichen, konnten bei Konzentrationen  $> 10\ \%$  nur noch bedingt vereinzelte Flüssigkeitstropfen gebildet werden. Viel mehr bildeten sich PS-Fäden zwischen den einzelnen Partikeln aus und bildeten so Partikelcluster, welche für die weiteren Untersuchungen ungeeignet waren.

Als weitere Einflussgröße wurde das Lösemittel für PS untersucht. Anhand der Löseversuche konnte gezeigt werden, dass sich PS neben THF auch in MEK, ACE und EE gut löst. Abbildung 16 zeigt die mittels Sprühtrocknung von vier unterschiedlichen Lösemitteln gewonnenen PS-Partikel. Betrachtet man die Größe der entstandenen Partikel, so fällt auf, dass die Partikel (10 %- und 50 %-Quantil) sowohl für THF und MEK als auch für ACE identisch groß sind. Lediglich EE führt zu kleineren Partikeln, wobei die Differenz lediglich  $0,23\ \mu\text{m}$  beträgt. Bei dem 90 %-Quantil sind die mittels Bildanalyse bestimmten Unterschiede mit  $5,8\ \mu\text{m}$  bei MEK und ACE sowie  $5,4\ \mu\text{m}$  bei THF und  $4,9\ \mu\text{m}$  bei EE etwas größer.

Generell kann festgehalten werden, dass mit dem Lösemittel zwar bis zu  $20\ \%$  Größenunterschiede generiert werden konnten, aber absolut mit  $0,9\ \mu\text{m}$  (beim 90 %-Quantil) nur geringe Größenunterschiede entstehen.

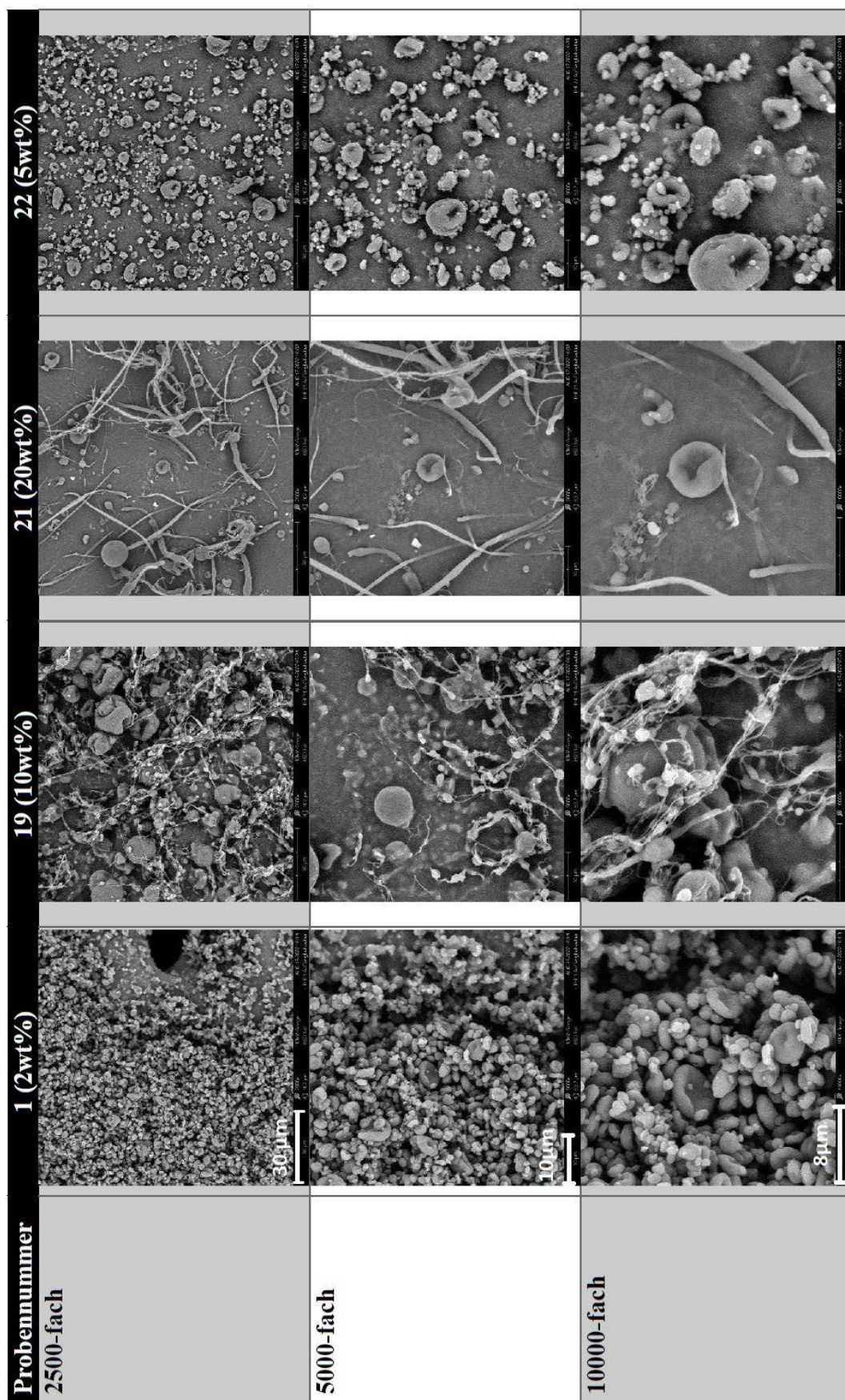


Abbildung 15: REM Aufnahmen PS in THF - unterschiedliche Massenkonzentration (die Maßbalken sind für jede Vergrößerung gleich)

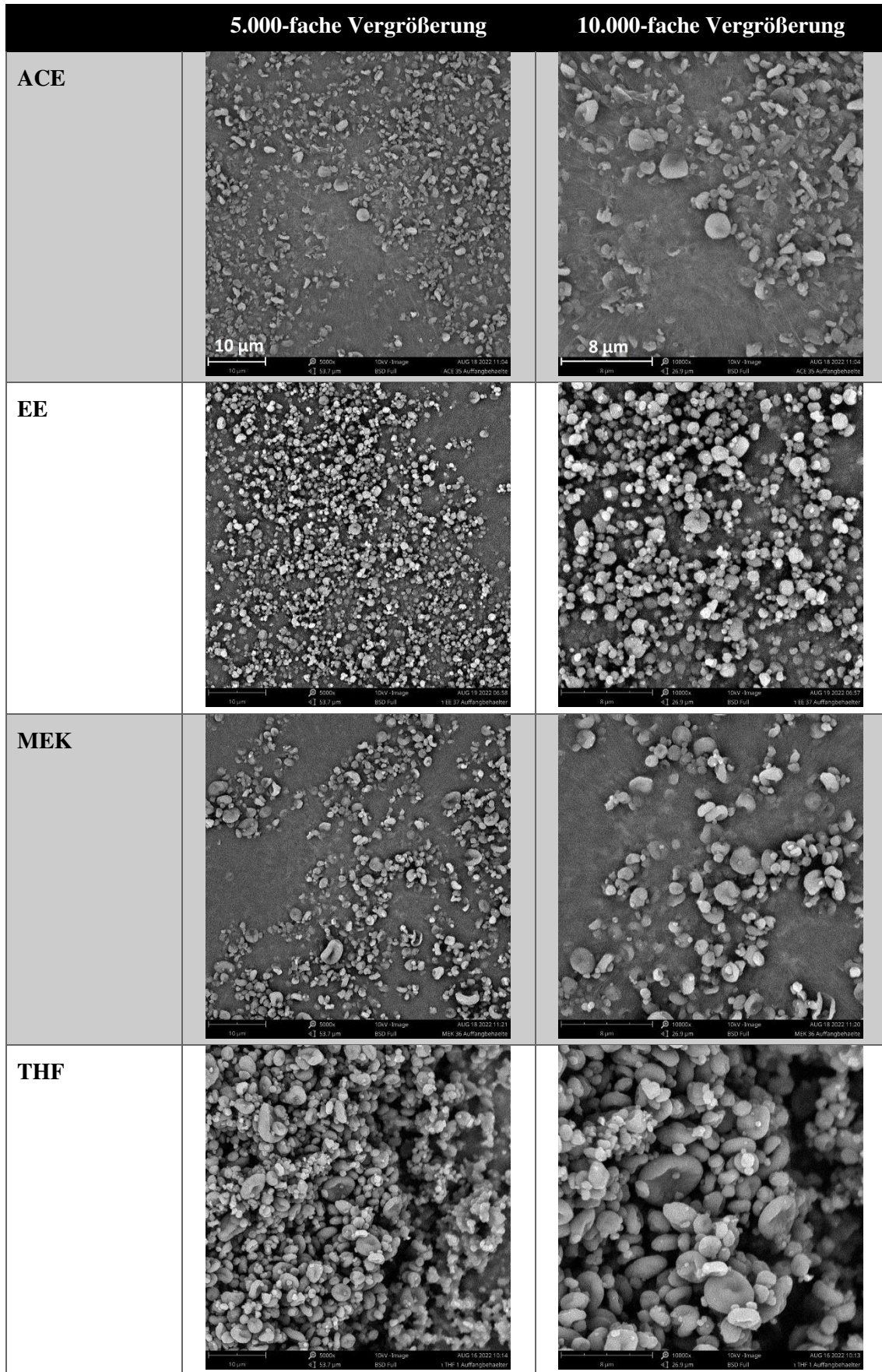


Abbildung 16: REM Aufnahmen von sprühtrockneten PS in Abhängigkeit vom Lösemittel (2 Gew.% PS in Lösemittel, die Maßbalken sind für jede Vergrößerung gleich)

Auf Basis der ausführlichen Sprühversuche mit reinem Kunststoff in THF und weiteren Lösemitteln wurden im zweiten Untersuchungsabschnitt Partikelfractionen mit Füllstoffzusätzen hergestellt. Da die Partikelgröße nur um 2 – 3  $\mu\text{m}$  im Mittel schwankte, wurden nur die Extrempunkte (Versuch Nr. 1 und Versuch Nr. 19) mit 10 % Füllstoffanteil  $\text{CaCO}_3$  (bezogen auf gelöstem PS) wiederholt und Produkt hergestellt.

Abbildung 17 zeigt die PS-Partikel mit  $\text{CaCO}_3$  (Nr. 41). Anhand der Aufnahmen wird deutlich, dass der Füllstoff i.d.R. vom Kunststoff ummantelt ist und nicht alle Kunststoffpartikel  $\text{CaCO}_3$  beinhalten. Die Partikelgröße war im vergleichbaren Größenbereich wie die Versuche ohne Füllstoff.

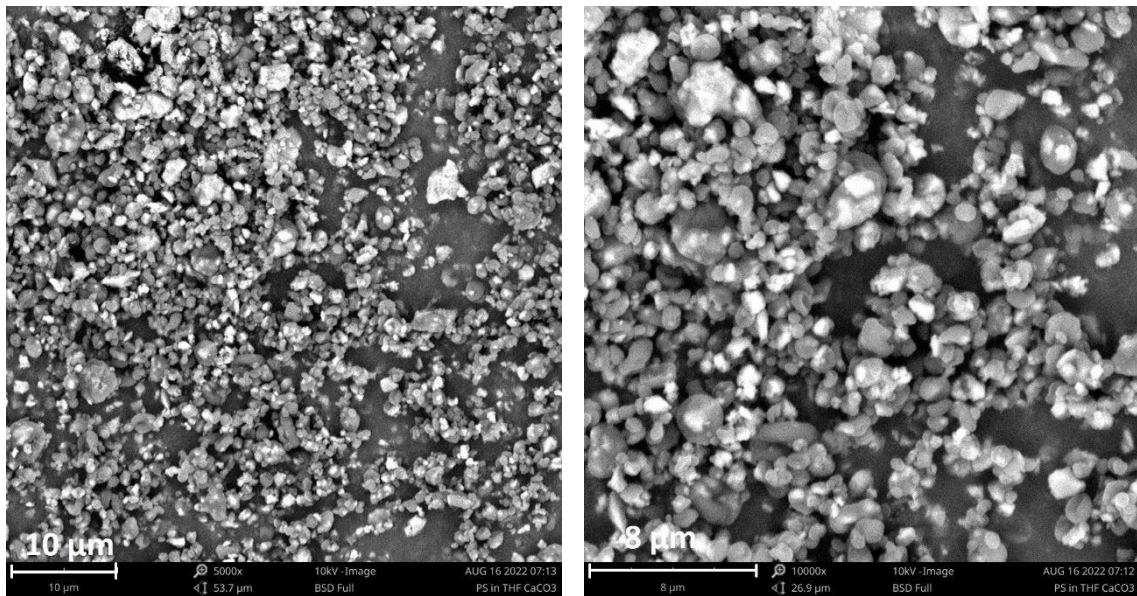


Abbildung 17: REM-Aufnahmen von 2 Gew.% PS mit  $\text{CaCO}_3$  in THF (Nr. 41).

### Fazit

Eine Vielzahl an bekannten organischen Lösemitteln lösen Kunststoffe an, aber nicht auf. Um aber eine Verstopfung der Sprühdüse zu vermeiden, muss der Kunststoff jedoch vollständig gelöst vorliegen. Säuren sind dagegen effektiver, aber für den Einsatz in der Sprühtrocknung nicht bzw. nur sehr bedingt geeignet, da diese Stoffe auch die Anlagenteile schädigen. Der Löseprozess ist zudem von der Kunststoffart abhängig.

Die Kunststoffe PS und PMMA lösten sich gut in THF und weiteren Lösemitteln auf. PC und PVC waren nur bedingt (in niedriger Konzentration) in THF löslich. Mit Hilfe des Mini Sprühtrockners B-290 (Fa. Büchi) in Kombination mit dem Inert Loop B-295 war die sichere Prozessführung mit organischen Lösungsmitteln möglich.

Es war nicht möglich, unter den Gegebenheiten unterschiedliche, eng verteilte Partikelfractionen herzustellen. Auch wenn die oben genannten Kunststoffe zumindest in niedrigprozentigen Ansätzen gut versprüht und analysiert werden konnten, so waren die hergestellten Partikel in allen Fällen nur wenig unterschiedlich in Bezug auf ihre Partikelgröße. Im Mittel lagen bei allen erfolgreich durchgeführten Sprühtrocknungsversuchen die mittlere Partikelgröße im Bereich von 2,5  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$ .

Innerhalb des Projektes wurden zu diesem Thema eine Praxisarbeit und eine Bachelorarbeit angefertigt.

### 5.1.2.2 Herstellung und Charakterisierung von MP mittels Schmelzdispergierung

Für die Herstellung von MP-Partikeln mittels Schmelzdispergierung werden die ausgewählten Kunststoffe (PP, PA und PP mit CaCO<sub>3</sub>) aufgeschmolzen und mit einer wasserlöslichen Komponente vermischt und compoundiert, sodass der Kunststoff kugelförmig als disperse Phase in der Schmelze vorliegt. Durch Variation der Prozessbedingungen und der wasserlöslichen Komponente PEG, konnten so unterschiedliche Partikelfractionen gewonnen werden. Die Schmelzdispergierung wurde auf dem Doppelschneckenextruder Mini Lab (Fa. Thermo Scientific) durchgeführt. Für jede Materialkombination wurden die Prozessparameter (Extruderdrehzahl, Verarbeitungstemperatur und PEG-Matrix: PEG 1 niedermolekular, PEG 2 höhermolekular) variiert, um möglichst drei unterschiedliche Partikelfractionen zu erhalten. Tabelle 6 fasst die im Projekt KoDeKa-Plast durchgeführten Versuche und hergestellten Materialien zusammen.

Tabelle 6: Versuchsmatrix Schmelzdispergierung zur Gewinnung von definierten MP-Partikeln aus PP und PA

Versuch Nr.	Anteil [Gew.-%]					Temperatur	Drehzahl	x <sub>50,3</sub>
	PP	PA	PP + CaCO <sub>3</sub>	PEG 1	PEG 2			
PP_01	20	-	-	-	80	280 °C	200 rpm	33 µm
PP_02	27,5	-	-	36,25	36,25	240 °C	250 rpm	45 µm
PP_03	35	-	-	65	-	200 °C	300 rpm	60 µm
PA_01	-	20	-	-	80	280 °C	200 rpm	14 µm
PA_02	-	27,5	-	36,25	36,25	250 °C	250 rpm	27 µm
PA_03	-	35	-	65	-	220 °C	300 rpm	50 µm
PP_add_01	-	-	20	-	80	280 °C	200 rpm	48 µm
PP_add_02	-	-	27,5	36,25	36,25	240 °C	250 rpm	63 µm
PP_add_03	-	-	35	65	-	200 °C	300 rpm	18 µm

Am Beispiel von PA sind in Abbildung 18 zwei der drei Fraktionen mittels REM gezeigt. Die mittels Laserbeugung bestimmten volumengewichteten Verteilungen sind für das Beispiel PA in dargestellt. Die mittlere Partikelgröße für jede hergestellte und charakterisierte Partikelfraktion ist in Tabelle 6 zusammengefasst.



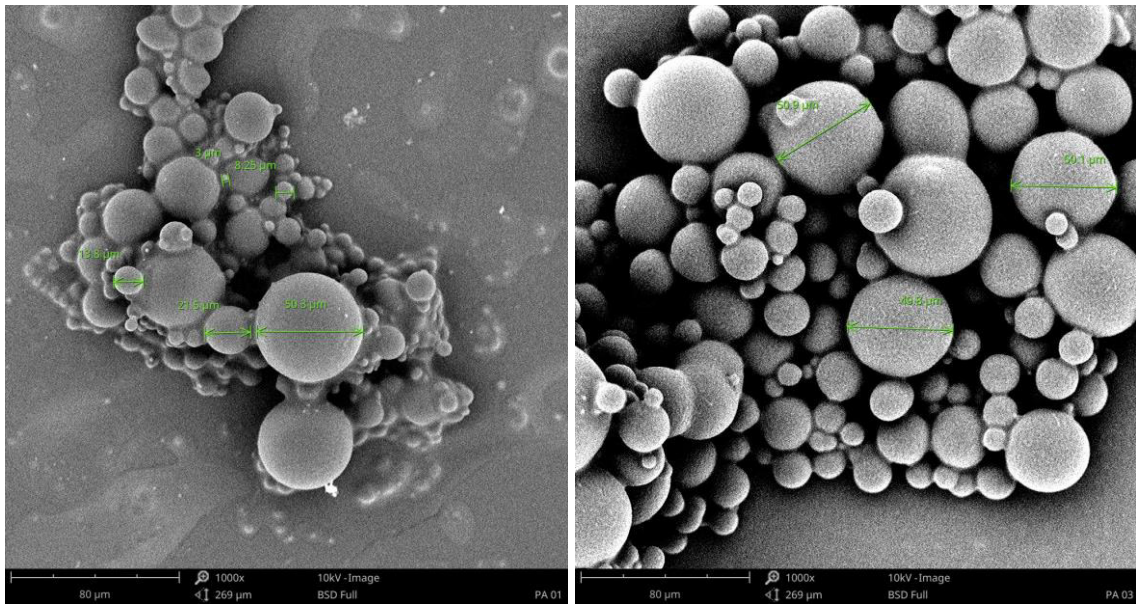


Abbildung 18: REM-Aufnahmen von PA\_01 (links) und PA\_03 (rechts) nach der Schmelzdispersion und Aufbereitung in Wasser (der Maßstabsbalken entspricht in beiden Aufnahmen 10 µm).

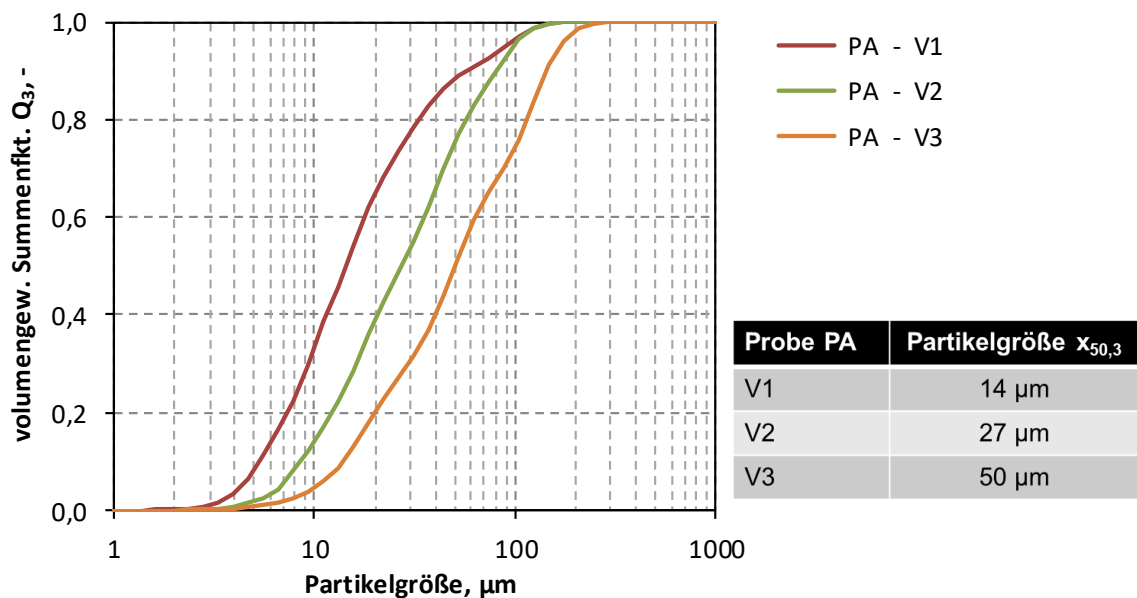


Abbildung 19: Volumengewichtete Größenverteilung der PA-Partikel (Laserbeugung).

Nach dem Extruder liegen die Kunststoffe in der PEG-Matrix als feste Flakes vor und müssen wieder vom PEG getrennt werden. Hierfür waren drei Bearbeitungsschritte notwendig:

1. Lösen der Flakes in destilliertem Wasser
2. Aufreinigung der Phasen durch mehrmaliges Abtrennen des Feststoffes von der Flüssig-phase und erneutem Zugeben von destilliertem Wasser (Abtrennen des PEG)
3. Weitere Fraktionierung durch zusätzliche physikalische Separationsschritte, wie Siebung und Aufrahmung

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung mit dem PEG zeigte sich, dass die Produkte mit dem niedrigmolekularen PEG 1 besser im Wasser löslich waren als die mit PEG 2. Die Produkte PP\_01, PA\_01 und PP\_add\_01 waren nur in geringer Menge löslich. Abbildung 20 zeigt im Vergleich die PP-Partikel mit (rechts) und ohne (links) CaCO<sub>3</sub> als Füllstoff. Im Gegensatz zur Sprühtrocknung sind die Füllstoffpartikel in der Kunststoffmatrix homogen verteilt und sind sowohl im als auch auf dem Partikel vorhanden. Aufgrund der deutlich größeren Partikel sind mehrere CaCO<sub>3</sub>-Partikel in einem Partikel integriert.

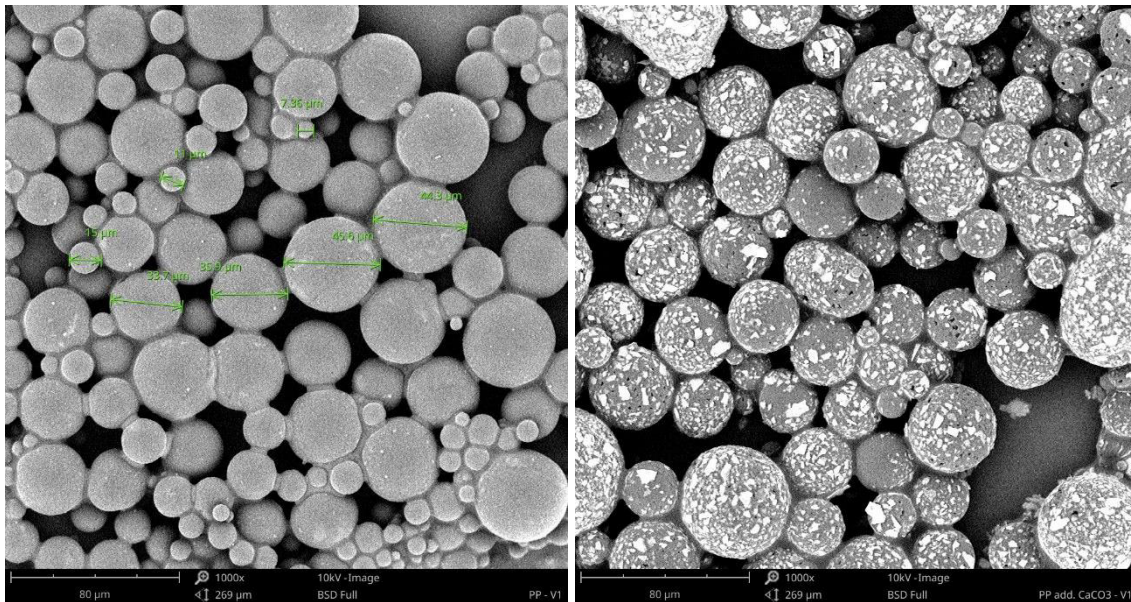


Abbildung 20: REM-Aufnahmen von PP\_01 (links) und PP\_add\_01 (rechts) nach der Schmelzdispersion und Aufbereitung in Wasser (der Maßstabsbalken entspricht in beiden Aufnahmen 80 µm).

