

**Dichteseperation von Mikroplastik aus Sand: Etablierung einer Methode mit dem
umweltverträglichen Salz Magnesiumchlorid**

Bachelorarbeit

an der

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Umwelttechnik

Vorgelegt von

Stephan Basilius Schuster

Hamburg am 22.11.2022

1. Gutachterin: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gesine Witt
2. Gutachter: M. Sc. Moritz Kielmann

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe erstellt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Zusammenfassung

Die Verschmutzung der Umwelt durch Kunststoffe und das aus den Kunststoffen entstehende Mikroplastik ist ein weitverbreitetes und gut bekanntes Problem. Es wurden weltweit zahlreiche Studien zum Nachweis und der Quantifizierung von Mikroplastik in den verschiedenen Umweltkompartimenten durchgeführt. Es gibt jedoch keine standardisierten Verfahren für den Nachweis und die Quantifizierung von Mikroplastik in der Umwelt. Die bisherigen Studien unterscheiden sich in ihrer Durchführung und Auswertung teilweise grundlegend. Deshalb ist nur eine schlechte bis keine Vergleichbarkeit der Studien untereinander gegeben.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Etablierung einer Methode zur Dichteseparation von Mikroplastik aus Sand mit dem umweltverträglichen Salz MgCl_2 . Hierfür werden die Salze MgCl_2 und NaCl im Hinblick auf ihre Eignung zur Dichteseparation, anhand ihrer Wiederfindungsraten von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) in verschiedenen Korngrößenkategorien, untersucht und verglichen.

Zusammenfassend lassen sich folgende Ergebnisse herausstellen. Die Ansätze mit MgCl_2 weisen tendenziell höhere Wiederfindungsraten auf als Ansätze mit NaCl . Der Unterschied ist vermutlich auf die erhöhte Dichte von MgCl_2 im Vergleich zu NaCl zurückzuführen. Dieser ist jedoch nicht signifikant. Lediglich im Korngrößenbereich von 0,5 mm – 0,25 mm konnte eine Diskriminierung der Wiederfindungsraten bei Ansätzen mit NaCl festgestellt werden. Die Handhabung von NaCl ist bei dem Ansetzen der Salzlösungen und den beiden Filtrationen, im Vergleich zu MgCl_2 , vorteilhaft. Es werden weniger Zeit und weniger Gerätschaften benötigt. Die Toxizität von MgCl_2 ist im Vergleich zu NaCl leicht erhöht. Jedoch sind das Risiko und die Auswirkungen der Anwendungen beider Salze als gering einzustufen. Die Anschaffung von MgCl_2 ist teurer als die von NaCl .

Während MgCl_2 tendenziell höhere Wiederfindungsraten und keine Diskriminierung von bestimmten Korngrößen aufweist, ist NaCl deutlich einfacher in der Handhabung. Die Vorteile in der Handhabung von NaCl werden jedoch durch die Verwendung von MgCl_2 -Hexahydrat, anstelle von wasserfreiem MgCl_2 , gemindert. Unter Berücksichtigung der Anpassungen der Methode kann eine Empfehlung für MgCl_2 ausgesprochen werden.

Abstract

Pollution of the environment by plastics and the microplastics that result from plastics is a widespread and well known problem. Numerous studies have been conducted worldwide on the detection and quantification of microplastics in the various environmental compartments. However, there are no standardised methods for the detection and quantification of microplastics in the environment. The studies conducted to date differ in part