Die Untersuchungen mit weiteren Kunststoffen zeigten für die bei PP und PA geeigneten PEG-Kombination keine ausreichende Stabilität im Prozess. Für weiterführende Untersuchungen muss ein umfangreiches Screening mit unterschiedlichen PEG-Varianten durchgeführt werden. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen des Projektes nicht weiterverfolgt werden.

### 5.1.2.3 Mechanische Herstellung und Charakterisierung von MP

Die Kunststoffe PP, PE, PS und PA konnten erfolgreich zerkleinert werden. Dabei entstehen Bruchstücke in einem Größenbereich von wenigen Mikrometern bis 1.000 µm. Aus diesem Grund war eine Nachbehandlung der Vermahlungsprodukte mit Sieben unterschiedlicher Maschenweite notwendig. Vor allem bei Kunststoffen mit niedrigem Schmelzpunkt wie PP ist die lokale sehr hohe Wärmeentwicklung eine große Herausforderung während der Vermahlung, welche zu einem Verschmelzen der Partikel/Bruchstücke mit dem Geräteteilen führt. Um dies teilweise zu unterbinden, wurde die Mühle als auch der Ausgangsstoff mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Weitere Verfahren wie das Erzeugen von MP mittels Schleifen und Sägen von Kunststoffbauteilen wurde erprobt. In all diesen Fällen war die lokale hohe Wärmeentwicklung und die damit verbundene Schmelzwirkung eine große Herausforderung.

## 5.2 Messgeräteentwicklung und Erprobung

### 5.2.1 Simulation u. Modellierung der Sensorpositionen für die Streulichtanalyse

#### 5.2.1.1 Radiale Rotation der Sensoren

Zunächst wurde die Anordnung der Faserdetektoren in einer Ebene um die Küvette untersucht. Wie bereits in Abbildung 8 ersichtlich, kann das insbesondere bei Streuwinkeln nahe der Kante der Küvette zu unerwünschten Effekten führen. Abbildung 21 zeigt die relative Intensität der neun simulierten Partikelpositionen die ein Faserdetektor im Winkel von  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $135^\circ$  zur Einstrahlrichtung sowie 5 mm Entfernung zum Mikrokanal detektieren würde. Neben den deutlich zu erkennenden Intensitätsunterschieden, welche durch die unterschiedlichen Positionen im Mikrokanal verursacht werden, findet für manche Positionen sogar eine Abschattung bzw. Ablenkung des Signals statt. Damit ist eine radiale Anordnung eher unvorteilhaft zur Größenbestimmung anhand des Streusignals.

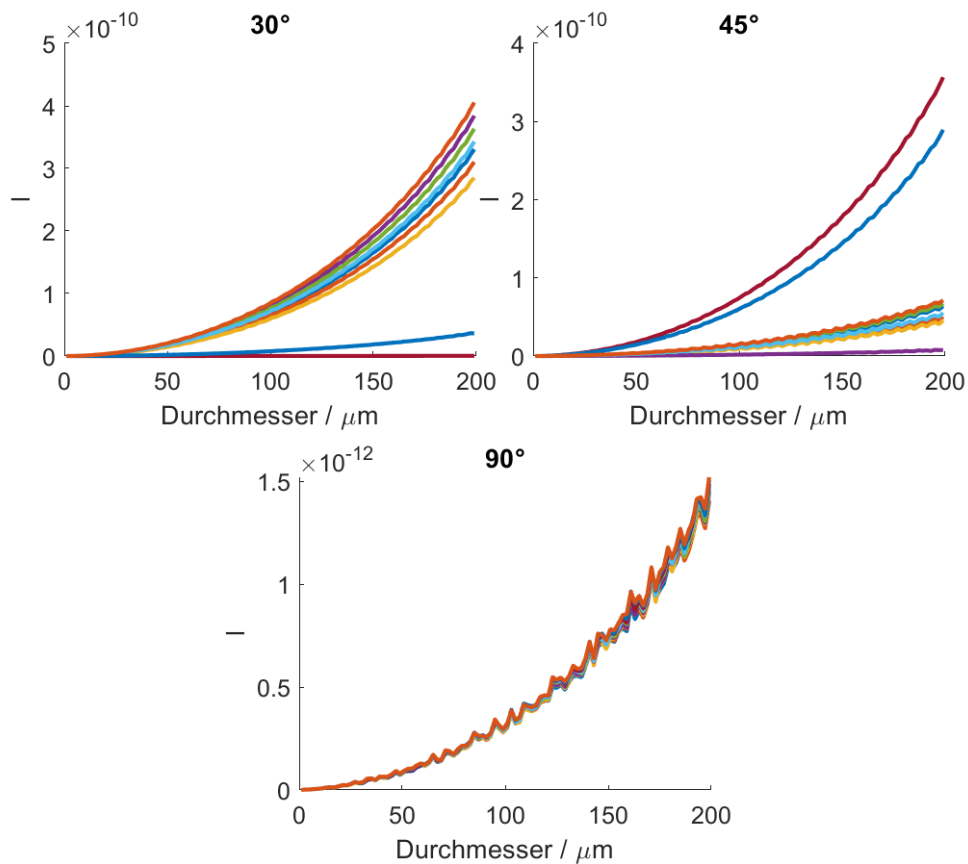


Abbildung 21: Simulation des Streulichtes an einem Faserdetektor, welcher 5 mm vom Zentrum der Küvette entfernt liegt und das Licht unter einem Winkel von  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $135^\circ$  zur Einstrahlrichtung detektiert.

Die Abschattung bei  $90^\circ$  ist hierbei am geringsten, jedoch sind die starken Mie-Oszillationen hinderlich bei einer präzisen Größenermittlung der Partikel.

### 5.2.1.2 Rotation längs der Küvette

Um die Abschattung des Signals an den Kanten der Küvette zu verringern, wurden in einem nächsten Schritt die Sensoren entlang der Kanalrichtung positioniert. Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse für Detektoren, welche das Licht unter  $45^\circ$  bzw.  $135^\circ$  detektieren. Auch hier sind sowohl deutliche Mie-Oszillationen wie auch Abhängigkeiten von der Position innerhalb der Küvette zu erkennen. Es fällt jedoch auf, dass jeweils drei der neun Positionen ein beinahe identisches Signal liefern.

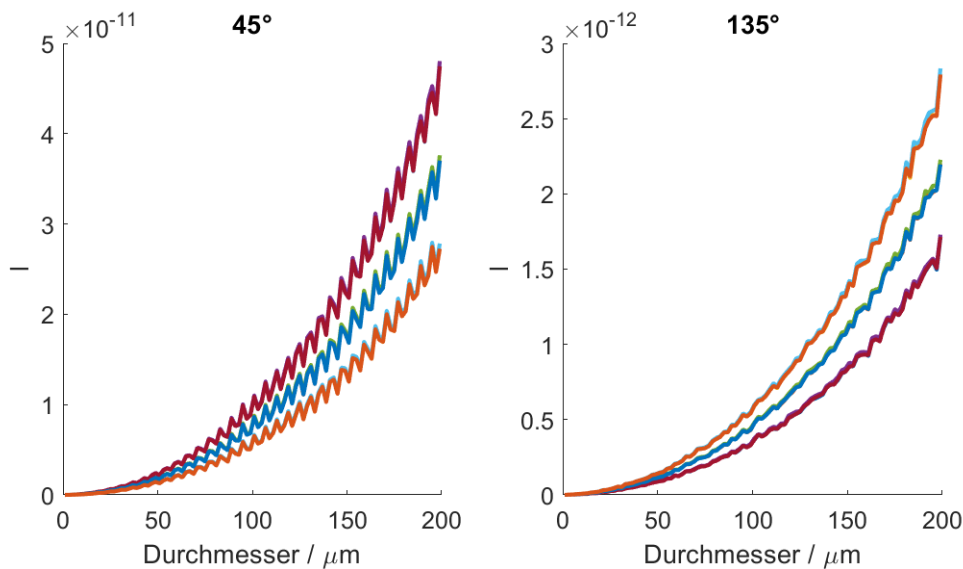


Abbildung 22: Rotation der Detektoren vertikal zur Küvette. Das Signal zeigt zwar sowohl in Vorwärts- ( $45^\circ$ ) also auch in Rückwärtsrichtung ( $135^\circ$ ) noch eine starke Positionsabhängigkeit, jedoch findet keine Abschattung statt und jeweils drei der neun Positionen liefern ein beinahe identisches Signal.

### 5.2.1.3 Rotation längs der Küvette unter Berücksichtigung der Brechung an den Grenzflächen

Die in Abbildung 8c) dargestellten Lichtpfade verdeutlichen den enormen Effekt, den die Brechungen an den Grenzflächen auf die Ausbreitung des Lichts haben. Licht, das ursprünglich unter einem Winkel von  $45^\circ$  gestreut wird, wird zunächst an der Wasser/Glas Grenzfläche zum Lot hin gebrochen auf ca.  $40^\circ$  und an der Glas/Luft Grenzfläche dann vom Lot weggelenkt auf ca.  $70^\circ$ . Das bedeutet, dass ein auf  $45^\circ$  positionierter Sensor, welcher auch unter exakt diesem Winkel die Küvette betrachtet das Licht welches ursprünglich unter einem anderen Winkel gestreut wurde detektieren wird. Eine Berücksichtigung dieser Brechungen und demensprechende Positionierung und Ausrichtung der Detektoren ermöglicht jedoch eine fast positionsunabhängige Detektion des Streulichtes. In Abbildung 23 sind für 3 verschiedene Streuwinkel die detektierten Intensitäten von Partikeln zwischen 0 und 199  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Es zeigt sich, dass eine Berücksichtigung der Brechungseffekte es ermöglicht Messungen der Streuintensitäten durchzuführen, welche nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Position des Partikels innerhalb der Küvette aufweisen.

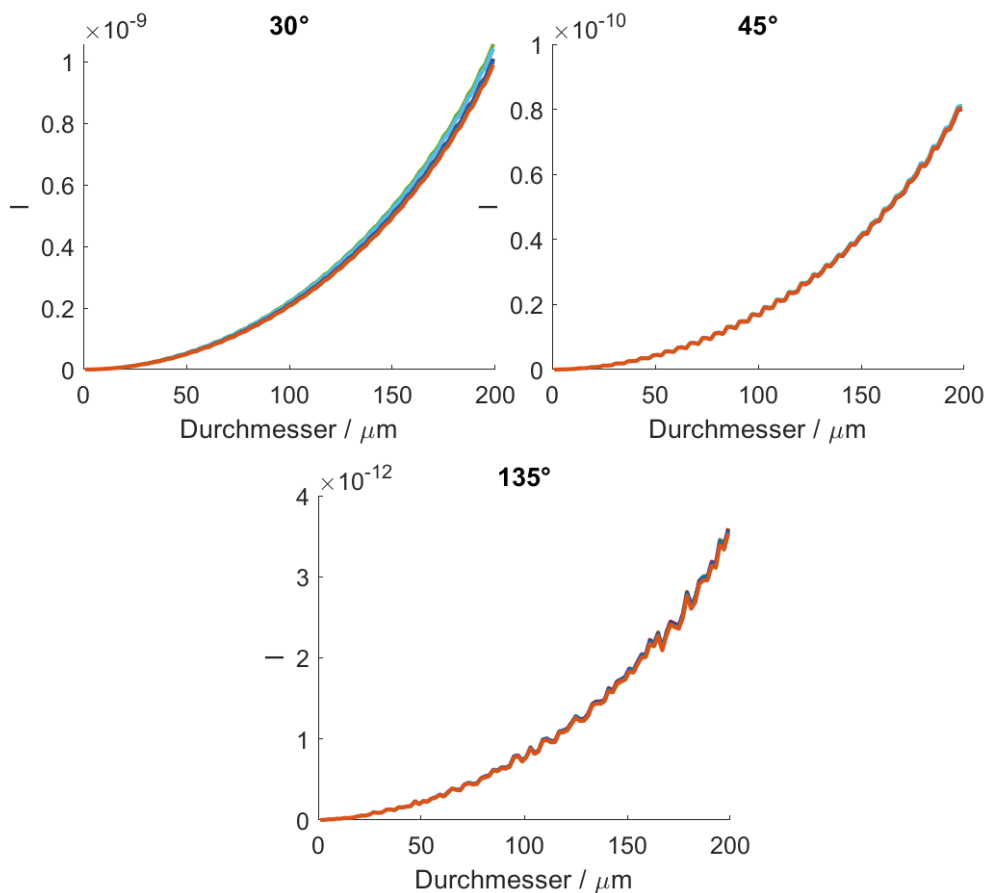


Abbildung 23: Korrigiert man die Sensorposition und -ausrichtung bei der Rotation vertikal zur Küvette um die Brechungseffekte an den Grenzflächen erhält man beinahe identische Signale für alle Positionen.

Während das Licht, welches in Rückrichtung gestreut wird (135°) noch deutliche Mie-Oszillationen aufweist, sind diese in Vorwärtsrichtung kaum noch zu sehen. Aus diesem Grund wurde entschieden den Sensor in Vorwärtsrichtung zu positionieren. Das unter 30° gestreute Licht zeigt für die größeren Partikeldurchmesser noch eine leichte Abhängigkeit von der Position, welche aber im Experiment mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auftreten würde, da die größeren Partikel die simulierten Positionen nahe des Kanalrandes nicht mehr einnehmen können. Nichtsdestotrotz wurde entschieden für die weiteren Untersuchungen und den experimentellen Aufbau die Sensorposition für das ursprünglich unter 45° gestreute Licht zu verwenden.

#### 5.2.1.4 Simulation verschiedener Kunststoffe

Neben Position und Größe gibt es noch einen weiteren wichtigen Faktor, welcher die gemessenen Streuintensitäten beeinflusst, nämlich der Brechungsindex des für die Streuung verantwortlichen Teilchens. Der Brechungsindex ist eine materialspezifische Eigenschaft und hat neben der Größe des Partikels den größten Einfluss auf die Intensität des gestreuten Lichts. In den bisher gezeigten Simulationen wurde als Material PS angenommen, die weiteren untersuchten Kunststoffe weisen einen abweichenden Brechungsindex auf. Abbildung 24 zeigt die zu erwarteten Streuintensitäten verschiedener Kunststoffarten

(PS, PE, PMMA, PET und PLA) welche sich aus diesem Grund deutlich voneinander unterscheiden.

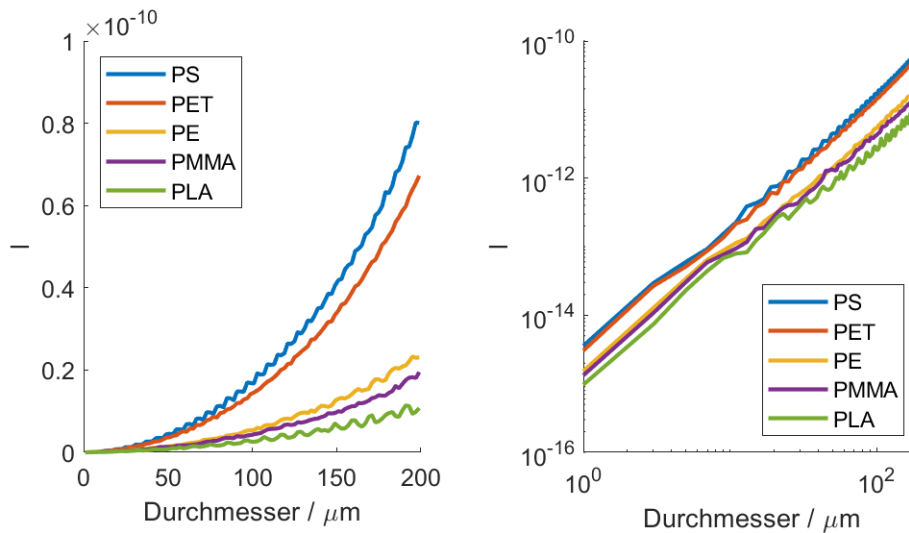


Abbildung 24: Simulation der Streuintensität für 5 verschiedene Plastikarten für ursprünglich unter 45° gestreutes Licht. Abhängig vom Brechungsindex unterscheiden sich die Signalstärken bei gleicher Größe enorm.

Bei der für die Simulationen verwendeten Wellenlänge von 532 nm besitzt Polystyrol einen Brechungsindex von 1,5983, PLA hat hingegen nur einen Wert von 1,4720 was sich sehr deutlich in den Intensitäten niederschlägt. Die Signalhöhe eines PLA-Teilchens mit 50 µm entspricht dabei ca. der eines PS-Partikels mit 10 µm. Es zeigt sich, dass für eine exakte Größenbestimmung das Wissen um das Material und damit des Brechungsindexes unumgänglich ist.

Die doppel-logarithmische Darstellung im rechten Teil des Bildes zeigt zusätzlich noch, dass die Intensitäten, trotz unterschiedlicher absoluter Höhe, einen ähnlichen Verlauf haben. Dadurch ist nach einer Glättung der Simulationen eine materialspezifische Anpassung möglich.

### 5.2.2 Streulichtanalyse zur Detektion der Partikelgröße

Zur generellen Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Versuchsmusters wurde dieses zunächst mit monodispersen Forschungspartikeln betrieben. Ziel war es, die in den Monte-Carl-Simulationen erzielten Ergebnisse zu bestätigen. Dazu wurden Partikel verschiedener Größe mit dem VM vermessen wobei eine der Messungen als Kalibriermessung verwendet wurde. D.h. die simulierte Kurve wurde so skaliert, dass sie an der entsprechenden Partikelgröße auf dem Messwert liegt, womit die anderen Messwerte mit der Simulation vergleichbar wurden. Als Kalibriergröße wurden PS-Partikel mit 50,7 µm verwendet, vermessen wurden Partikel der Größen 4,21 µm, 19,3 µm, 26,15 µm und 101 µm. Abbildung 25 zeigt die simulierte Kurve sowie die Messungen mit der Standardabweichung der Messwerte als Fehlerbalken. Um eine eindeutige Größenzuordnung der gemessenen Werte vorzunehmen und um eine Eindeutigkeit zu gewährleisten, muss die simulierte Kurve geglättet werden. Hierfür wurde erneut ein Savitzky-Golay-Filter verwendet. Abbildung 25 zeigt deutlich, dass die durchgeführten Simulationen reproduziert werden

konnten und somit eine korrekte Größenbestimmung der Partikel erreicht werden konnte. Allerdings führt die Glättung der simulierten Kurve, die für eine eindeutige Zuordnung der Signale notwendig ist, zu ersten Fehlern. Außerdem scheint auf den ersten Blick die Genauigkeit mit zunehmender Partikelgröße zu sinken. Ein Blick auf die doppellogarithmische Darstellung und auch auf die ermittelten Partikelgrößen, die in Abbildung 26 dargestellt sind, zeigt jedoch, dass der relative Fehler in der gleichen Größenordnung bleibt und eine einigermaßen genaue Größenbestimmung über den beobachteten Bereich möglich ist.

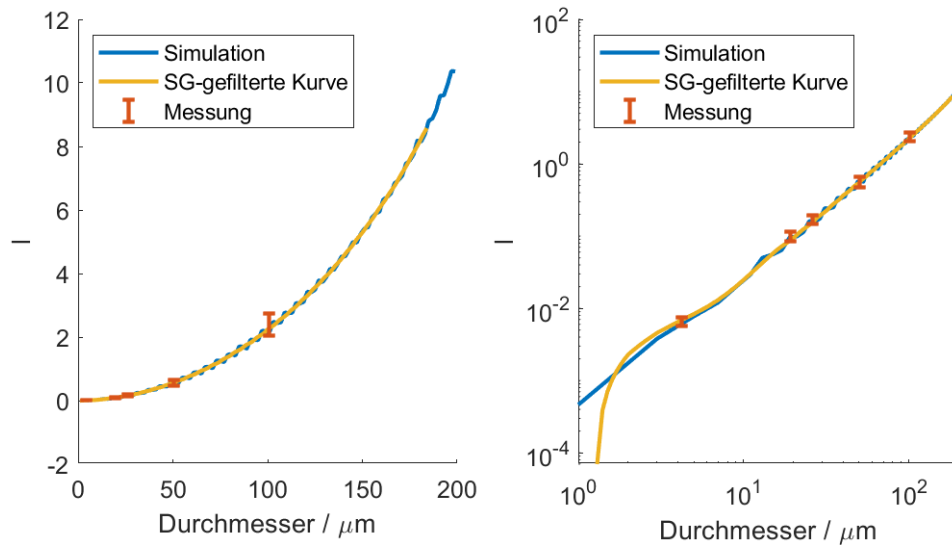


Abbildung 25: Die simulierte Kurve mit den Messwerten in linearer und doppel-logarithmischer Darstellung. Zur finalen Größenbestimmung muss die Kurve geglättet werden was mittels eines Savitzky-Golay Filters geschah.

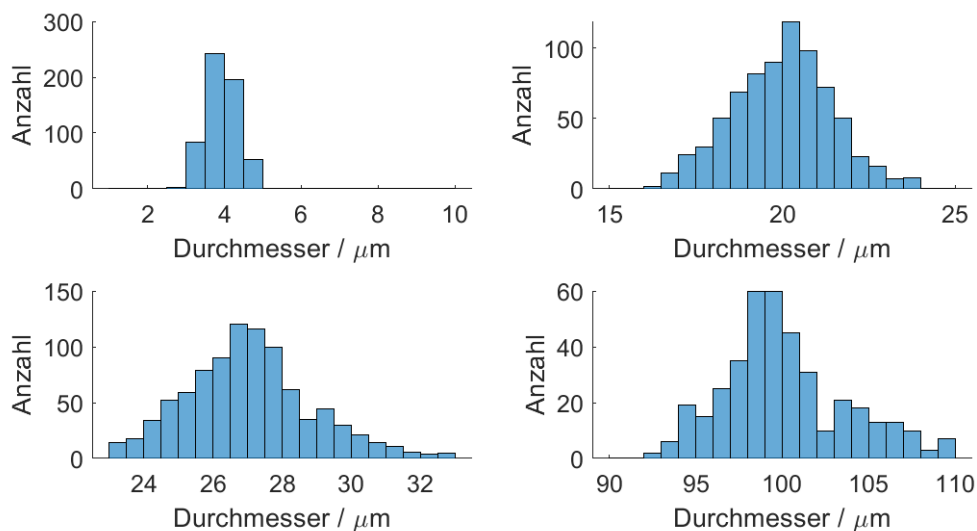


Abbildung 26: Ermittelte Größen von verschiedenen PS-Kügelchen. Die Messwerte weichen weit weniger als die im Antrag formulierten 30 % von der realen Größe ab.

Messungen an anderen Materialien als dem Kalibriermaterial führen zunächst zu falsch bestimmten Größen. Durch den Brechungsindexunterschied wird bei gleicher Partikel-

größe unterschiedlich viel Licht gestreut. Messungen an 101  $\mu\text{m}$  großen PMMA-Kügelchen wird durch die PS-Kalibrierung zunächst eine falsche Größe (ca. 57  $\mu\text{m}$ ) zugeordnet. Die Materialbestimmung mittels Raman-Spektroskopie erlaubt jedoch wieder die korrekte Kalibrierkurve zu verwenden womit die bestimmte Größe wieder nah am realen Wert ist was in Abbildung 27 dargestellt ist.

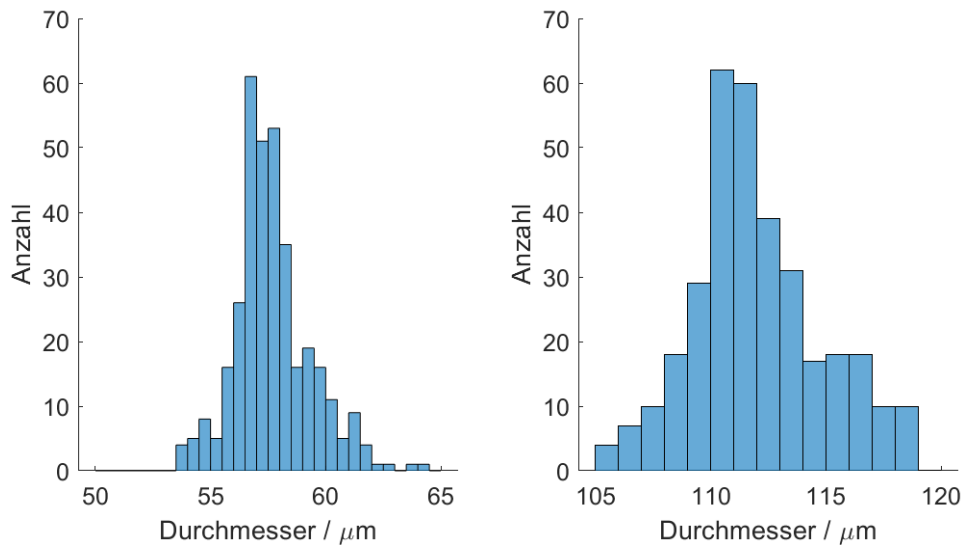


Abbildung 27: Ermittelte Größen für PMMA-Kügelchen mit 101  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Das erste Histogramm zeigt die ermittelten Größen, welche ohne Berücksichtigung der MC-Simulationen mit der PS-Kalibrierung erhalten wurden. Korrigiert man diese Werte mit der materialspezifischen Simulation erhält man wiederum Werte, welche sehr nah am realen Wert liegen.

### 5.2.3 Raman-Spektroskopie zur Detektion der Kunststoffart

Um den Einfluss verschiedener Umweltfaktoren auf die Raman-Spektren zu ermitteln und um generell bewerten zu können, ob eine Unterscheidung der Kunststoffe über die Raman-Spektren möglich ist, wurden in der Projektlaufzeit verschiedene Untersuchungen durchgeführt. In einem ersten Schritt wurden stationäre Untersuchungen an einem Ramanmikroskop durchgeführt. Daraufhin wurden Raman-Spektren am Versuchsaufbau im Durchfluss gewonnen. Es wird im weiteren Verlauf eine Option aufgezeigt und untersucht, wie eine höhere Sensitivität erzielt werden kann, um auch kleinere Partikel messen zu können. Der Strahlengang wird dafür umgestaltet, die 100 % Detektion wird dabei aufgegeben.

#### 5.2.3.1 Stationäre Ermittlung der Raman-Banden an Luft

Zunächst wurden in dieser Untersuchung kryovermahlene PE-HD, PP und PS untersucht sowie sprühgetrocknetes PS. Die Abbildung 28 bis Abbildung 31 zeigen die erhaltenen Raman-Spektren der 3 Materialien bei einer Messung an Luft. Die Kunststoffe wurden mit 532 nm angeregt, die Anregungswellenlänge des Raman-Mikroskops stimmt damit mit der Anregungswellenlänge des Versuchsaufbaus überein. Es fällt direkt ins Auge, dass bei allen Plastiksarten charakteristische Banden zwischen 750  $\text{rel. cm}^{-1}$  und 1500  $\text{rel. cm}^{-1}$  und zwischen 2800  $\text{rel. cm}^{-1}$  und 3200  $\text{rel. cm}^{-1}$ , dem Bereich der C-H-Steckschwingung, gefunden werden können.



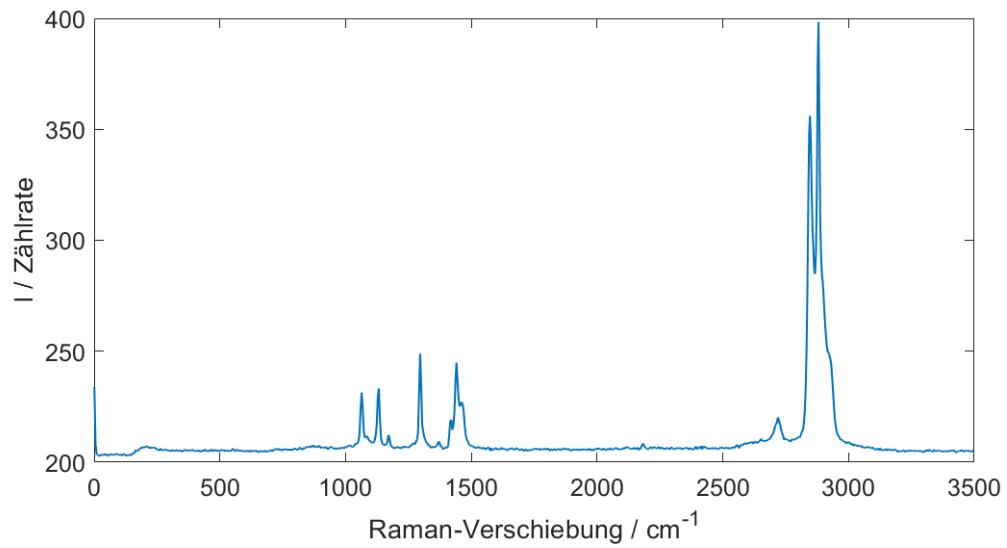


Abbildung 28: Raman-Spektrum von PE-HD. Die charakteristischen C-H-Streckschwingungen bei 2850 rel. cm<sup>-1</sup> und 2884 rel. cm<sup>-1</sup> sind klar zu erkennen.

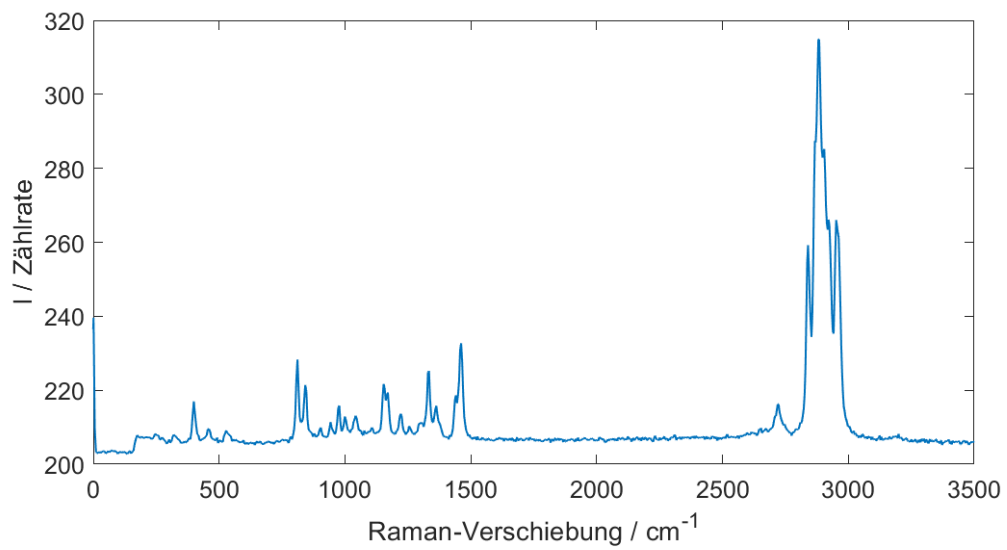


Abbildung 29: Raman-Spektrum von PP. Die charakteristischen C-H-Streckschwingungen bei 2842 rel. cm<sup>-1</sup>, 2886 rel. cm<sup>-1</sup> und 2961 rel. cm<sup>-1</sup> sind klar zu erkennen.

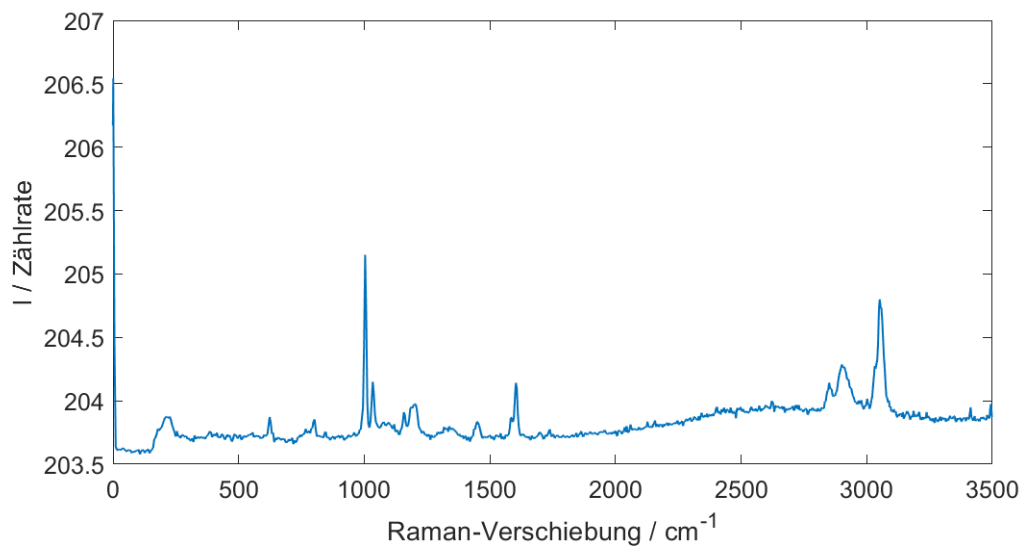


Abbildung 30: Raman-Spektrum von sprühgetrocknetem PS. Die charakteristischen C-H-Streckschwingungen bei 2855 rel.  $\text{cm}^{-1}$ , 2907 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 3058 rel.  $\text{cm}^{-1}$  sind klar zu erkennen.

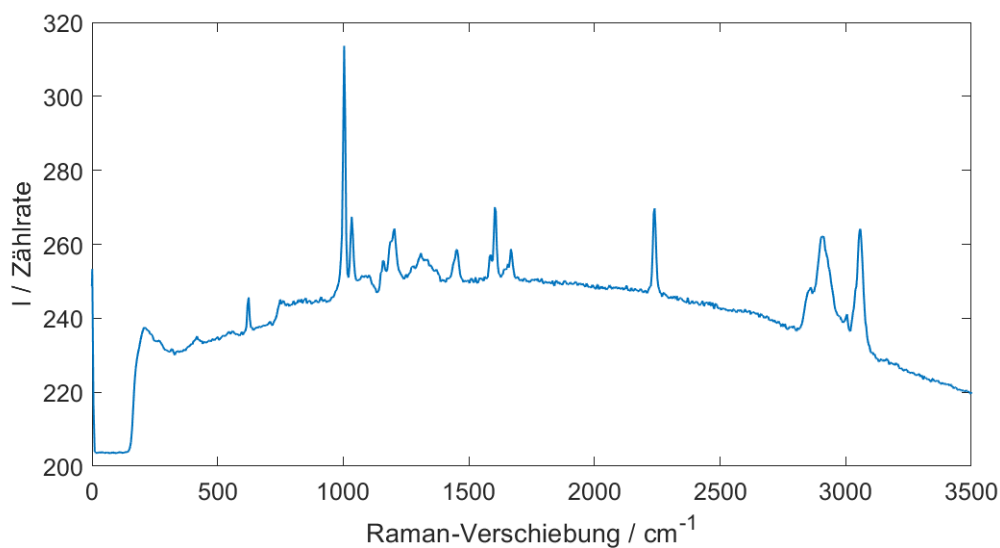


Abbildung 31: Raman-Spektrum von kryovermahlenem PS. Die charakteristischen C-H-Streckschwingungen bei 2855  $\text{cm}^{-1}$ , 2907  $\text{cm}^{-1}$  und 3058  $\text{cm}^{-1}$  sind klar zu erkennen. Neben den zu erwartenden Raman-Banden sind bei 1665 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 2237 rel.  $\text{cm}^{-1}$  Banden unklarer Herkunft zu erkennen.

Die Untersuchung der Raman-Spektren an ruhenden Mikroplastiken an Luft liefert zunächst die wichtige Erkenntnis, dass für eine klare Unterscheidung der verhältnismäßig kleine Bereich der C-H-Streckschwingung zwischen 2800 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 3200 rel.  $\text{cm}^{-1}$  vollkommen ausreicht. Da die C-H-Streckschwingung ein Phänomen ist, welches durch die molekulare Struktur begründet ist, sollten weder Alterung noch die Zugabe von Additiven hier eine Änderung bewirken, weswegen für eine Unterscheidung der Plastikarten dieser Bereich herangezogen werden soll.

Die Messungen zeigen außerdem, dass unterschiedliche Herstellungsmethoden (Kryovermahlung/Sprüh Trocknung) zwar evtl. einen Einfluss auf die Fluoreszenz über das gesamte

Spektrum haben, die charakteristischen C-H-Streckschwingungen jedoch nicht beeinflusst werden.

### 5.2.3.2 Raman-Messungen in Wasser mit Tensiden

Bei mikrofluidischen Experimenten, im speziellen bei solchen mit Mikroplastiken, besteht eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit, dass es zu Agglomeration der Partikel bzw. zum Anhaften an Schlauch und Kanal kommt. Um diese unerwünschten Effekte zu vermeiden, werden grenzflächenaktive Stoffe wie etwa Tenside eingesetzt. Diese Tenside besitzen ebenso wie die zu untersuchenden Kunststoffe Raman-Banden im Bereich der C-H-Streckschwingung. Es wurde aus diesem Grund untersucht, inwiefern deren Einsatz die Messergebnisse verfälscht.

Zur Durchführung dieser Messungen und auch im ganzen späteren Projektverlauf wurde das Tensid Natriumlaurylsulfat (SDS, engl. sodium dodecyl sulfate) verwendet. Abbildung 32 zeigt sowohl das Raman-Spektrum einer Probe eingetrocknetem SDS sowie die Messung an einer ca. 0,5 % SDS-Lösung.

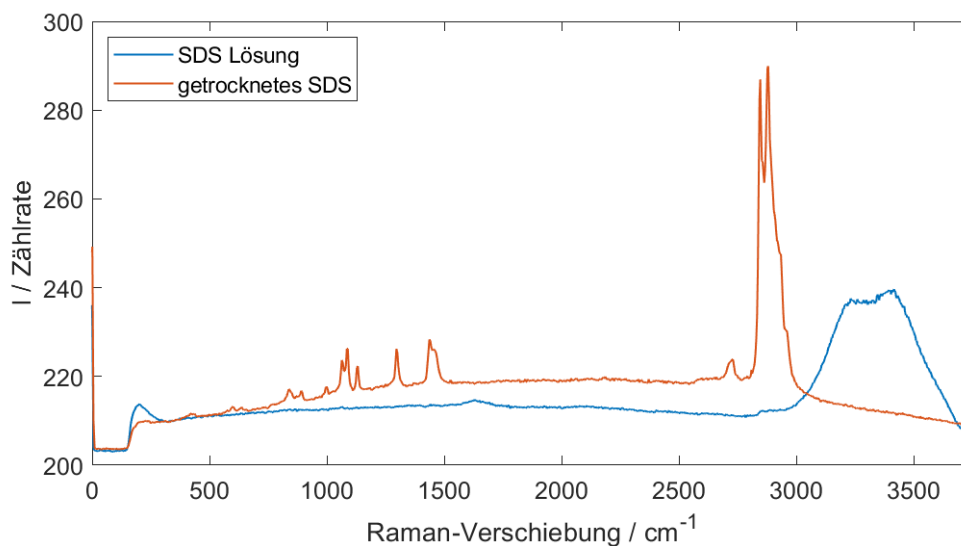


Abbildung 32: Raman-Spektren von SDS-Lösung sowie getrocknetem SDS. Sowohl SDS als auch Wasser haben starke Raman-Banden in dem relevanten Bereich zwischen 2800 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 3200 rel.  $\text{cm}^{-1}$ .

Sowohl SDS wie auch das Wasser an sich besitzen starke Raman-Banden im relevanten Messbereich. Während das Raman-Signals des Wassers leicht durch eine Hintergrundkorrektur abgezogen werden kann ist das Signal des SDS ein kritischer Faktor. Als grenzflächenaktive Substanz kann sich das Tensid an der Oberfläche der Plastikpartikel ablagern und damit deren Raman-Signal verfälschen. Obwohl das Raman-Signals des SDS in der 0,5 % Lösung in Abbildung 33 kaum zu erkennen ist reicht bereits diese Konzentration aus, um die Raman-Messungen an den Plastiken zu stören wie in Abbildung 33 zu sehen ist. Da der Einsatz von Tensiden zumindest in den anfänglichen Stadien des Projekts unumgänglich war, um Agglomerate sicher auszuschließen, wurde mit geringerer Konzentration weitere Versuche durchgeführt. Durch eine Reduzierung der SDS-Konzentration auf 0,1 % konnten Raman-Messungen durchgeführt werden deren Ergebnisse,

denen an Luft entsprachen. Dies konnte auch mit den anderen Plastiken bestätigt werden, so in Abbildung 34 zu sehen.

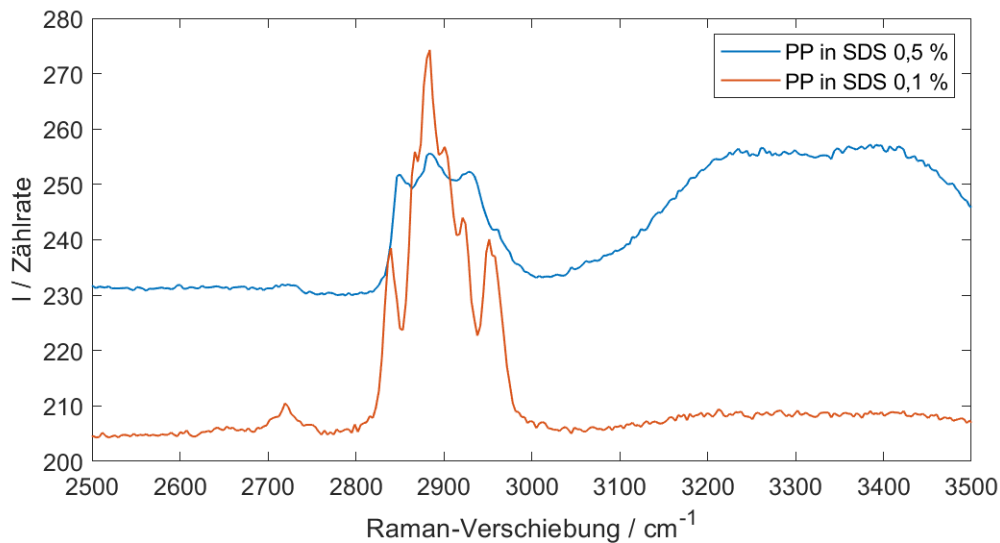


Abbildung 33: Raman-Messung an PP Teilchen in Lösungen mit unterschiedlicher SDS-Konzentration. Die breite Bande ab ca. 3000  $\text{rel. cm}^{-1}$  ist das Raman-Signals des Wassers.

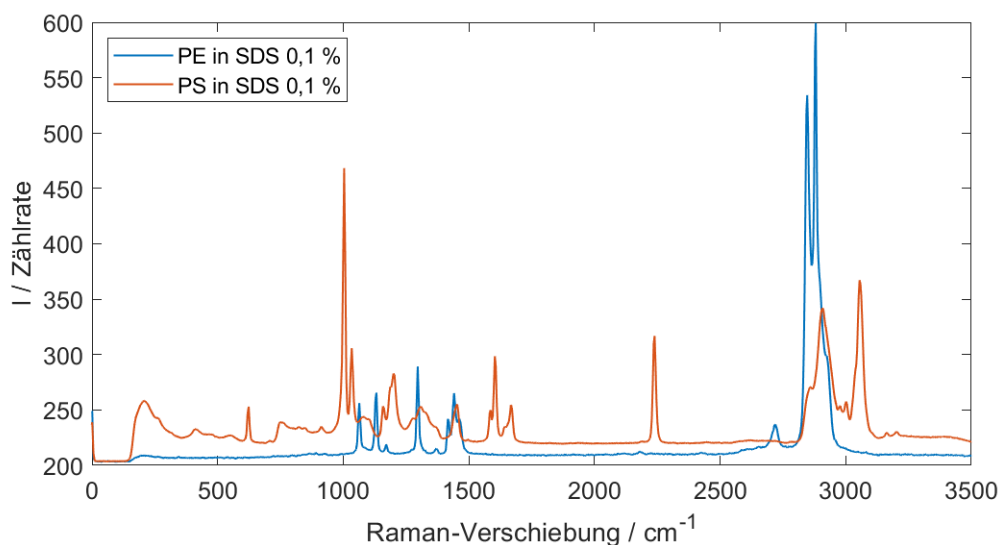


Abbildung 34: Raman-Messung an PE- und PS-Teilchen in einer 0,1 % SDS-Lösung. Die Raman-Spektren entsprechen denen, welche an Luft bestimmt wurden.

### 5.2.3.3 Einfluss von Additiven

Real verwendete Plastiken enthalten in der Regel Additive. Dies können neben Farbstoffen bspw. Weichmacher, UV-Schutz oder brandhemmende Substanzen sein. Je nach Menge oder Beschaffenheit der Additive besteht das Risiko, dass diese die Raman-Messungen verfälschen und somit die Materialbestimmung erschweren. Aus diesem Grund wurden Messungen an Kunststoffen mit Additiven durchgeführt, um zu untersuchen, wie stark diese das Raman-Spektrum beeinflussen.

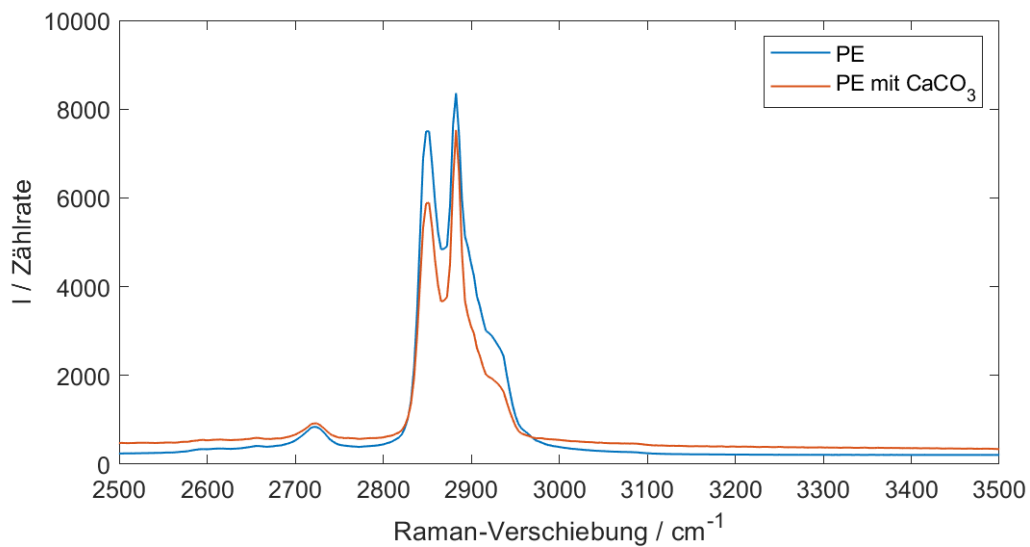


Abbildung 35: Raman-Messung an PP sowie PP mit  $\text{CaCO}_3$ . Das Additiv verursacht eine leichte Änderung im Verhältnis der Maxima zueinander, beeinflusst deren Position jedoch nicht. Damit ist eine sichere Materialbestimmung weiterhin gewährleistet.

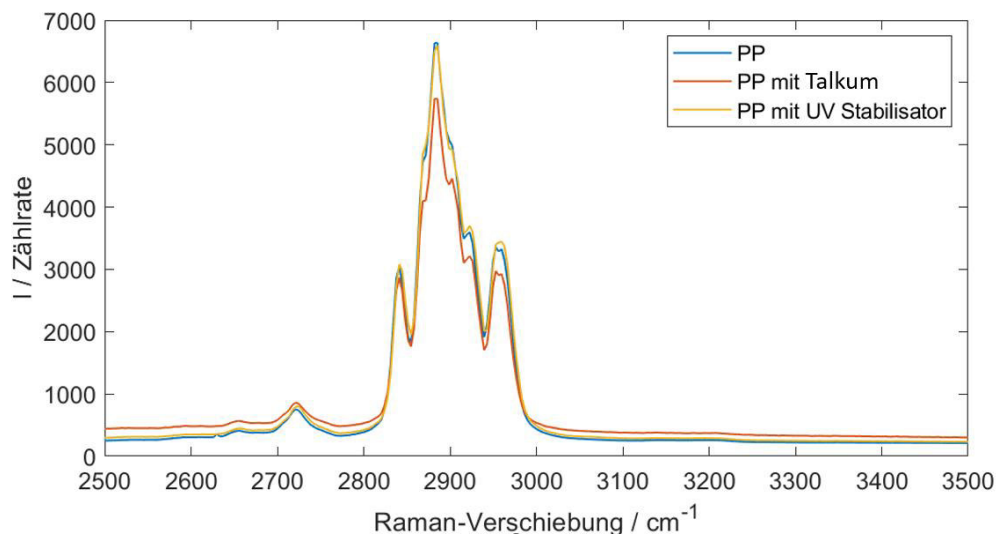


Abbildung 36: Raman-Messung an PP mit verschiedenen Additiven. Während das Talkum eine geringfügige Änderung des Spektrums verursacht, ist die Änderung durch den UV-Stabilisator nicht vorhanden. In beiden Fällen ist keine Erschwerung der Materialbestimmung zu erwarten.

Die Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigen exemplarisch dabei den Einfluss unterschiedlicher Additive auf das Raman-Spektrum im Bereich der C-H-Streckschwingung. Bei der Verwendung von Additiven in realistischen Konzentrationen zeigen sich zwar Änderungen im Raman-Spektrum, deren Einfluss auf die Materialbestimmung sollte jedoch zu vernachlässigen sein, da sich nur das Verhältnis der Signalstärke der einzelnen Raman-Banden zueinander ändert aber nicht deren Position.

### 5.2.3.4 Einfluss des Alters der Proben

Neben den bereits diskutierten möglichen Einflussfaktoren auf das Raman-Spektrum spielt insbesondere das Alter der betrachteten Kunststoffe eine starke Rolle, da bei der Alterung durchaus auch Änderungen auf molekularer Ebene auftreten, wie bspw. Kettenbrüche, die, falls in ausreichend großer Zahl auftretend, das Raman-Spektrum verändern. Um die Änderungen zu untersuchen, wurden Kunststoffplatten für 1000 Stunden bewittert und ihre Raman-Spektren mit nicht-gealterten Platten verglichen. In der Abbildung 37 sind exemplarisch die Raman-Spektren für PET und PLA vor und nach (gealtert) der Bewitterung dargestellt. Es wurden ebenso Messungen an den bisher diskutierten Proben nach einer Bewitterung durchgeführt.

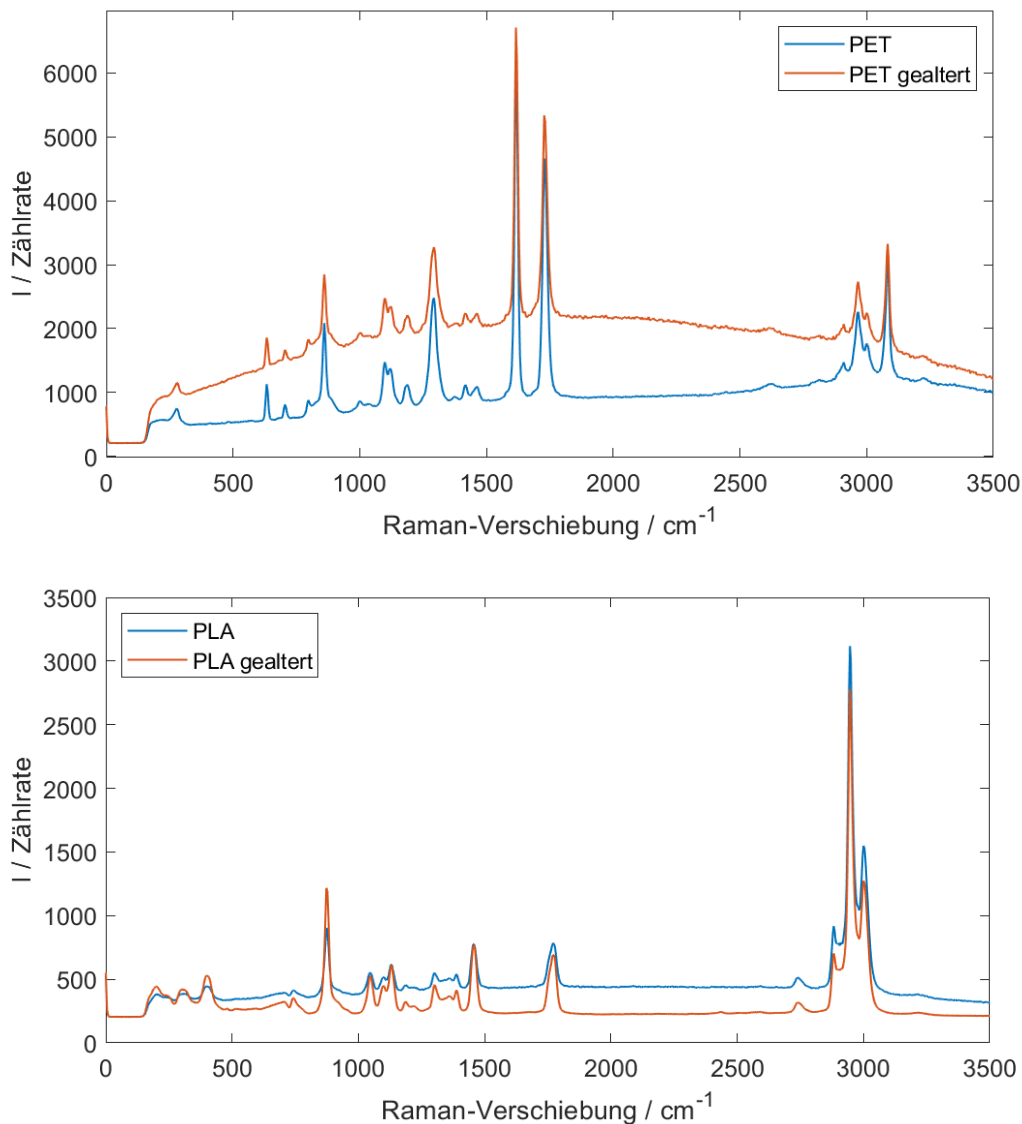


Abbildung 37: Raman-Messung an PET (oben) und PLA (unten) vor und nach der Bewitterung. Die charakteristischen Raman-Banden sind unverändert, jedoch ist eine Änderung des Fluoreszenzuntergrundes sichtbar.

Es zeigt sich, dass eine Bewitterungsdauer von 1000 Stunden kaum Änderungen am Raman-Spektrum verursacht. Während sich der Fluoreszenzuntergrund zwar ändert, sind kaum Einflüsse auf die C-H-Streckschwingungen zu erkennen. Zwar ändert sich deren

absolute Höhe, Position und Verhältnis zueinander bleiben jedoch unverändert. Dies trifft auch auf die im vorherigen Abschnitt diskutierten Proben mit Additiven zu. Das Alter des Kunststoffes dürfte somit keine größeren Probleme bei der Materialbestimmung verursachen.

### 5.2.3.5 Untersuchungen im Durchfluss an der 250 x 250 $\mu\text{m}^2$ Küvette

Für die Messungen am Versuchsaufbau wurden Suspensionen von Mikrokügelchen in destilliertem Wasser verwendet. Es wurden PS und Polymethylmethacrylat- (PMMA) Partikel verwendet, die Größe der Kügelchen reichte von 4,21  $\mu\text{m}$  bis 101  $\mu\text{m}$  im Falle von PS, während bei PMMA nur Kügelchen mit einem Durchmesser von 101  $\mu\text{m}$  untersucht wurden. Bis zu einer Partikelgröße von 26  $\mu\text{m}$  konnten Raman-Spektren aufgenommen werden. Das mikrofluidische System wurde dafür mit einem Fluss von 30 mL/h angetrieben. Das vollständige Raman-Spektrum eines einzelnen PS-Partikels mit einem Durchmesser von 101  $\mu\text{m}$  ist exemplarisch in Abbildung 38 dargestellt. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Kunststoffarten kann bei der Anregung mit 532 nm anhand der Raman-Linien zwischen 2800  $\text{cm}^{-1}$  und 3200  $\text{cm}^{-1}$  getroffen werden. Obwohl sich diese Linien mit dem breiten Wasser-Peak zwischen 3000  $\text{cm}^{-1}$  und 3600  $\text{cm}^{-1}$ , der zur OH-Streckung gehört, überlappen, sind sie deutlich sichtbar.

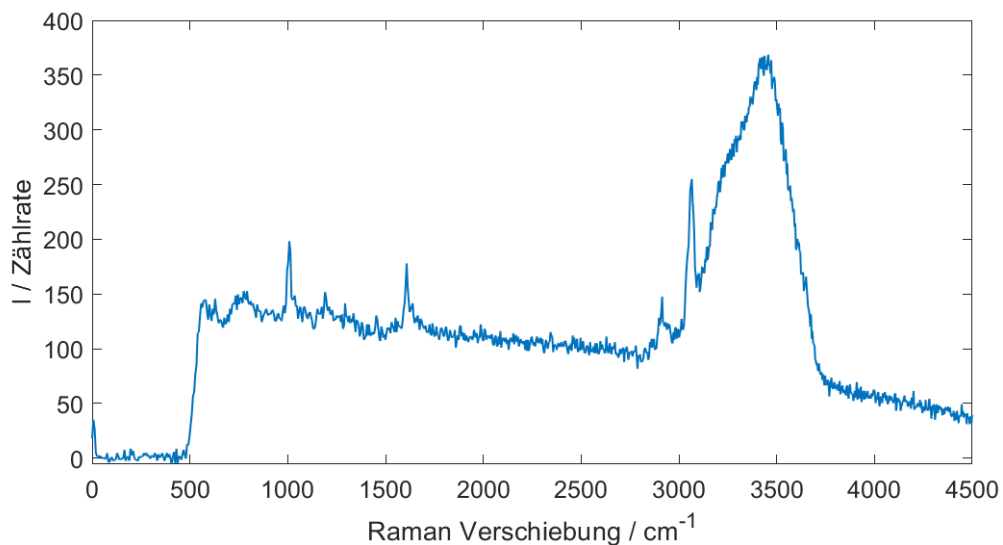


Abbildung 38: Rohdaten einer Raman-Messung, welche das Spektrum einer einzelnen PS-Kugel zeigt. Die relevanten Linien überschneiden sich zwar mit dem breiten Raman-Signal des umgebenden Wassers, sind aber dennoch gut zu erkennen.

Zieht man den Hintergrund ab, der durch die Messung von reinem Wasser ohne Partikel erhalten wurde, und glättet die Daten mit einem Savitzky-Golay-Filter, so verbessert das die Unterscheidbarkeit der Spektren enorm, was in Abbildung 39 gezeigt wird.

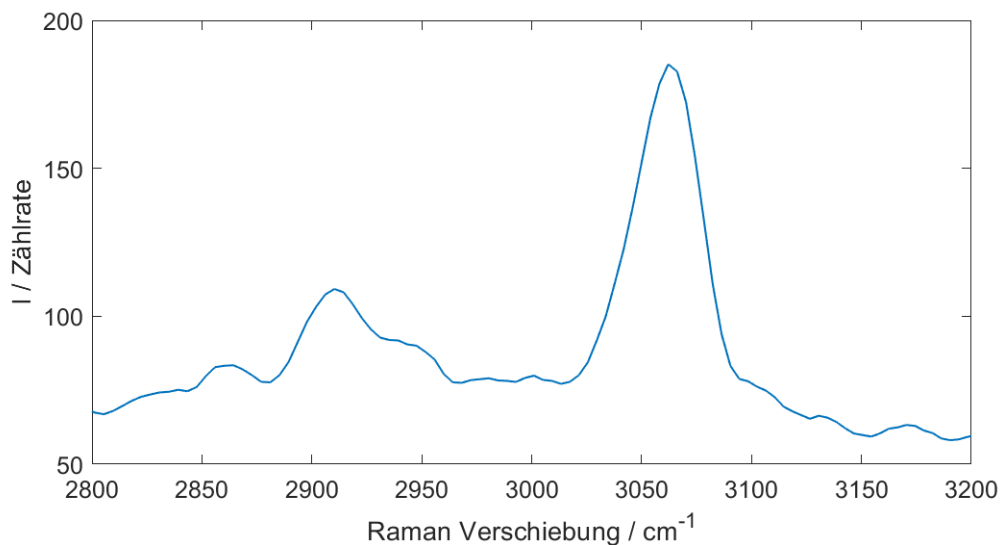


Abbildung 39: Gefiltertes Raman-Signal der PS-Kugel aus Abbildung 38. Deutlich zu erkennen sind die 3 charakteristischen Ramanlinien von Polystyrol.

Die Raman-Linien bei  $2855\text{ cm}^{-1}$ ,  $2907\text{ cm}^{-1}$  und  $3058\text{ cm}^{-1}$  sind deutlich sichtbar und an den Stellen wo sie für PS zu erwarten sind. Mit der beschriebenen Methode ist es möglich, die Raman-Spektren von PS-Kugeln bis zu einem Durchmesser von  $26,15\text{ }\mu\text{m}$  zu messen. Abbildung 40 zeigt die Messung an einer Probe, die sowohl PMMA- als auch PS-Partikel enthält. Bereits in den Rohdaten lassen sich die beiden Materialien unterscheiden.

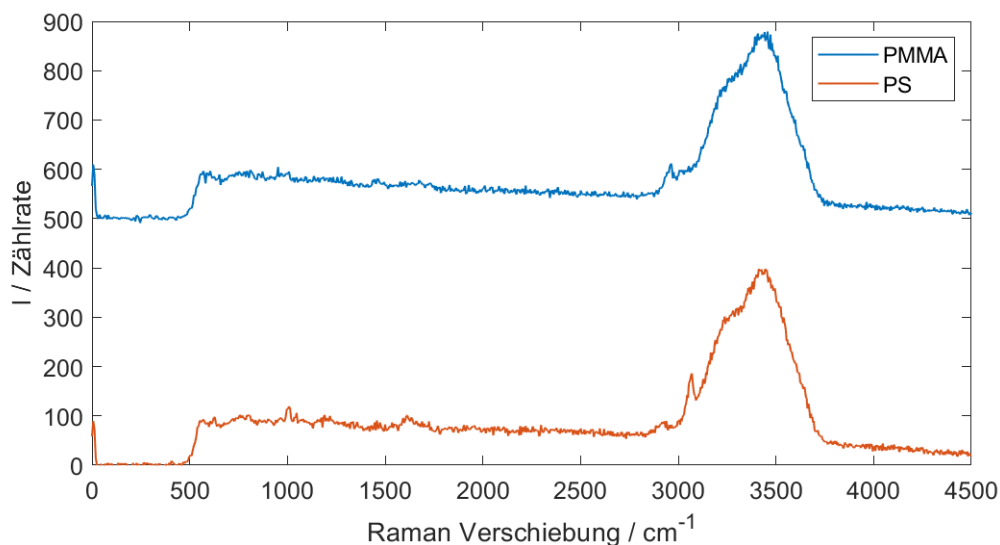


Abbildung 40: Rohdaten einer Messung an einer Probe, welche sowohl PS als auch PMMA enthält. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Spektren übereinander dargestellt. Bereits in den Rohdaten lassen sich die zwei Plastikarten klar voneinander unterscheiden.

Die Glättung der Daten und die Subtraktion des Hintergrunds, wie in Abbildung 41 dargestellt, verdeutlichen die Unterschiede.



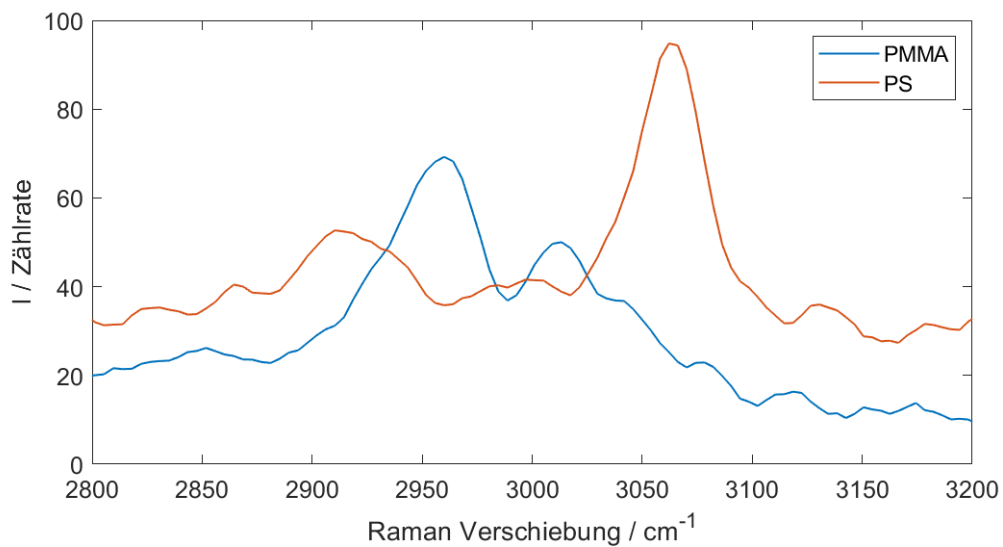


Abbildung 41: Eine zusätzliche Filterung der Daten aus Abbildung 40 verbessert die Unterscheidbarkeit noch einmal enorm.

In der erprobten Konfiguration konnte bei einem Volumenstrom von 30 mL/h bis zu 26  $\mu\text{m}$  große Teilchen vermessen werden. Die ebenso vorhandenen 101  $\mu\text{m}$  großen Teilchen konnten bis 100 mL/h zuverlässig detektiert werden. Um auch kleinere Partikel detektieren zu können, wurde im weiteren Projektverlauf eine größere Durchflussküvette in den Versuchsaufbau implementiert. Ziel dabei war, dass ein größerer Querschnitt die Verwendung höherer Volumenströme bei gleichzeitig längerer Verweildauer im Detektionsvolumen ermöglicht.

#### 5.2.3.6 Untersuchungen im Durchfluss an der 2 x 2 mm<sup>2</sup> Küvette

In der verlängerten Projektlaufzeit wurde eine Durchflussküvette mit einem 2 x 2 mm messenden Kanalquerschnitt in den Versuchsaufbau implementiert. Ziel dabei war, Raman-Messungen bei höheren Volumenströmen zu ermöglichen und/oder kleinere Partikel detektieren zu können. Um dies zu erreichen, musste der Lichtpfad geringfügig angepasst werden, siehe Abbildung 42. Der Laser wurde in die Küvette fokussiert, zudem wurde ein Hohlspiegel implementiert, um auch das in Rückwärtsrichtung emittierte Licht detektieren zu können. Für die Fokussierung wurden verschiedene Brennweiten und damit einhergehend verschiedene Fokussdurchmesser und Bestrahlungsintensitäten erprobt.

Die 100 % Detektion der Partikel wurde dafür aufgegeben. In einem weiterführenden Projekt könnte jedoch über eine Bildauswertung eine statistische Hochrechnung erfolgen. Ebenfalls wurde bei dieser Konfiguration keine Streulichtanalyse mehr durchgeführt. Simulativ wurde jedoch gezeigt, dass diese auch weiterhin möglich wäre.

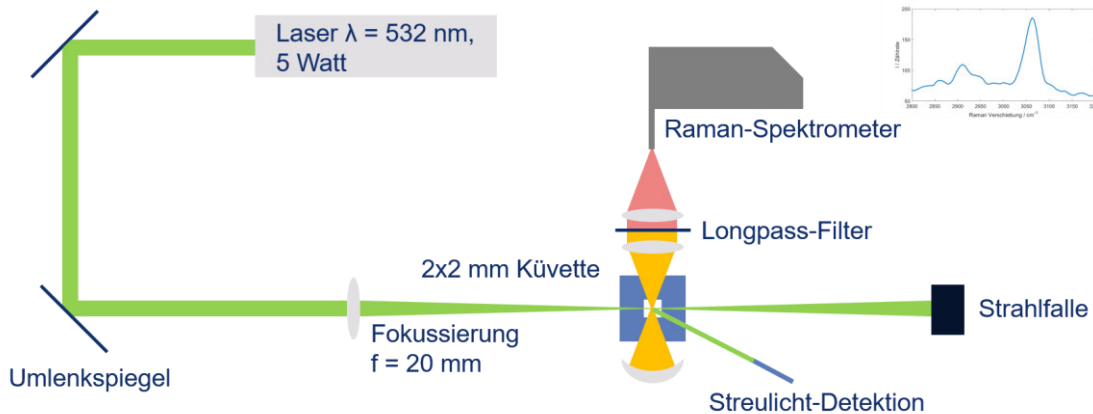


Abbildung 42: Veränderter Lichtpfad bei der erprobten größeren Durchflussküvette.

Es konnte gezeigt werden, dass die Fokussierung des Laserstrahls einen sehr großen Einfluss auf die Sensitivität der Raman-Detektion hat. Generell konnten mit kürzeren Brennweiten, einer höheren numerischen Apertur und einer damit einhergehenden stärkeren Fokussierung höhere SNR-Werte erzielt werden. Das aufgenommene Raman-Spektrum eines  $20\ \mu\text{m}$  großen PS-Teilchens ist exemplarisch in Abbildung 43 dargestellt. Insbesondere im Vergleich zu Abbildung 39 ist das deutlich verbesserte SNR-Verhältnis ersichtlich. Der Durchfluss konnte ebenfalls gesteigert werden. Die Detektionsgrenze bei dieser Konfiguration liegt bei einem Durchfluss von  $60\ \text{mL/h}$ , bei ca.  $10\ \mu\text{m}$  großen Partikeln.

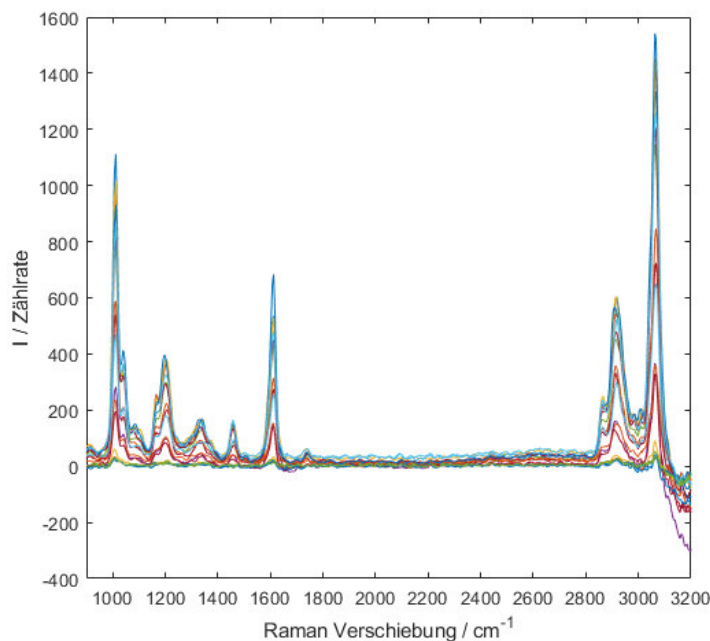


Abbildung 43: Aufgenommene Raman-Spektren von  $20\ \mu\text{m}$  PS-Teilchen im Durchfluss. Der Hintergrund wurde dabei abgezogen.

Es wurde abschließend zudem ein Ansatz entworfen, wie eine 100 % Detektion bei gleichzeitiger Fokussierung des Laserstrahls umgesetzt werden könnte. Hierbei werden die Partikel mittels Ultraschalls in der Küvette fokussiert. Die sich dadurch ergebenden Vorteile sind in Abbildung 44 dargestellt. Das Funktionsprinzip ist insbesondere aus der

biologischen Durchflusszytometrie bekannt. In der Projektlaufzeit konnte dieser Ansatz jedoch leider nicht mehr umgesetzt werden.



Abbildung 44: Vorteile durch die Fokussierung der Partikel mittels Ultraschalls.

### 5.3 Freisetzung von Mikroplastik aus Kunststoffbauteilen

#### 5.3.1 Anforderungsanalyse

Für die definierte Freisetzung von MP wurde eine ausführliche Anforderungsanalyse erstellt. Im Folgenden sind die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst.

Generell sind Kunststoffe in der Umwelt dem Sonnenlicht und oxidativen Bedingungen ausgesetzt, die zu einer Verwitterung der Polymere und damit zu deren Abbau führen. Im Allgemeinen erfolgt die Fragmentierung von Kunststoffen durch die Verwitterung der Polymerketten aufgrund Sonneneinstrahlung, Oxidationsmittel, Hydrolyse und physikalische Scherung (z. B. durch Strömungen, Wellen oder Reibung mit Sand). Die ersten visuellen Auswirkungen des Polymerabbaus sind Farbveränderungen und Rissbildung an der Oberfläche. Die Rissbildung an der Oberfläche macht das Innere des Kunststoffs für den weiteren Abbau zugänglich, was schließlich zur Versprödung und zum Abbau des Materials führt.

Für die Freisetzung von MP-Partikeln aus Kunststoffen sollte sowohl die photooxidative als auch die mechanische Verwitterung betrachtet werden. Aus diesem Grund wurden Kunststoffplatten vor und nach der genormten Bewitterung mechanisch beansprucht und die Anzahl der freigesetzten Partikel bestimmt.

Für die mechanische Verwitterung wurde die Durchführung eines Abriebtests bevorzugt (alternativ erfolgt eine Ermittlung der Gleitreibungszahl, um daraus auf den Verschleiß zu schlussfolgern). Die zu untersuchende Materialoberfläche wird hierbei einer realen Abriebbelastung ausgesetzt. Aus dem Zustand der Oberfläche nach einer gewissen Anzahl von Abriebzyklen kann auf deren Abriebfestigkeit geschlossen werden. Zu beachten ist, dass die Wahl des Prüfverfahrens den realen Bedingungen entsprechend gewählt werden sollte. Folgende Verfahren sind u. a. bereits genormt:

- Die Bestimmung des Abriebs von Kunststoffen nach dem Reibradverfahren ist eine durch die DIN ISO 9352 genormte Methode, um den Widerstand von Kunststoffen gegen Abrieb bzw. Verschleiß zu beurteilen. Als Maß dient der volumetrische Abriebbeitrag, der durch Schleifen des Probekörpers an Schleifpapier bestimmter Qualität ermittelt wird.
- Sandriesel-Verfahren: Dieses Verfahren bestimmt den Oberflächenverschleiß von Glas und Kunststoffen. Hierbei wird eine definierte Menge Sand durch ein Fallrohr auf die Prüffläche, welche sich auf einem Drehteller befindet,

gestreut. Der Verschleiß wird durch die Zunahme der Streuung des transmittierten Lichtes gemessen, der durch die Oberflächenveränderung während des Verschleißversuches entstanden ist.

Da ein Abrieb im Flussbett nachgestellt werden sollte, konnte nicht auf bekannte Verfahren zurückgegriffen werden. Keines der hier vorgestellten Verfahren konnte für die definierte Herstellung von MP-Partikeln aus Kunststoffbauteilen genutzt werden, da vor allem die definierte und vollständige Gewinnung der MP-Partikel nicht gegeben ist.

### 5.3.2 Herstellung von Probekörper für den Freisetzungstest

Die Alterung hat unterschiedlich starken Einfluss auf die Kunststoffe, je nach Material und Additiv werden die Oberflächen stärker oder weniger stark verändert. In Abbildung 45 ist am Beispiel einer WPC-Kunststoffprobe (PP mit 40 % Holzanteil) die visuelle Änderung aufgrund der Alterung gezeigt – die weiteren Probekörper sind im Anhang zusammengefasst.

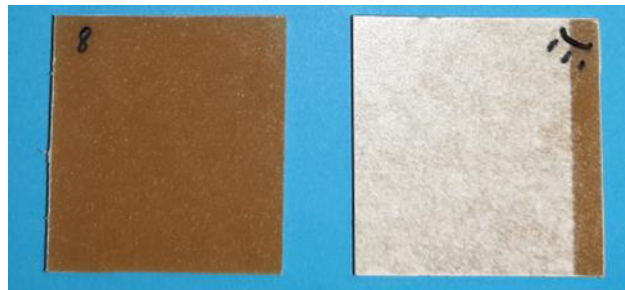


Abbildung 45: links) unbewitterte und rechts) nach DIN EN ISO 4892-2, Verfahren A1 mit Bewitterung über 1.000 h bewitterte WPC-Kunststoffprobe (PP mit 40 % Holzanteil).

### 5.3.3 Visuelle Bewertung

Alle Proben wurden vor und nach der Alterung visuell mit dem Mikroskop und dem REM bewertet. In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind beispielhaft die Proben PS (starke Degradation) und PP+UV (kaum Degradation) als Extreme gegenübergestellt. Dabei können starke Unterschiede zwischen den bewitterten und unbewitterten Proben festgestellt werden. Aber auch zwischen den unterschiedlichen Kunststoffproben sind signifikante Unterschiede in der Stärke der Degradation zu erkennen. So ist z. B. für die mit UV-Stabilisatoren behandelte PP-Probe (PP+UV) ein deutlich geringerer Einfluss der Alterung zu beobachten als beim PS. Die PS-Probe ist nach der Bewitterung stark zerklüftet, wobei Risse die Oberfläche in „Inseln“ aufgegliedert hat. Der Schnitt durch diese Probe mit anschließenden REM-Aufnahmen zeigt, dass die Degradation des Kunststoffes PS ca. 20  $\mu\text{m}$  tief geht. Im Gegensatz dazu treten bei der PP+UV-Probe (erwartungsgemäß) nach 1.000 h Bewitterung noch keine signifikanten Änderungen an der Oberfläche auf. Es können leichte Verschmutzungen und eine geringe Zunahme der Oberflächenrauigkeit beobachtet werden. Auch der Schnitt durch die Probe zeigt, dass nach der Bewitterung nur wenige Mikrometer verändert sind.

Tabelle 7: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50  $\mu\text{m}$ ); Mitte) REM-Draufsicht (500-fache, Vergrößerung, MSB 100  $\mu\text{m}$ ) und unten) REM-Schnitt (2.000-fache, Vergrößerung MSB 30  $\mu\text{m}$ ) von PS vor und nach Bewitterung.

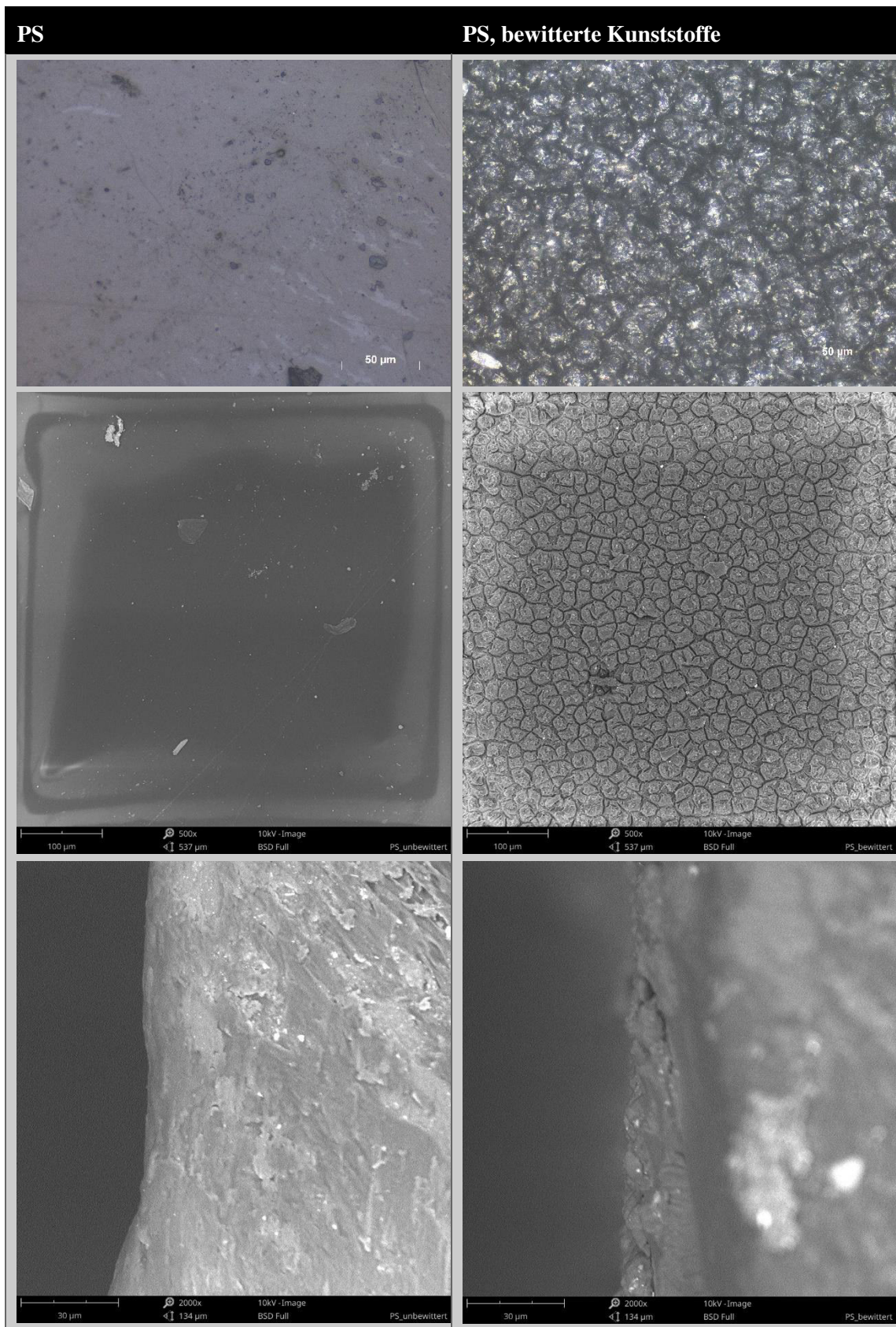
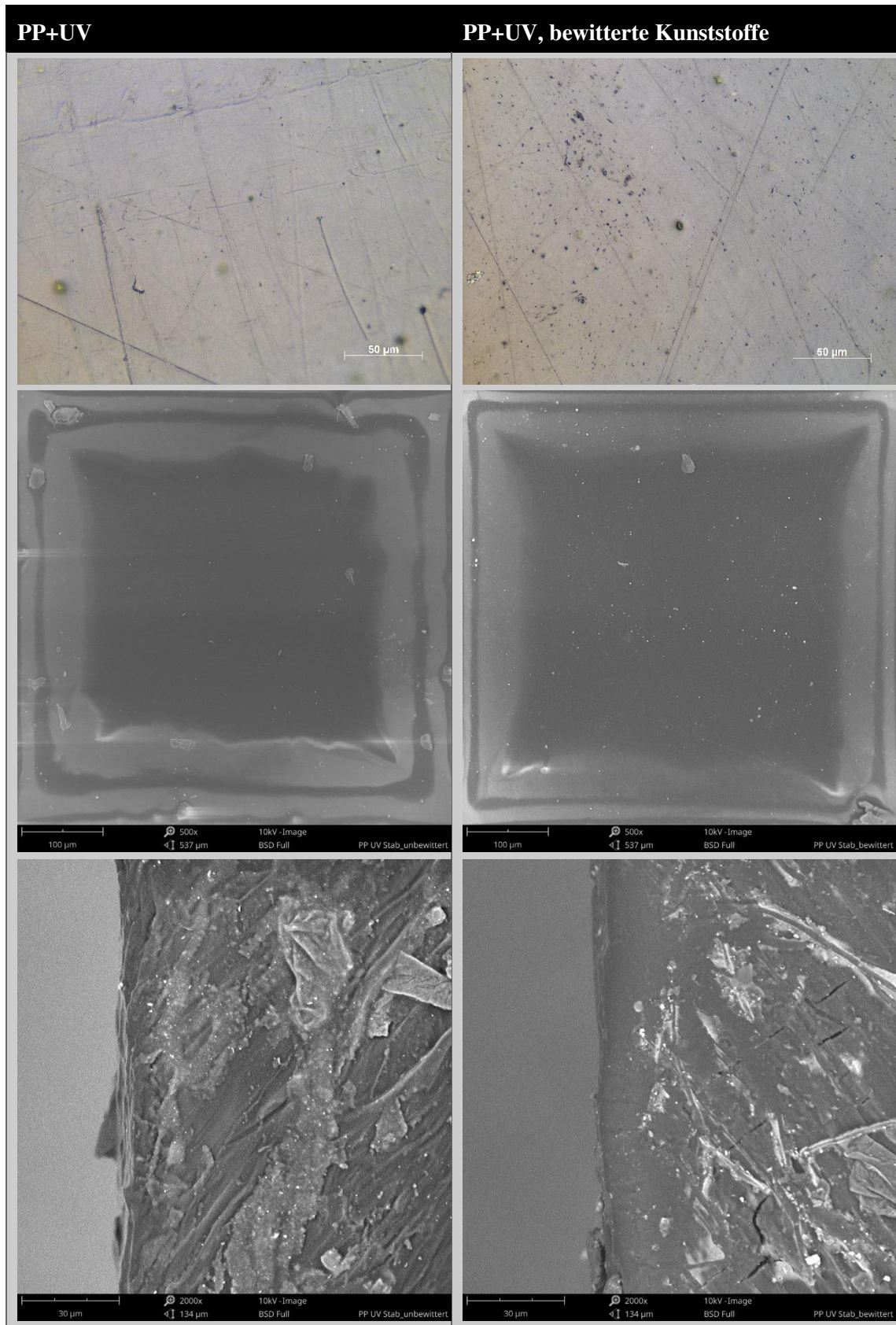


Tabelle 8: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50  $\mu\text{m}$ ); Mitte) REM-Draufsicht (500-fache Vergrößerung, MSB 100  $\mu\text{m}$ ) und unten) REM-Schnitt (2.000-fache Vergrößerung MSB 30  $\mu\text{m}$ ) von PP+UV vor und nach Bewitterung.



Die Mikroskop- und REM-Aufnahmen für die weiteren 7 untersuchten Stoffsysteme sind im Anhang aufgeführt. Aufgrund der teilweise starken Degradation durch die Alterung sind bei den bewitterten Proben von PS, PP und PP+Talkum erhöhte Freisetzungsraten bei den Abriebsuntersuchungen zu erwarten. Die WPC-Probe hat sich ebenfalls visuell sehr stark verändert. Hier kann nach der Bewitterung eine stark aufgeraute Oberfläche beobachtet werden. Dies deutet ebenfalls auf eine steigende Partikelfreisetzung nach der Alterung hin.

### 5.3.4 Aufbau und Erprobung des Freisetzungsprozesses

Für die mechanischen Abrieb wurde ein Trommelaufbau mit Abriebskörpern getestet (siehe Abbildung 46). Dieser Aufbau lehnt sich an die Norm ISO 22182:2020 Geotextilien und geotextilverwandte Produkte - Bestimmung der Abriebbeständigkeit im nassen Zustand für hydraulische Anwendungen an. Als Abriebtrommel wurde eine Glasflasche mit definiertem Volumen verwendet, um den Fremdpartikeleintrag und den Reinigungsaufwand in einem überschaubaren Aufwand zu halten. Die Glasflasche wurde in einer Röhrrad-Trommel bewegt. Als Abriebskörper wurden unterschiedliche Materialien wie Mahlkörper aus dem Bereich der Rührwerkskugelmühle und vorbehandelter Kies erprobt. Ein hohes Augenmerk wurde dabei auf die Freisetzung von Partikeln und die Reproduzierbarkeit gelegt.



Abbildung 46: links) Für Partikelfreisetzung untersuchte Abriebskörper: v.l.n.r.: Zirkonoxid-Mahlkörper, Stahlkugeln, 3 fraktionierte Steinschüttungen; rechts) definierte Belastung in einer Röhrrad-Trommel mit den unterschiedlichen Abriebskörpern (Bild von <https://www.hornik.eu.com/>).

Die Untersuchung mit den Mahlkörpern und dem Kies haben gezeigt, dass aufgrund des Abriebs der Mahlkörper- bzw. Kieselsteinen untereinander mehr Abrieb entstand als MP. Aus diesem Grund wurde die Beanspruchung der Kunststoffe im weiteren Verlauf durch ultraschall-induzierte Kavitation in einem Ultraschall-Bad vorgenommen. So konnte eine Querkontamination des Probenraums bei gleichzeitiger definierter Beanspruchung der Testkörper vermieden werden.

### 5.3.5 Bewertung mittels Partikelzähler

Die hergestellten und zugeschnittenen Probekörper (4 x 4 cm) wurden unbewittert und bewittert in einem definierten, partikelfreien Wasserbad (200 mL) mit Ultraschall für 10 min und 30 min beansprucht. Anschließend wurde das Wasser hinsichtlich Partikelkonzentration und Partikelgrößenverteilung bewertet. Abbildung 47 zeigt ein für die bewitterte und unbewitterte PP-Probe typische Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Ultraschallbehandlung.

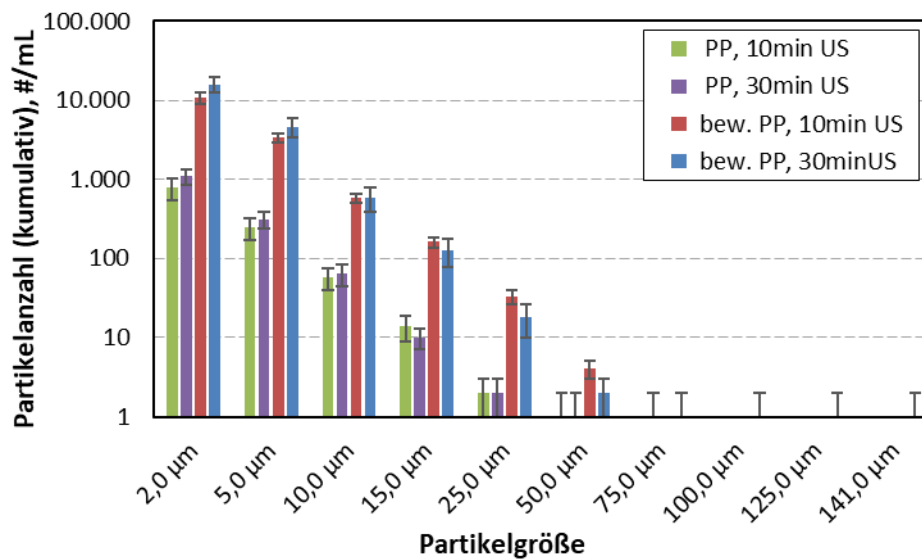


Abbildung 47: Anzahlgewichtete Häufigkeitsverteilung für eine bewitterte und unbewitterte PP-Probe nach 10 min und 30 min Ultraschall (US)-Behandlung; bestimmt mittels Einzelpartikelzähler, n=3.

Für jede der neun untersuchten Kunststoff-Proben wurden sowohl die unbewitterten als auch die bewitterten Probekörper nach einer definierten Ultraschall-Behandlung hinsichtlich der freigesetzten Partikelanzahl bewertet. Wie in Abbildung 47 gezeigt, werden vor allem Partikel kleiner 5 µm freigesetzt. Die in



---

Tabelle 9 vergleichend aufgeführten Partikelkonzentrationen nach 30 min Ultraschall-Beanspruchung unterstützen diese Erkenntnis für alle untersuchten Kunststoffe.

Tabelle 10 fasst vergleichend die Ergebnisse für 10 min und 30 min Ultraschall-Behandlung zusammen. Die aufgeführten Partikelkonzentrationen entsprechen allen Partikeln größer 2  $\mu\text{m}$ . Dabei kann von dem Partikelzähler nicht zwischen Kunststoffpartikel und Füllstoffpartikel unterschieden werden.

Wie zu erwarten, nimmt mit steigender Beanspruchung die Partikelfreisetzung zu, wobei kein linearer Zusammenhang zwischen Beanspruchungszeit und Anzahl der freigesetzten Partikel beobachtet werden konnte. Weiterhin kann allgemeingültig festgehalten werden, dass durch die Bewitterung bei allen untersuchten Kunststoffen eine erhöhte Partikelfreisetzung zu beobachten ist (die bewitterte PET-Probe stellt bei 10 min Ultraschall eine Ausnahme dar, was innerhalb des Projektes nicht näher untersucht werden konnte). Jedoch ist die absolute und relative Zunahme der Partikelfreisetzung sowohl von der Kunststoffart als auch von den Zuschlagstoffen abhängig.

Tabelle 9: Anzahl der freigesetzten Partikel in Abhängigkeit von der Kunststoffart und dem Bewitterungszustand nach 30 min Ultraschall; bestimmt mittels Partikelzähler *Syringe*, n=3.

Probenbezeichnung	Partikelanzahl, #/mL			
	> 2 µm	> 5 µm	> 10 µm	> 50 µm
<b>PS</b>	> 29.753	5.899	431	1
<b>PS, bewittert</b>	> 70.092	> 25.615	4.057	3
<b>PE</b>	621	155	26	0
<b>PE, bewittert</b>	5.760	1.532	192	0
<b>PP</b>	1.106	315	64	1
<b>PP, bewittert</b>	> 15.910	4.462	590	2
<b>PET</b>	2.413	479	62	0
<b>PET, bewittert</b>	3.812	723	67	0
<b>PLA</b>	3.464	936	114	0
<b>PLA, bewittert</b>	4.034	1.082	131	1
<b>PE+CaCO<sub>3</sub></b>	1.578	281	36	1
<b>PE+CaCO<sub>3</sub>, bewittert</b>	12.419	1.821	131	1
<b>WPC</b>	2.904	981	148	0
<b>WPC, bewittert</b>	8.390	3.023	419	1
<b>PP+Talkum</b>	969	171	27	1
<b>PP+Talkum, bewittert</b>	> 29.515	6.344	638	3
<b>PP+UV</b>	725	238	59	1
<b>PP+UV, bewittert</b>	2.134	644	112	0

Besonders hoch ist die Freisetzung bei PS, sowohl vor als auch nach der Bewitterung, sowie der bewitterten PP, PP+Talkum und PE+CaCO<sub>3</sub> Proben. Dabei war die gemessene Konzentration über der vom Partikelzähler empfohlenen Messkonzentration, weshalb davon auszugehen ist, dass aufgrund von Koinzidenzen die reale Partikelkonzentration höher liegt und die hier angegebenen Werte nur als Richtwerte dienen können.

Tabelle 10: Absolute Anzahl der freigesetzten Partikel ( $> 2 \mu\text{m}$ , gerundet auf 10 #/mL,  $n=3$ ) in Abhängigkeit von der Kunststoffart und dem Bewitterungszustand; bestimmt mittels Partikelzähler *Syringe*.

Probenbezeichnung	Partikelanzahl $> 2 \mu\text{m}$ , #/mL			
	unbewittert		bewittert	
	10 min US	30 min US	10 min US	30 min US
PS	> 17.700	> 29.750	> 32.860	> 70.090
PE	470	620	2.670	5.760
PP	780	1.110	10.610	> 15.910
PET	2.100	2.410	3.250	3.810
PLA	2.090	3.460	1.380	4.030
PE+CaCO <sub>3</sub>	950	1.580	1.530	12.420
WPC	1.260	2.900	5.060	8.390
PP+Talkum	670	970	> 24.690	> 29.520
PP+UV	470	730	800	2.130

### Bewertung der Ergebnisse

Anhand der Untersuchungen kann festgehalten werden, dass die Bewitterung unterschiedlich starken Einfluss auf die Kunststoffe hat: je nach Material und Additiv werden die Oberflächen unterschiedlich intensiv angegriffen. Dabei werden die Strukturen an der Oberfläche aufgebrochen und Polymerfragmente sowie Füllstoffe können herausbrechen. Besonders stark wurden durch die Bewitterung die Kunststoffe PS, PP, PP+Talkum und PE+CaCO<sub>3</sub> angegriffen. Das UV-stabilisierte PP dagegen setzte sowohl unbewittert als auch im bewitterten Zustand die wenigsten Partikel frei. PE, PET und PLA hatten eine leicht höhere Freisetzung als UV-stabilisiertes PP. Die mit Füllstoffen versehenen Kunststoffe (z. B. PE+CaCO<sub>3</sub> und WPC) zeigten vor allem im bewitterten Zustand eine erhöhte Partikelfreisetzung.

### **5.3.6 Bewertung mit dem Versuchsmuster**

Das für die Ultraschall-Beanspruchung verwendete Wasser wurde an dem Versuchsaufbau mit 2 x 2 mm Küvette vermessen und auf Mikroplastikpartikel untersucht. Dabei konnten Mikroplastikpartikel nachgewiesen werden. Es konnte ebenso nachgewiesen werden, dass der detektierte Kunststoff dem Kunststoff der beanspruchten Probekörpern entspricht. Ein in den Untersuchungen gewonnenes Raman-Spektrum ist exemplarisch in Abbildung 48 dargestellt. Das abgebildete Spektrum stammt in diesem Fall von einem PE-Partikel aus dem für die Ultraschall-Beanspruchung einer PE-Platte verwendetem Wasser.

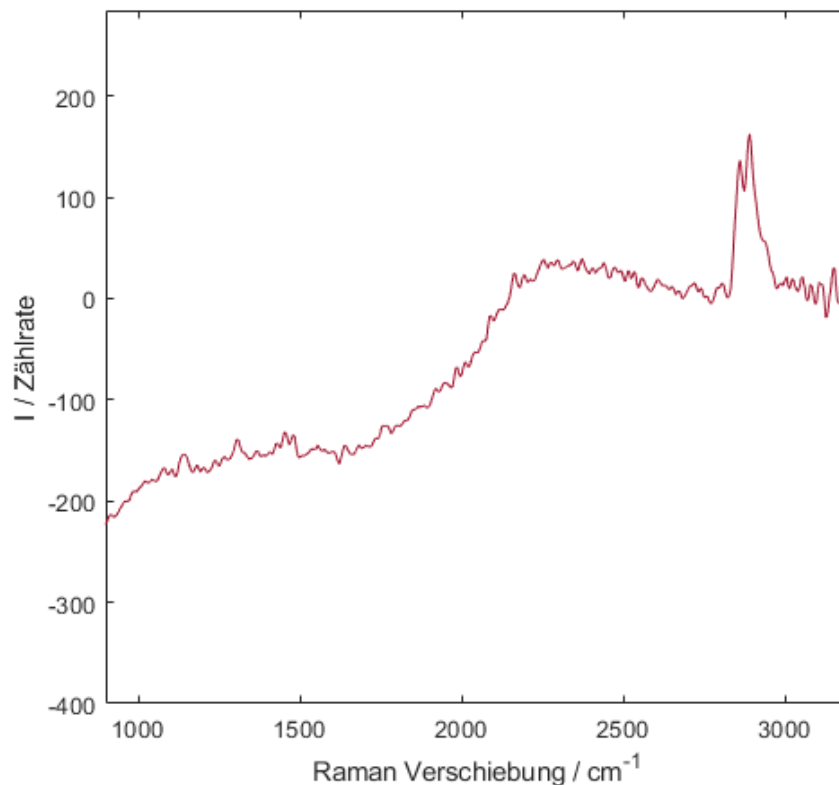


Abbildung 48: Im Durchfluss gewonnenes Raman-Spektrum aus dem für die Ultraschall-Beanspruchung verwendeten Wasser. Die für PE typischen Raman-Banden sind zu erkennen. Der Wasser-Hintergrund wurde dabei abgezogen.

In den Versuchen zeigte sich jedoch zudem, dass am Großteil der Partikel kein Raman-Spektrum gewonnen werden konnte. Dies kann entweder dadurch erklärt werden, dass der Großteil der Partikel keine Kunststoffpartikel sind, oder dass der Großteil der Partikel einen effektiven Durchmesser unter  $10\ \mu\text{m}$  aufweist. Diese sind damit zu klein, um detektiert werden zu können.

#### 5.4 Bewertung von natürlichen Wässern mit dem Versuchsmuster

Die Grundcharakterisierung der Wasser-Proben wurden mit dem Partikelzähler *Syringe* und dem Bildanalysesystem *Litesizer DIA 500* vorgenommen. Die Untersuchungen zeigen, dass in natürlichem Wasser die partikelseitige Grundbelastung stark schwanken kann. Dies liegt vor allem an örtlichen Gegebenheiten wie der partikuläre Eintrag durch Zuflüsse, Erosionen oder Ausspülungen und der zeitlichen Entnahme. So weisen Bäche und Flüsse nach einem (Stark-)Regenereignis eine deutliche höhere Partikel- und DOM-Fracht auf als in einer Trockenphase.

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse des Partikelzählers (anzahlgewichtet) für die gesammelt und aufbereiteten Wasser-Proben aufgeführt. Ein Teil der Proben mussten vor der Charakterisierung mit dem Zähler und später mit dem Versuchsmuster filtriert werden, damit die Durchflusszellen nicht verstopfen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikelanzahl pro Milliliter sich z. B. zwischen dem Talsperren-Rohwasser (TS2 - RW) und dem Selbbach um den Faktor 40 unterscheiden. Die Klarwasserproben dagegen sind aufgrund der vielfältigen vorangestellten Reinigungsstufen mit einer geringeren

Partikelfracht versehen, wobei auch zwischen der Einspeisung in das Trinkwassersystem (TS2 - KW) und in natürliche Gewässer (KIA - KW) unterschieden werden kann.

Tabelle 11: Grundcharakterisierung der Wasser-Proben mittels Partikelzähler *Syringe*.

Probenbezeichnung	Partikelanzahl, #/mL			
	> 2 $\mu\text{m}$	> 5 $\mu\text{m}$	> 10 $\mu\text{m}$	> 50 $\mu\text{m}$
TS1 – RW, filtriert	8.391	1.482	232	1
TS2 – RW, filtriert	1.13	222	35	6
TS2 - KW	1.43	91	16	6
KIA - KW	7.397	2.619	684	6
Selbbach, filtriert	43.58	14.612	2.914	6
Teich, filtriert	35.284	10.468	1.772	8

Abbildung 49 zeigt die anzahl- und volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Wasser-Proben, welche mit Hilfe der DIA bestimmt wurden. Anhand der Kurven wird deutlich, dass vor allem die natürlichen Gewässer und Zuläufe der Talsperren aufgrund von Mikroorganismen und Schwebeteilchen zu größeren Partikeln neigen, aber sich die Größenverteilungen nicht signifikant unterscheiden. Der natürliche Partikelhintergrund der Wasser-Proben liegt im selben Größenbereich wie die zu analysierenden MP.

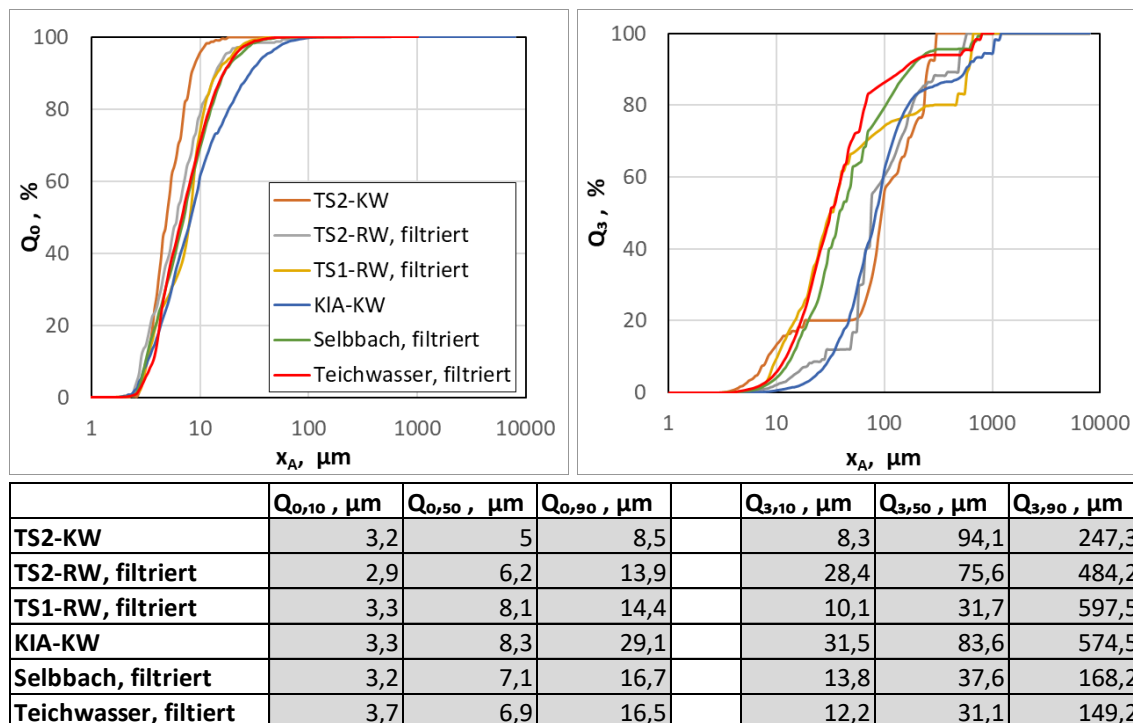


Abbildung 49: links) anzahlgewichtete und rechts) volumengewichtete Partikelgrößenverteilung für den flächenäquivalenten Kugeldurchmesser  $x_A$  von den aufbereiteten Wasser-Proben; bestimmt mittels dynamischer Bildanalyse *Litsizer DIA 500*.

Die mit Hilfe der DIA gewonnenen Ergebnisse können durch eine detaillierte Auswertung (z. B. des Formfaktors oder des Kontrastes) Informationen zu den analysierten Partikeln geben. So konnten in ungefilterten Proben beispielsweise geflockte Partikel oder gar Mikroorganismen so identifiziert werden (siehe Abbildung 50). Mit Hilfe von KI-Systemen und immer leistungsfähigeren Rechnern ist dies schnell und automatisiert umsetzbar. Eine Identifikation und Unterscheidung von Plastikpartikeln ist jedoch mit diesem System derzeit nicht möglich.

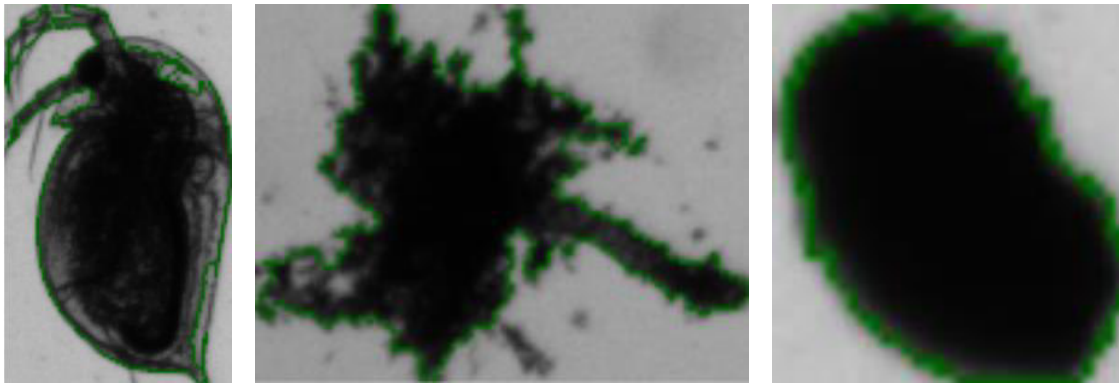


Abbildung 50: Beispiel für einzelne Objekte, welche mit der Software *Kalliope* sichtbar und bewertet werden können: links) Wasserfloh ca. 800 µm; mitte) organische Flocke, ca. 650 µm; rechts) kompakter Partikel, ca. 310 µm; Analyse von Teichwasser mit dynamischer Bildanalyse *Litsizer DIA 500*.

Die Wasser-Proben wurden am Versuchsaufbau mit 2 x 2 mm Küvette vermessen, wobei keine Mikroplastikpartikel nachgewiesen werden konnten. In den Proben sind somit entweder nur Kunststoffpartikel unterhalb der Detektionsgrenze, oder die Konzentration in den Gewässern ist zu niedrig. In den Versuchen zeigte sich, dass eine effizientere Datenauswertung notwendig ist, um größere Volumina vermessen zu können. An dem aktuellen Versuchsmuster werden pro Milliliter Messvolumen circa 6.000 Spektren aufgezeichnet, welche anschließend ausgewertet werden müssen. Die Entwicklung einer effizienten Datenauswertung ist notwendig, um größere Messvolumen zu ermöglichen.

In den Versuchen konnte jedoch zugleich gezeigt werden, dass Sedimente und andere Schwebeteilchen prinzipiell kein Problem für das Messsystem darstellen. Nach dem manuellen Zusetzen von Mikroplastikpartikeln (PP-Teilchen) konnten diese auch nachgewiesen werden. Ein dabei gewonnenes Spektrum ist exemplarisch in Abbildung 51 dargestellt.

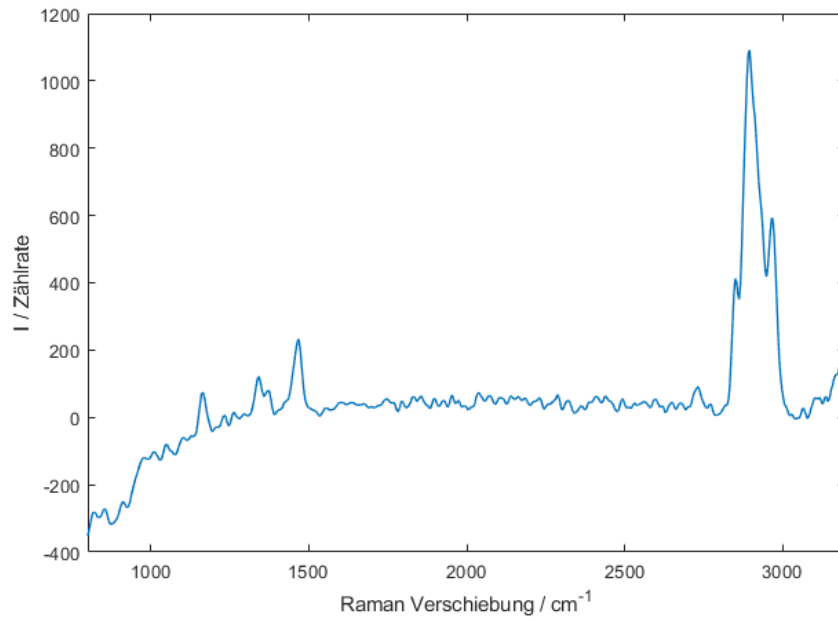


Abbildung 51: Mit dem Versuchsaufbau im Durchfluss aufgenommenes Raman-Spektrum eines 45  $\mu\text{m}$  – 100  $\mu\text{m}$  großen PP-Teilchens, welches in Flusswasser zugesetzt wurde.



## 6 Zusammenfassung

### 6.1 Projektzusammenfassung

Das Kernziel des Projektes bestand in der Entwicklung und Erprobung eines (wirtschaftlichen) Verfahrens zur optischen, kontinuierlichen Detektion und Kategorisierung von MP-Partikeln. Dabei wurde der Fokus auf drei Teilaufgaben gelegt: 1. der Umsetzung eines Messverfahrens über die Kombination einer Streulichtanalyse und einer Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung von MP hinsichtlich deren Größe, Form und Material, 2. der Herstellung und Charakterisierung von Teststoffsystemen, bestehend aus den am häufigsten eingesetzten Kunststoffen, zur Überprüfung des Messverfahrens sowie 3. der Untersuchung zur Freisetzung von MP aufgrund der Alterung von Kunststoffbauteilen.

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein Versuchsmuster zur Detektion und Größenbestimmung von Mikroplastikpartikeln entworfen. Die generelle Machbarkeit des Messprinzips konnte dabei gezeigt werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Größenbestimmung von Partikeln über eine punktuelle Detektion des Streulichts möglich ist und dass dies für alle untersuchten Kunststoffe gilt, indem der Brechungsindex bei der Auswertung des Streulichts mitberücksichtigt wird. Es konnte zudem gezeigt werden, dass das Messprinzip die Aufnahme von Raman-Spektren von Kunststoffpartikeln im Durchfluss erlaubt. Die im Projektantrag als Zielsetzung genannte Sensitivität konnte dabei jedoch nicht erreicht werden. Die geringe Intensität der Raman-Streuung stellte sich insbesondere bei kleineren Partikeln als große Herausforderung dar. Mit der Fokussierung des Lasers und der Ultraschall-Fokussierung der Partikel konnte jedoch auch ein möglicher Lösungsweg für eine höhere Sensitivität aufgezeigt werden. Dass die verschiedenen Kunststoffe anhand der Raman-Spektren unterscheidbar sind, konnte durch Messungen an einem Raman-Mikroskop bewiesen werden. Die Einflüsse durch Additive und Alterungsprozesse stören dabei nicht.

Die definierte Herstellung von MP-Partikeln innerhalb des Projektes wurde anhand von drei Verfahren: Sprühtrocknung, Schmelzdispergierung und kryogene Vermahlung erprobt und untersucht. Dabei konnten für alle drei Verfahren die Grenzen aufgezeigt werden. Mit Hilfe der Sprühtrocknung konnten vor allem Partikel kleiner  $10\ \mu\text{m}$  aus PS hergestellt werden. Weitere Materialien wie PMMA und PC waren ebenfalls umsetzbar, aber nicht vorrangiges Ziel des Projektes. Die gewonnenen Partikel zeigen eine hohe Sphärizität. Dagegen konnten die im Projekt ausgewählten Materialien wie PP, PE oder PET nicht mittels Sprühtrocknung verarbeitet werden, da ein vollständiges Auflösen des Materials in einer sprühbaren Flüssigkeit nicht umsetzbar war. Die gängigen Flüssigkeiten (z. B. hochkonzentrierte Säuren), welche eine Kunststofflösung bewirken, sind aufgrund ihrer Handhabung und Aggressivität gegenüber den Prozesskomponenten nur schwer bis nicht sprühbare Systeme. Mit Hilfe der Schmelzdispergierung konnten vor allem PP (und PA) Partikel gezielt hergestellt werden. Die mittlere Partikelgröße lag in einem Bereich von  $30\ \mu\text{m}$  bis  $60\ \mu\text{m}$ , die Partikel weisen ebenfalls eine hohe Sphärizität auf. Die weiteren Testpartikel konnten nur mittels (kryogene) Trockenzerkleinerung gewonnen werden. Dabei entstehen vor allem unrunde Partikel in einem breitem Größenbereich von wenigen

Mikrometern bis in den Millimeterbereich. Diese gesammelten Partikel mussten mit Hilfe der Siebung zusätzlich fraktioniert und aufbereitet werden.

Innerhalb des Projektes wurde zudem eine Methode zur Bewertung der Partikelfreisetzung aus Kunststoffen entwickelt und erfolgreich erprobt. Dabei wurden definierte Kunststoffbauteile durch ultraschall-induzierte Kavitation über einen definierten Zeitraum beansprucht. Die so herausgelösten Partikel wurden mit Hilfe eines Partikelzählers gezählt und hinsichtlich ihrer Größe bewertet. Untersuchungen mit dem entwickelten Streulichtaufbau konnten zeigen, dass die gemessenen Partikel dem zu erwartenden Kunststoff zugeordnet werden können.

Anhand der Untersuchungen konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Bewitterung unterschiedlich starken Einfluss auf Kunststoffe hat: je nach Material und Additiv werden die Oberflächen unterschiedlich intensiv angegriffen. Dabei werden die Strukturen an der Oberfläche aufgebrochen und Polymerfragmente sowie Füllstoffe können herausbrechen.

Besonders stark wurden durch die Bewitterung die ungefüllten Kunststoffe PS und PP sowie die gefüllten PE+CaCO<sub>3</sub> und PP+Talkum angegriffen. Das UV-stabilisierte PP (PP+UV) dagegen setzte sowohl im unbewittert als auch im bewitterten Zustand die geringste Anzahl an Partikel frei. PE, PET und PLA haben eine leicht höhere Freisetzungsrate als UV-stabilisiertes PP. Allgemein kann gesagt werden, dass die mit Füllstoffen versehenen Kunststoffe vor allem im bewitterten Zustand eine erhöhte Partikelfreisetzung zeigten.

Innerhalb des Projektes konnte so eine Methode entwickelt werden, um MP-Partikel aus realen Bauteilen zu generieren. Diese Methodik kann zudem dafür verwendet werden, um unterschiedliche Kunststoffe hinsichtlich ihrer Freisetzung zu vergleichen. Dadurch können z. B umweltfreundlichere Produkte auf Basis von Kunststoff entwickelt werden.

## 6.2 Arbeitshypothesen

Im Antrag zu diesem Projekt wurden Hypothesen aufgestellt, welche im Folgenden abschließend bewertet werden:

### Arbeitshypothese 1

Es konnte gezeigt werden, dass das Messprinzip die parallele Detektion der Partikelgröße und des Materials erlaubt. Da hierfür jedoch die gesamte Küvette ausgeleuchtet werden muss, geht damit ein hoher Sensitivitätsverlust bezüglich der Raman-Detektion einher. Es zeigte sich, dass für eine Maximierung der Sensitivität eine Fokussierung des Lasers in der Küvette notwendig ist. In dem Nachfolgeprojekt wird die Partikelgröße aus diesem Grund über eine Bildauswertung ermittelt.

### Arbeitshypothese 2

Es konnte gezeigt werden, dass das Messprinzip dies erlaubt. Eine Automatisierung der Detektion und Kategorisierung wurde im Rahmen dieses Projekts jedoch nicht entwickelt.

### Arbeitshypothese 3

Es konnte gezeigt werden, dass eine Größenbestimmung von Partikeln zwischen 4 bis 100 µm möglich ist.

#### Arbeitshypothese 4

Die geringe Intensität der Raman-Streuung stellte ein Problem bei der Erreichung der Ziel-Durchflussrate von bis zu 10 L/h dar. Durch die Optimierung der Detektions-NA konnte lediglich eine Durchflussrate von 60 mL/h erreicht werden.

#### Arbeitshypothese 5

Der Vergleich der spontanen mit der stimulierten Raman-Streuung konnte aufgrund der Komplexität des SRS-Aufbaus im Erprobungszeitraum nicht vollständig durchgeführt werden. Eine Aussage ist somit nicht möglich.

#### Arbeitshypothese 6

Eine Auswertung der Raman-Spektren und eine Kategorisierung der Partikel in Echtzeit konnte im Projektzeitraum aufgrund der Komplexität nicht umgesetzt werden. Es wurde stattdessen eine nachträgliche Auswertung durchgeführt. Bei dieser konnten alle untersuchte Kunststoffarten anhand der Raman-Spektren unterschieden werden. Die Größenkategorisierung konnte ebenfalls durch eine nachträgliche Auswertung erfolgreich durchgeführt werden.

#### Arbeitshypothese 7

Es konnte gezeigt werden, dass das Messprinzip die Detektion der Raman-Spektren von Mikroplastikpartikeln in Umweltmedien erlaubt. Hierfür wurden spezifische Mikroplastik-Partikel in Wasserproben aus einer Kläranlage, einem See und einem Bach zugesetzt. Diese konnten anschließend am Versuchsmuster detektiert werden. Die Kategorisierung der Partikelgröße in Umweltgewässern wurde nicht untersucht. Aufgrund der vorhandenen Schwebeteilchen wird die Erfolgsaussicht dabei auch als sehr gering eingeschätzt.

#### Arbeitshypothese 8

Der Einfluss von Additiven auf die Raman-Spektren wurde untersucht. Ein störender Einfluss, welche die Zuordnung der Kunststoffart verhindern würde, wurde dabei nicht festgestellt. Weiter wurde auch der Einfluss der Kunststoffalterung auf die Raman-Spektren untersucht. Dabei wurden ebenfalls nur geringe Änderungen festgestellt. Die Detektion und Zuordnung der Kunststoffart über Raman-Spektren sollte somit sowohl bei gealterten als auch mit Additiven versetzten Kunststoffen möglich sein.

#### Arbeitshypothese 9

Das Versuchsmuster erlaubt den Nachweis von Mikroplastikpartikeln ab 10 µm Größe und die Detektion der Kunststoffart in einer Wasserprobe. Der Messaufwand ist dabei deutlich geringer als mit bisherigen Methoden, bspw. mittels eines Raman-Mikroskops. Der Ziel-Durchsatz konnte im Projektzeitraum nicht erreicht werden.

#### Arbeitshypothese 10:

Der Einsatzbereich und das Marktpotential des erprobten Messsystems kann durch die Untersuchungen und die Ergebnisse dieses Projekts abgeschätzt werden. In dem bereits angelaufenen Nachfolgeprojekt "Plastocare" werden diese Erkenntnisse genutzt, um ein marktreifes Messgerät zu entwickeln.

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Sensors zur kombinierten Streulichtanalyse und Raman-Spektroskopie.....	13
Abbildung 2: Beleuchtungspfad des Versuchsmuster. Eine homogene Ausleuchtung der Küvette wird mittels eines Teleskopes erreicht. ....	14
Abbildung 3: Nahaufnahme der Durchflussküvette. Zu erkennen ist eine Faser, welche das ursprünglich unter 45° gestreute Licht unter 70° längs zur Küvette detektiert. b) Schematische Darstellung der verwendeten Durchflussküvette. An einer Kunststoffhalterung sind über jeweils zwei Bolzen Metallklammern befestigt, welche den Durchflusskanal fixieren. ....	15
Abbildung 4: a) schematischer Aufbau des Raman-Detektionspfades. b) Photographie der Küvette mit Faserhalter und Objektiv des Raman-Detektionspfades. ....	16
Abbildung 5: Das vollständige Versuchsmuster.....	17
Abbildung 6: Im Projekt KoDeKa-Plast verwendete Labor-Sprühtrockner B-290 (rechts) der Fa. Büchi mit Lösemittelfall (linke Apparatur).....	18
Abbildung 7: Einfluss der Prozessparameter auf die Materialeigenschaften des Pulvers bei der Sprühtrocknung (Richtwerte der Fa. Büchi) [29].....	19
Abbildung 8: Schematische Darstellung der 3 möglichen Konfigurationen. a) Rotation der Sensoren radial um die Küvette mit dem Kanal als Rotationsachse. b) Rotation in der Ebene welche durch Beleuchtungsrichtung und Kanal aufgespannt wird. c) Rotation in derselben Ebene unter Berücksichtigung der Brechung an den Grenzflächen. ....	21
Abbildung 9: Wasser-Proben zur Erprobung des Versuchsmusters (siehe Tabelle 3), v.l.n.r: Talsperre 1 – Rohwasser (filtriert), Talsperre 2 – Rohwasser (filtriert); Talsperre 2 – Klarlauf, Kläranlage Selb – Klarlauf, Selbbach (filtriert), Teichwasser (filtriert). ....	25
Abbildung 10: Wichtung und Menge der in Europa hergestellten Kunststoffe für die Jahre 2016 (blau) und 2017 (grün) [33].....	26
Abbildung 11: Wichtung des anfallenden MP nach der Quelle des primären MP (links, Primäres MP Typ A (Produktion), Typ B (Nutzung) und sek. MP (Abbau Makroplastik)), der Kunststoffart (Mitte) und dem Bereich der Entstehung (rechts) [2]. ....	27
Abbildung 12: Bewertungsmatrix der Löseversuche bei 2 Gew.% [29]. ....	29
Abbildung 13: REM-Aufnahmen von sprühgetrockneten PS-Partikeln (PS in THF gelöst, Nr. 2), der Maßbalken entspricht 10 µm (5.000-fache Vergrößerung).....	31
Abbildung 14: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung von sprühgetrockneten PS- und PC-Partikeln (2 Gew.% gelöst in THF).....	31

Abbildung 15: REM Aufnahmen PS in THF - unterschiedliche Massenkonzentration (die Maßbalken sind für jede Vergrößerung gleich) .....	33
Abbildung 16: REM Aufnahmen von sprühgetrockneten PS in Abhängigkeit vom Lösemittel (2 Gew.% PS in Lösemittel, die Maßbalken sind für jede Vergrößerung gleich) .....	34
Abbildung 17: REM-Aufnahmen von 2 Gew.% PS mit CaCO <sub>3</sub> in THF (Nr. 41). .....	35
Abbildung 18: REM-Aufnahmen von PA_01 (links) und PA_03 (rechts) nach der Schmelzdispergierung und Aufbereitung in Wasser (der Maßstabsbalken entspricht in beiden Aufnahmen 10 µm).....	37
Abbildung 19: Volumengewichtete Größenverteilung der PA-Partikel (Laserbeugung). .....	37
Abbildung 20: REM-Aufnahmen von PP_01 (links) und PP_add_01 (rechts) nach der Schmelzdispergierung und Aufbereitung in Wasser (der Maßstabsbalken entspricht in beiden Aufnahmen 80 µm).....	38
Abbildung 21: Simulation des Streulichtes an einem Faserdetektor, welcher 5 mm vom Zentrum der Küvette entfernt liegt und das Licht unter einem Winkel von 30°, 45° und 135° zur Einstrahlrichtung detektiert. ....	39
Abbildung 22: Rotation der Detektoren vertikal zur Küvette. Das Signal zeigt zwar sowohl in Vorwärts- (45°) also auch in Rückwärtsrichtung (135°) noch eine starke Positionsabhängigkeit, jedoch findet keine Abschattung statt und jeweils drei der neun Positionen liefern ein beinahe identisches Signal.....	40
Abbildung 23: Korrigiert man die Sensorposition und -ausrichtung bei der Rotation vertikal zur Küvette um die Brechungseffekte an den Grenzflächen erhält man beinahe identische Signale für alle Positionen.....	41
Abbildung 24: Simulation der Streuintensität für 5 verschiedene Plastikarten für ursprünglich unter 45° gestreutes Licht. Abhängig vom Brechungsindex unterscheiden sich die Signalstärken bei gleicher Größe enorm.....	42
Abbildung 25: Die simulierte Kurve mit den Messwerten in linearer und doppellogarithmischer Darstellung. Zur finalen Größenbestimmung muss die Kurve geglättet werden was mittels eines Savitzky-Golay Filters geschah. ....	43
Abbildung 26: Ermittelte Größen von verschiedenen PS-Kügelchen. Die Messwerte weichen weit weniger als die im Antrag formulierten 30 % von der realen Größe ab. ....	43
Abbildung 27: Ermittelte Größen für PMMA-Kügelchen mit 101 µm Durchmesser. Das erste Histogramm zeigt die ermittelten Größen, welche ohne Berücksichtigung der MC-Simulationen mit der PS-Kalibrierung erhalten wurden. Korrigiert man diese Werte mit der materialspezifischen Simulation erhält man wiederum Werte, welche sehr nah am realen Wert liegen. ....	44

- Abbildung 28: Raman-Spektrum von PE-HD. Die charakteristischen C-H-Streckschwingungen bei 2850 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 2884 rel.  $\text{cm}^{-1}$  sind klar zu erkennen.....45
- Abbildung 29: Raman-Spektrum von PP. Die charakteristischen C-H-Streckschwingungen bei 2842 rel.  $\text{cm}^{-1}$ , 2886 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 2961 rel.  $\text{cm}^{-1}$  sind klar zu erkennen.....45
- Abbildung 30: Raman-Spektrum von sprühgetrocknetem PS. Die charakteristischen C-H-Streckschwingungen bei 2855 rel.  $\text{cm}^{-1}$ , 2907 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 3058 rel.  $\text{cm}^{-1}$  sind klar zu erkennen. ....46
- Abbildung 31: Raman-Spektrum von kryovermahlenem PS. Die charakteristischen C-H-Streckschwingungen bei 2855  $\text{cm}^{-1}$ , 2907  $\text{cm}^{-1}$  und 3058  $\text{cm}^{-1}$  sind klar zu erkennen. Neben den zu erwartenden Raman-Banden sind bei 1665 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 2237 rel.  $\text{cm}^{-1}$  Banden unklarer Herkunft zu erkennen. 46
- Abbildung 32: Raman-Spektren von SDS-Lösung sowie getrocknetem SDS. Sowohl SDS als auch Wasser haben starke Raman-Banden in dem relevanten Bereich zwischen 2800 rel.  $\text{cm}^{-1}$  und 3200 rel.  $\text{cm}^{-1}$ . ....47
- Abbildung 33: Raman-Messung an PP Teilchen in Lösungen mit unterschiedlicher SDS-Konzentration. Die breite Bande ab ca. 3000 rel.  $\text{cm}^{-1}$  ist das Raman-Signals des Wassers. ....48
- Abbildung 34: Raman-Messung an PE- und PS-Teilchen in einer 0,1 % SDS-Lösung. Die Raman-Spektren entsprechen denen, welche an Luft bestimmt wurden. ....48
- Abbildung 35: Raman-Messung an PP sowie PP mit  $\text{CaCO}_3$ . Das Additiv verursacht eine leichte Änderung im Verhältnis der Maxima zueinander, beeinflusst deren Position jedoch nicht. Damit ist eine sichere Materialbestimmung weiterhin gewährleistet. ....49
- Abbildung 36: Raman-Messung an PP mit verschiedenen Additiven. Während das Talkum eine geringfügige Änderung des Spektrums verursacht, ist die Änderung durch den UV-Stabilisator nicht vorhanden. In beiden Fällen ist keine Erschwerung der Materialbestimmung zu erwarten.....49
- Abbildung 37: Raman-Messung an PET (oben) und PLA (unten) vor und nach der Bewitterung. Die charakteristischen Raman-Banden sind unverändert, jedoch ist eine Änderung des Fluoreszenzuntergrundes sichtbar. ....50
- Abbildung 38: Rohdaten einer Raman-Messung, welche das Spektrum einer einzelnen PS-Kugel zeigt. Die relevanten Linien überschneiden sich zwar mit dem breiten Raman-Signal des umgebenden Wassers, sind aber dennoch gut zu erkennen. ....51
- Abbildung 39: Gefiltertes Raman-Signal der PS-Kugel aus Abbildung 38. Deutlich zu erkennen sind die 3 charakteristischen Ramanlinien von Polystyrol. ....52
- Abbildung 40: Rohdaten einer Messung an einer Probe, welche sowohl PS als auch PMMA enthält. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Spektren

- übereinander dargestellt. Bereits in den Rohdaten lassen sich die zwei Plastikarten klar voneinander unterscheiden..... 52
- Abbildung 41: Eine zusätzliche Filterung der Daten aus Abbildung 40 verbessert die Unterscheidbarkeit noch einmal enorm..... 53
- Abbildung 42: Veränderter Lichtpfad bei der erprobten größeren Durchflussküvette. . 54
- Abbildung 43: Aufgenommene Raman-Spektren von 20 µm PS-Teilchen im Durchfluss. Der Hintergrund wurde dabei abgezogen. .... 54
- Abbildung 44: Vorteile durch die Fokussierung der Partikel mittels Ultraschalls..... 55
- Abbildung 45: links) unbewitterte und rechts) nach DIN EN ISO 4892-2, Verfahren A1 mit Beregnung über 1.000 h bewitterte WPC-Kunststoffprobe (PP mit 40 % Holzanteil)..... 56
- Abbildung 46: links) Für Partikelfreisetzung untersuchte Abriebskörper: v.l.n.r.: Zirkonoxid-Mahlkörper, Stahlkugeln, 3 fraktionierte Steinschüttungen; rechts) definierte Belastung in einer Röhrrad-Trommel mit den unterschiedlichen Abriebskörpern (Bild von <https://www.hornik.eu.com/>)..... 59
- Abbildung 47: Anzahlgewichtete Häufigkeitsverteilung für eine bewitterte und unbewittert PP-Probe nach 10 min und 30 min Ultraschall (US)-Behandlung; bestimmt mittels Einzelpartikelzähler, n=3. .... 60
- Abbildung 48: Im Durchfluss gewonnenes Raman-Spektrum aus dem für die Ultraschall-Beanspruchung verwendeten Wasser. Die für PE typischen Raman-Banden sind zu erkennen. Der Wasser-Hintergrund wurde dabei abgezogen..... 65
- Abbildung 49: links) anzahlgewichtete und rechts) volumengewichtete Partikelgrößenverteilung für den flächenäquivalenten Kugeldurchmesser  $x_A$  von den aufbereiteten Wasser-Proben; bestimmt mittels dynamischer Bildanalyse *Litsizer DIA 500*. .... 66
- Abbildung 50: Beispiel für einzelne Objekte, welche mit der Software *Kalliope* sichtbar und bewertet werden können: links) Wasserfloh ca. 800 µm; mitte) organische Flocke, ca. 650 µm; rechts) kompaktes Partikel, ca. 310 µm; Analyse von Teichwasser mit dynamischer Bildanalyse *Litsizer DIA 500*. .... 67
- Abbildung 51: Mit dem Versuchsaufbau im Durchfluss aufgenommenes Raman-Spektrum eines 45 µm – 100 µm großen PP-Teilchens, welches in Flusswasser zugesetzt wurde..... 68

## 8 Literaturverzeichnis

### 9 References

1. PlasticsEurope: Plastics - the Facts 2023. An analysis of European plastics production, demand and waste data (2023)
2. Bertling, J., Hamann, L., Bertling, R.: Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik. Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen. Kurzfassung der Konsortialstudie. Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen (2018)
3. Erni-Cassola, G., Gibson, M.I., Thompson, R.C., Christie-Oleza, J.A.: Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20  $\mu\text{m}$ ) in Environmental Samples. *Environmental science & technology* (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04512>
4. Li, J., Liu, H., Paul Chen, J.: Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water research* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>
5. Prata, J.C., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.: Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>
6. Hanvey, J.S., Lewis, P.J., Lavers, J.L., Crosbie, N.D., Pozo, K., Clarke, B.O.: A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Anal. Methods* (2017). <https://doi.org/10.1039/C6AY02707E>
7. Hendrickson, E., Minor, E.C., Schreiner, K.: Microplastic Abundance and Composition in Western Lake Superior As Determined via Microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR. *Environmental science & technology* (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05829>
8. Heß, M., Diehl, P., Mayer, J., Rahm, H., Reifenhäuser, W., Stark, J., Schwaiger, J.: Mikroplastik in Binnengewässern Süd- und Westdeutschlands (2018)
9. Nizzetto, L., Bussi, G., Futter, M.N., Butterfield, D., Whitehead, P.G.: A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments. *Environmental science. Processes & impacts* (2016). <https://doi.org/10.1039/c6em00206d>
10. Rillig, M.C.: Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? *Environmental science & technology* (2012). <https://doi.org/10.1021/es302011r>
11. Wesch, C., Elert, A.M., Wörner, M., Braun, U., Klein, R., Paulus, M.: Assuring quality in microplastic monitoring: About the value of clean-air devices as essentials for verified data. *Scientific reports* (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05838-4>
12. Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M., Han, G.M., Rani, M., Lee, J., Shim, W.J.: A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine pollution bulletin* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.015>



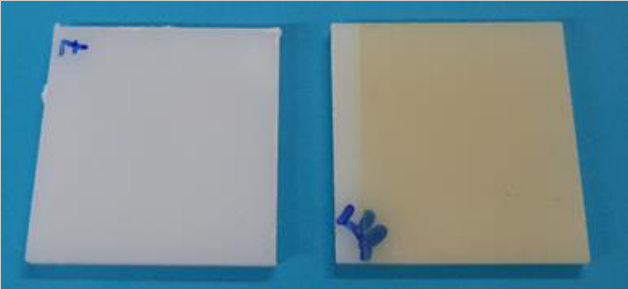

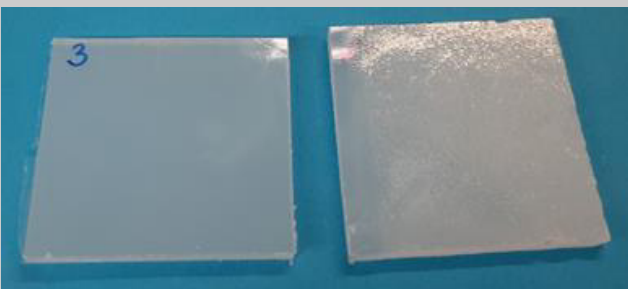

13. Shim, W.J., Hong, S.H., Eo, S.E.: Identification methods in microplastic analysis: a review. *Anal. Methods* (2017). <https://doi.org/10.1039/C6AY02558G>
14. Cooper, D., Corcoran, P.L.: Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine pollution bulletin* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>
15. Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., Da Ros, L.: Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>
16. Shim, W.J., Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M.: Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. *Marine pollution bulletin* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.049>
17. Tagg, A.S., Sapp, M., Harrison, J.P., Ojeda, J.J.: Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. *Analytical chemistry* (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00495>
18. Zada, L., Leslie, H.A., Vethaak, A.D., Tinnevelt, G.H., Jansen, J.J., Boer, J.F. de, Ariese, F.: Fast microplastics identification with stimulated Raman scattering microscopy. *J. Raman Spectrosc.* (2018). <https://doi.org/10.1002/jrs.5367>
19. Cao, K.-A.L., Boitard, S., Besse, P.: Sparse PLS discriminant analysis: biologically relevant feature selection and graphical displays for multiclass problems. *BMC Bioinformatics* (2011). <https://doi.org/10.1186/1471-2105-12-253>
20. Alshaykh, M.S., Liao, C.-S., Sandoval, O.E., Gitzinger, G., Forget, N., Leaird, D.E., Cheng, J.-X., Weiner, A.M.: High-speed stimulated hyperspectral Raman imaging using rapid acousto-optic delay lines. *Optics letters* (2017). <https://doi.org/10.1364/OL.42.001548>
21. Czerwinski, L., Nixdorf, J., Di Florio, G., Gilch, P.: Broadband stimulated Raman microscopy with 0.1 ms pixel acquisition time. *Opt. Lett., OL* (2016). <https://doi.org/10.1364/OL.41.003021>
22. Watson, D.A., Brown, L.O., Gaskill, D.F., Naivar, M., Graves, S.W., Doorn, S.K., Nolan, J.P.: A flow cytometer for the measurement of Raman spectra. *Cytometry. Part A : the journal of the International Society for Analytical Cytology* (2008). <https://doi.org/10.1002/cyto.a.20520>
23. Kniggendorf, A.-K., Wetzel, C., Roth, B.: Microplastics Detection in Streaming Tap Water with Raman Spectroscopy. *Sensors (Basel, Switzerland)* (2019). <https://doi.org/10.3390/s19081839>
24. Zhang, C., Huang, K.-C., Rajwa, B., Li, J., Yang, S., Lin, H., Liao, C.-S., Eakins, G., Kuang, S., Patsekina, V., Robinson, J.P., Cheng, J.-X.: Stimulated Raman scattering flow cytometry for label-free single-particle analysis. *Optica* (2017). <https://doi.org/10.1364/OPTICA.4.000103>
25. Mecozzi, M., Pietroletti, M., Monakhova, Y.B.: FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the

- marine environment: Application to monitoring studies. *Marine pollution bulletin* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.012>
26. Serranti, S., Palmieri, R., Bonifazi, G., Cózar, A.: Characterization of microplastic litter from oceans by an innovative approach based on hyperspectral imaging. *Waste management (New York, N.Y.)* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.003>
  27. Caballero, D., Bevilacqua, M., Amigo, J.: Application of hyperspectral imaging and chemometrics for classifying plastics with brominated flame retardants. *J. Spectral Imaging* (2019). <https://doi.org/10.1255/jsi.2019.a1>
  28. Paul, A., Wander, L., Becker, R., Goedecke, C., Braun, U.: High-throughput NIR spectroscopic (NIRS) detection of microplastics in soil. *Environmental Science and Pollution Research* (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2180-2>
  29. Kiessling, C.: Herstellung und Charakterisierung von sprühgetrockneten Kunststoffpartikeln. Bachelorarbeit, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hof (2022)
  30. Alerstam, E., Lo, W.C.Y., Han, T.D., Rose, J., Andersson-Engels, S., Lilge, L.: Next-generation acceleration and code optimization for light transport in turbid media using GPUs. *Biomedical optics express* (2010). <https://doi.org/10.1364/BOE.1.000658>
  31. Segré, G., Silberberg, A.: Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow Part 1. Determination of local concentration by statistical analysis of particle passages through crossed light beams. *J. Fluid Mech.* (1962). <https://doi.org/10.1017/S002211206200110X>
  32. Segré, G., Silberberg, A.: Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow Part 2. Experimental results and interpretation. *J. Fluid Mech.* (1962). <https://doi.org/10.1017/S0022112062001111>
  33. *PlasticsEurope: Plastics - the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data.* <https://www.plasticseurope.org/de/resources/publications/670-plastics-facts-2018> (2019)
  34. Glöckler, F., Foschum, F., Kienle, A.: Continuous Sizing and Identification of Microplastics in Water. *Sensors (Basel, Switzerland)* (2023). <https://doi.org/10.3390/s23020781>

## 10 Anhang

### 10.1 Visuelle Bewertung von bewitterten und unbewitterten Kunststoffplatten

Tabelle 12: links) unbewitterte und rechts) nach DIN EN ISO 4892-2, Verfahren A1 mit Beregnung über 1.000 h bewitterte Kunststoffprobe.

Visuelle Bewertung	Veränderung durch Bewitterung
<p><b><u>PS</u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Starke Vergilbung</li> <li>• Oberfläche stark angeraut</li> </ul>
<p><b><u>PE</u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Leichte farbliche Veränderung</li> <li>• Oberfläche angeraut</li> </ul>
<p><b><u>PP</u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Leichte farbliche Veränderung</li> <li>• Oberfläche wenig angeraut</li> </ul>
<p><b><u>PET</u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• farbliche Veränderung</li> <li>• Oberfläche wenig angeraut</li> </ul>

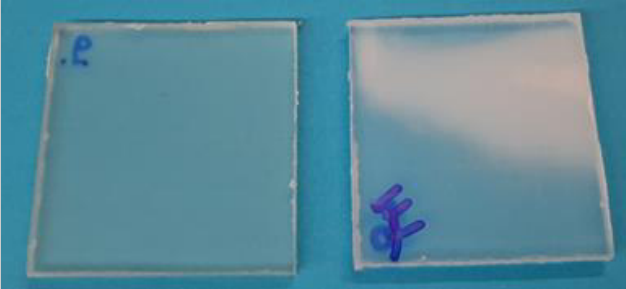

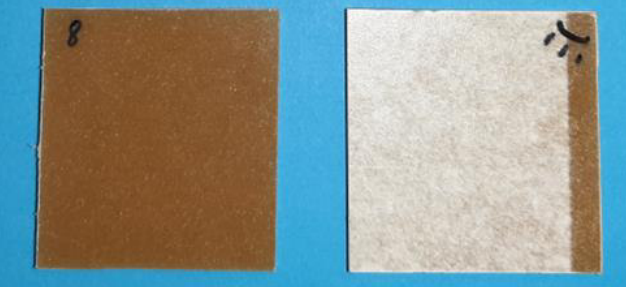
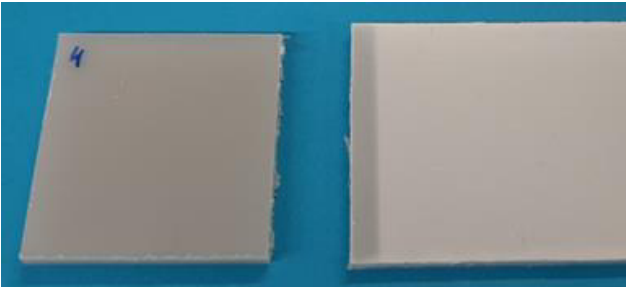
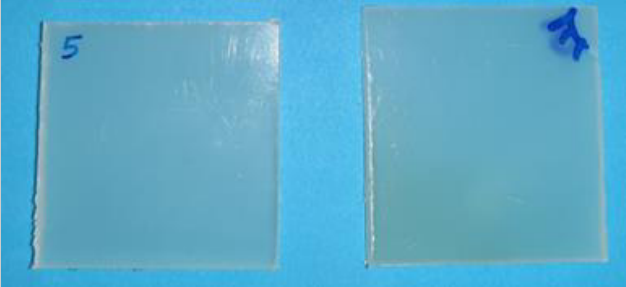
Visuelle Bewertung	Veränderung durch Bewitterung
<p><b><u>PLA</u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kaum Veränderung aufgrund der Bewitterung</li> </ul>
<p><b><u>PE+CaCO<sub>3</sub></u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kaum Veränderung aufgrund der Bewitterung</li> </ul>
<p><b><u>WPC-Kunststoffprobe (PP mit 40 % Holzanteil)</u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kunststofffilm auf der Oberfläche abgetragen</li> <li>• Starke farbliche Veränderung</li> <li>• Oberfläche angeraut</li> </ul>
<p><b><u>PP+Talkum</u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kunststofffilm auf der Oberfläche abgetragen</li> <li>• Starke farbliche Veränderung</li> <li>• Oberfläche angeraut</li> </ul>
<p><b><u>PP+UV</u></b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kaum Veränderung aufgrund der Bewitterung</li> </ul>

Tabelle 13: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50 µm); mitte) REM-Draufsicht (500-fache Vergrößerung, MSB 100 µm) und unten) REM-Schnitt (2.000-fache Vergrößerung MSB 30 µm) von PE vor und nach Bewitterung.

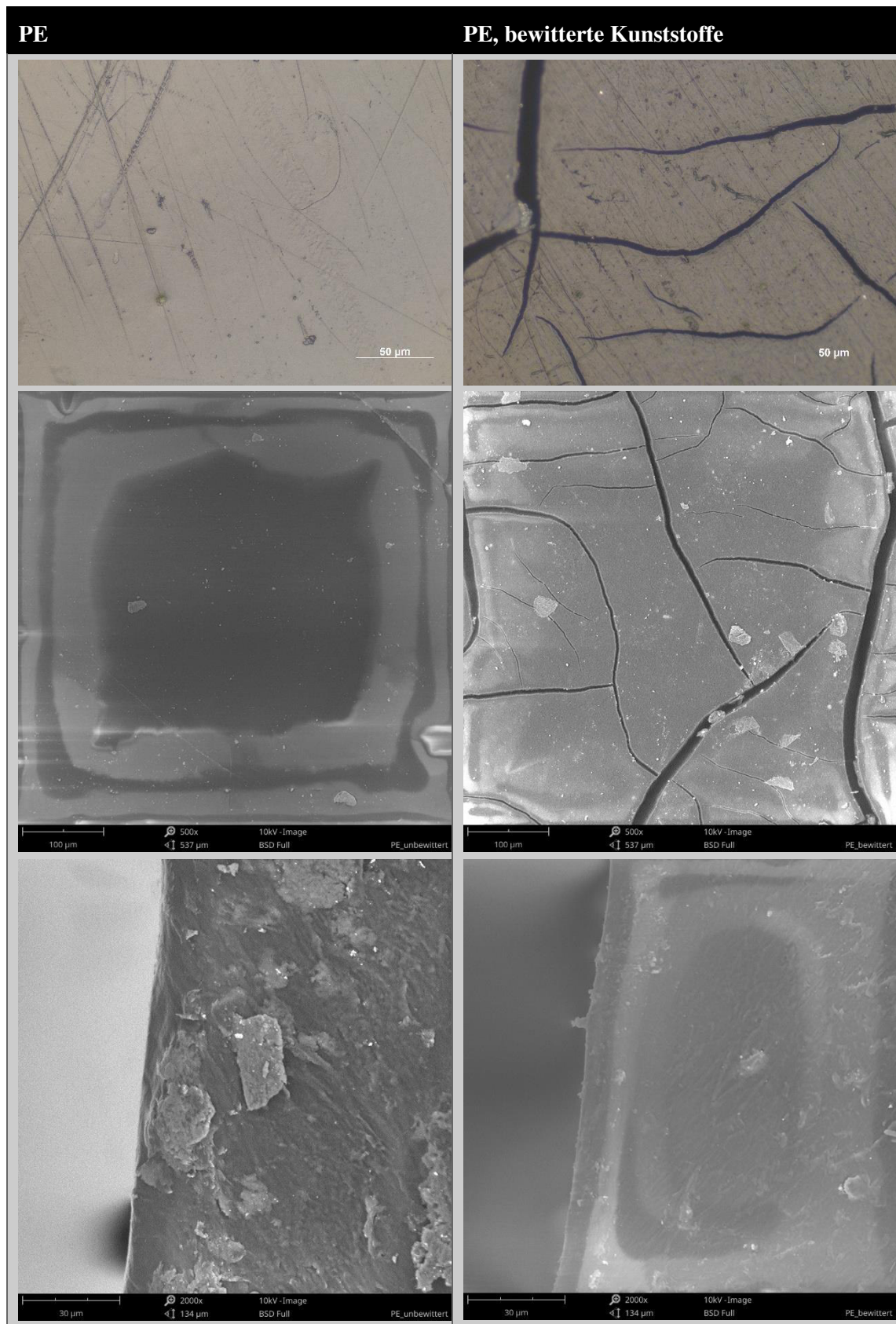


Tabelle 14: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50  $\mu\text{m}$ ); mitte) REM-Draufsicht (500-fache Vergrößerung, MSB 100  $\mu\text{m}$ ) und unten) REM-Schnitt (2.000-fache Vergrößerung MSB 30  $\mu\text{m}$ ) von PP vor und nach Bewitterung.

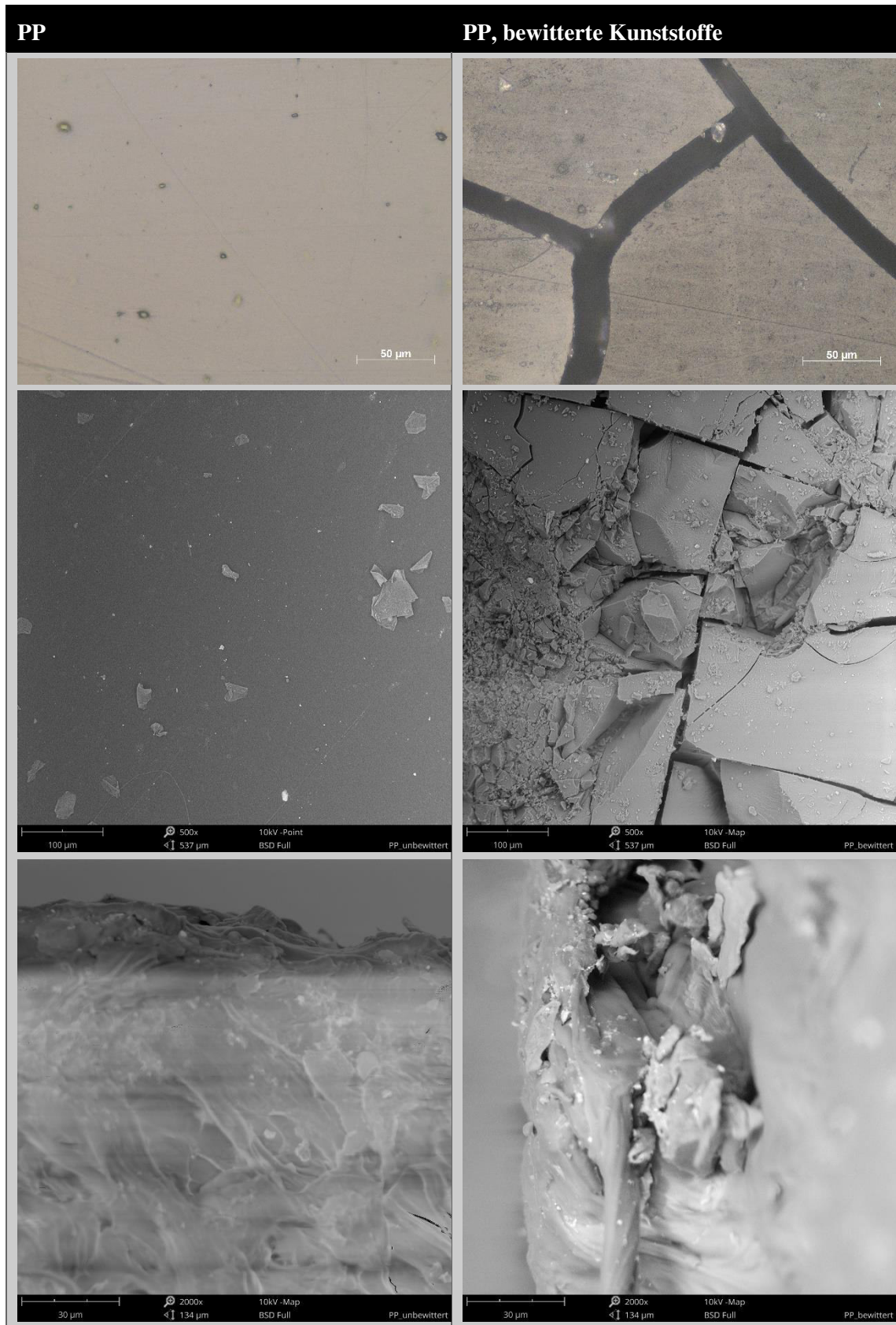


Tabelle 15: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50 µm); mitte) REM-Draufsicht (500-fache Vergrößerung, MSB 100 µm) und unten) REM-Schnitt (2.000-fache Vergrößerung MSB 30 µm) von PET vor und nach Bewitterung.

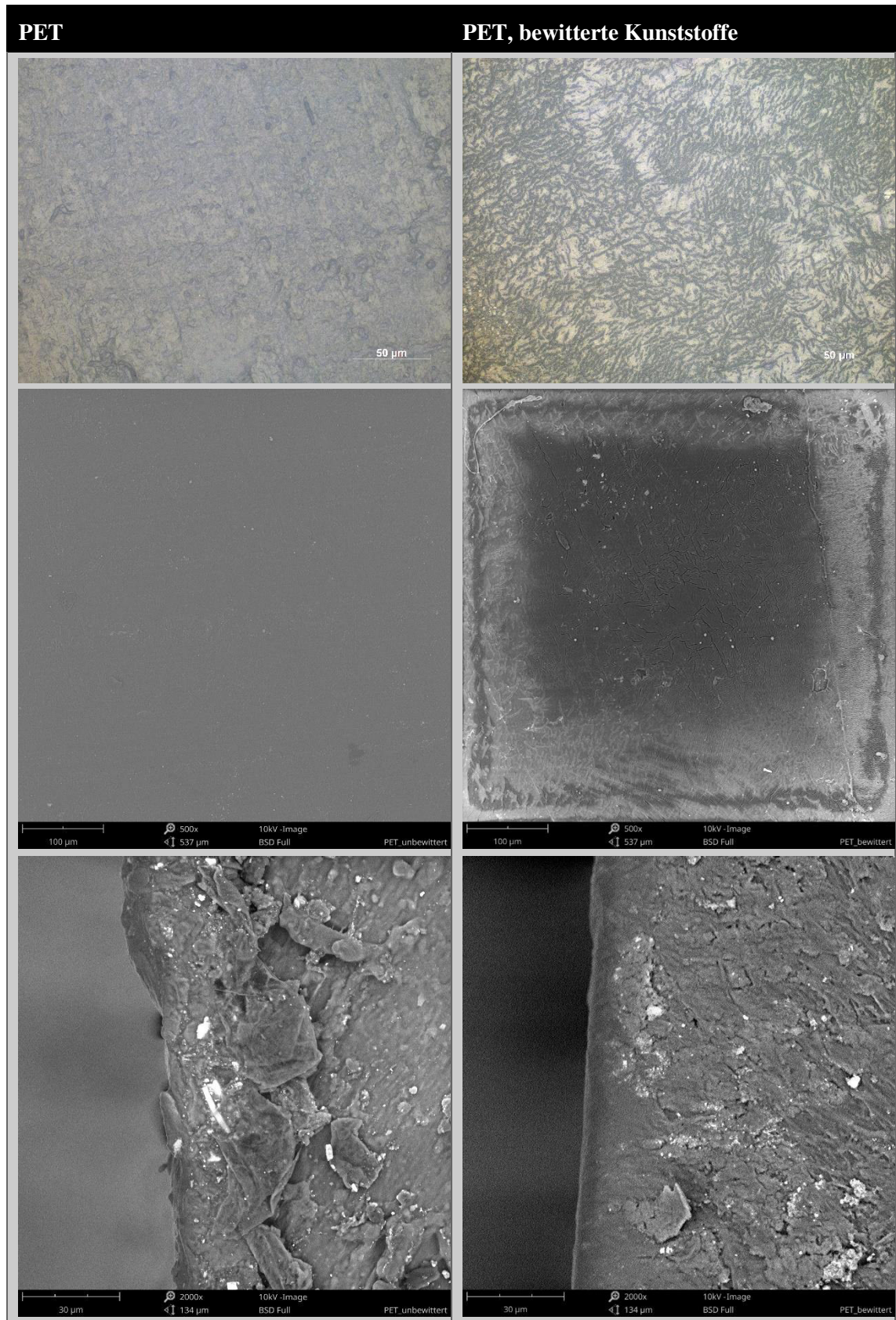


Tabelle 16: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50  $\mu\text{m}$ ); mitte) REM-Draufsicht (500-fache Vergrößerung, MSB 100  $\mu\text{m}$ ) und unten) REM-Schnitt (2.000-fache Vergrößerung MSB 30  $\mu\text{m}$ ) von PLA vor und nach Bewitterung.

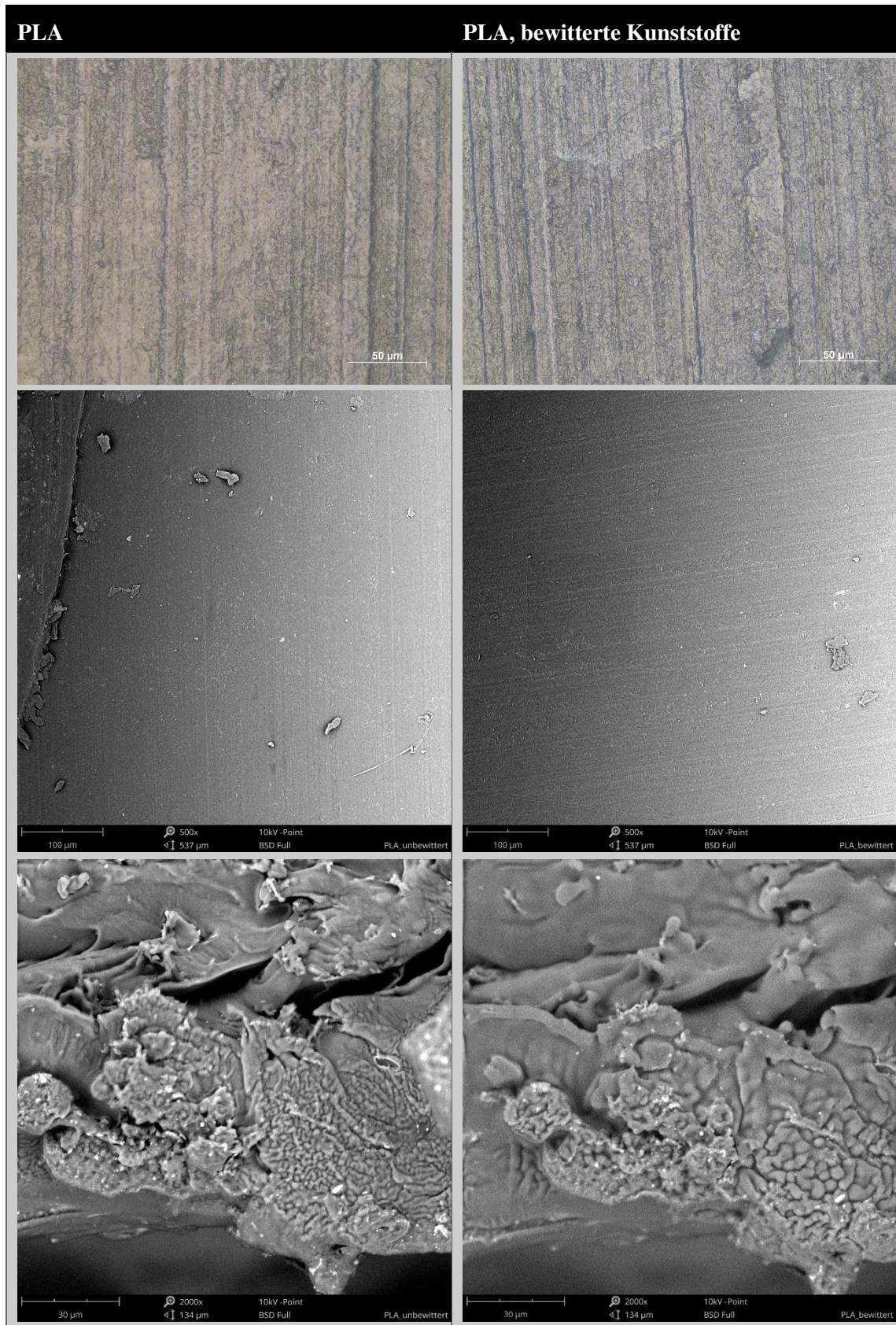




Tabelle 17: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50  $\mu\text{m}$ ); mitte) REM-Draufsicht (500-fache Vergrößerung, MSB 100  $\mu\text{m}$ ) und unten) REM-Schnitt (2.000-fache Vergrößerung MSB 30  $\mu\text{m}$ ) von PE+CaCO<sub>3</sub> vor und nach Bewitterung.

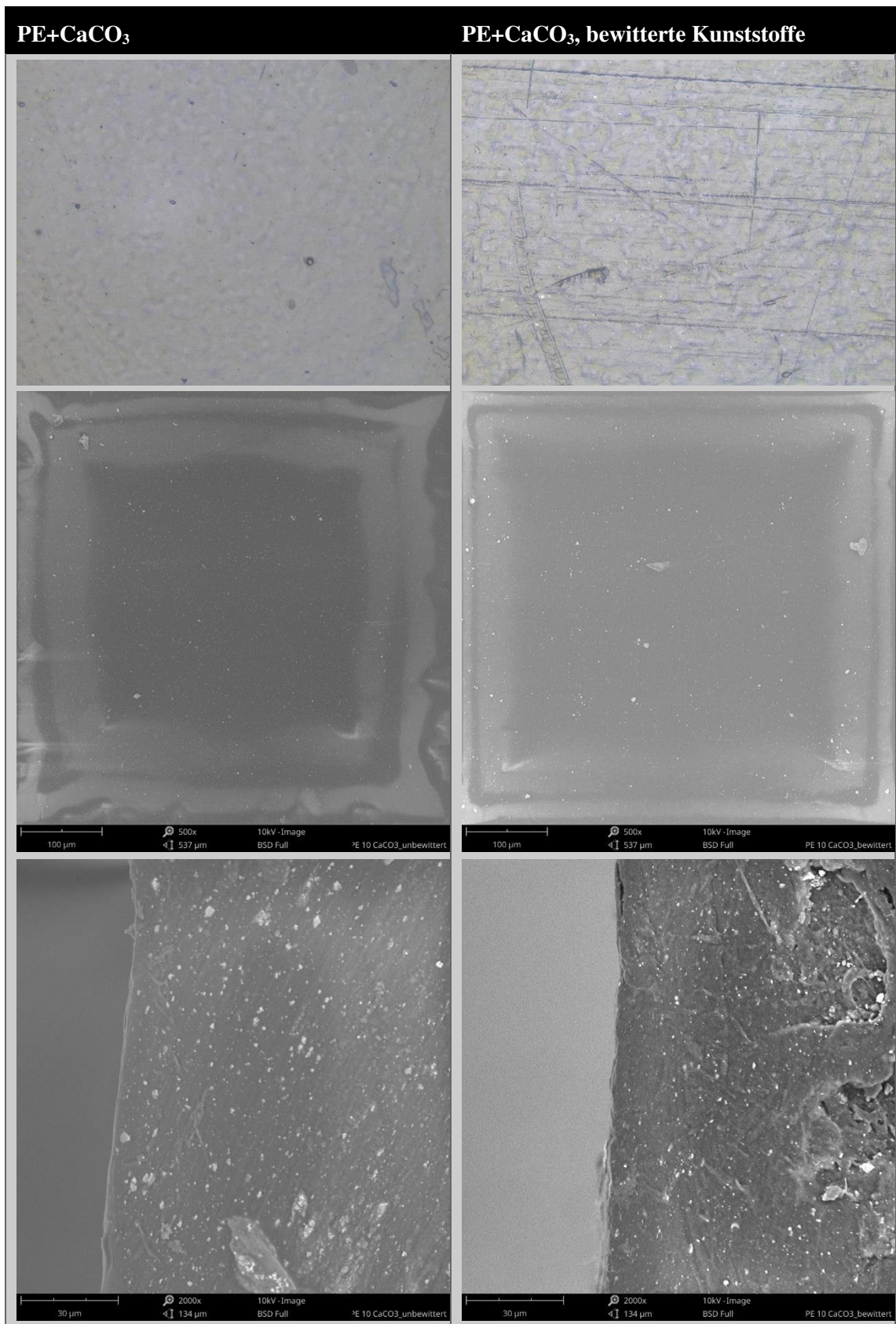


Tabelle 18: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50  $\mu\text{m}$ ); mitte) REM-Draufsicht (500-fache Vergrößerung, MSB 100  $\mu\text{m}$ ) und unten) REM-Schnitt (500-fache Vergrößerung MSB 100  $\mu\text{m}$ ) von WPC vor und nach Bewitterung.

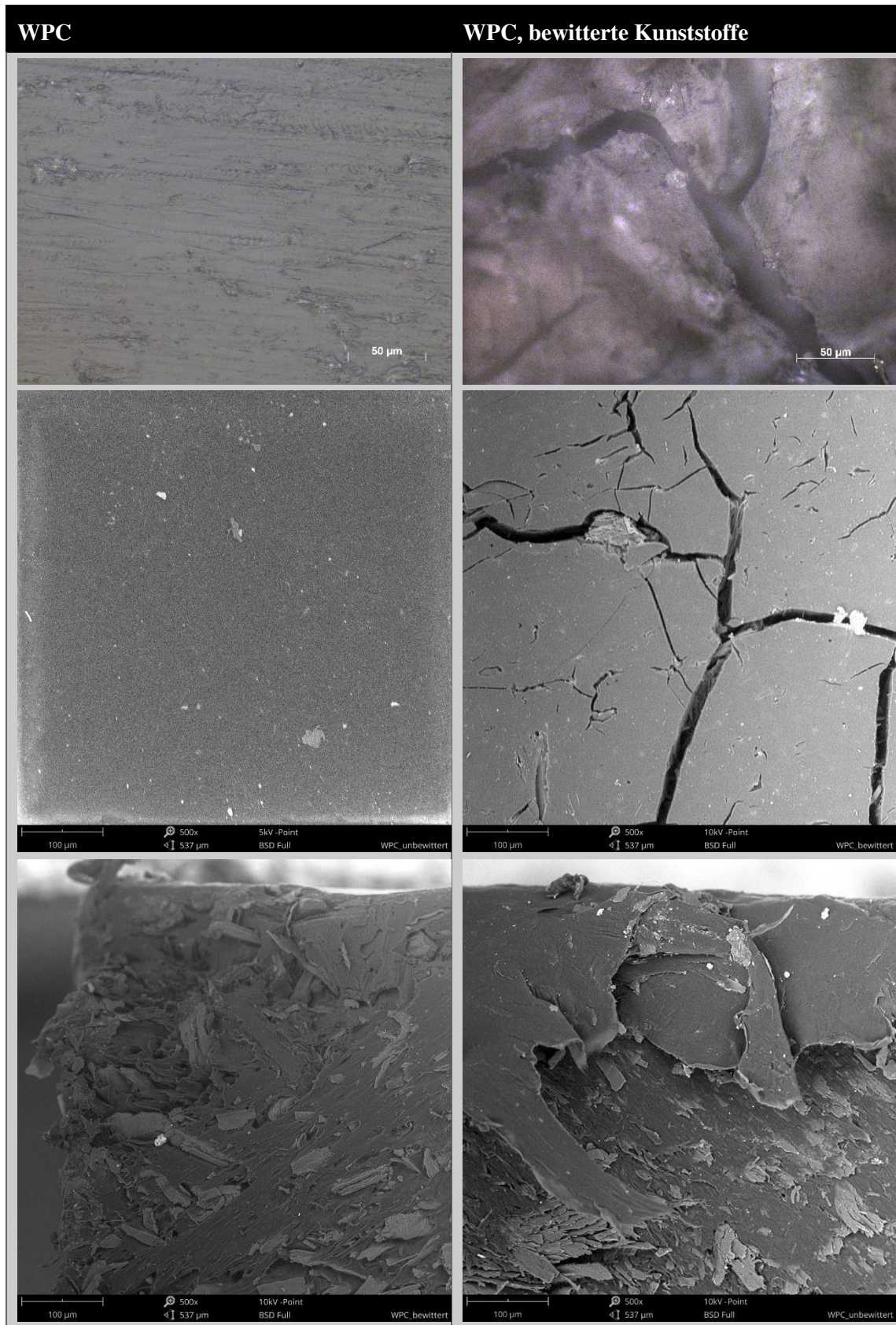


Tabelle 19: oben) Mikroskop:(500-fache Vergrößerung, Maßstabsbalken (MSB) 50 µm); mitte) REM-Draufsicht (500-fache Vergrößerung, MSB 100 µm) und unten) REM-Schnitt (2.000-fache Vergrößerung MSB 30 µm) von PP+Talkum vor u. nach Bewitterung.

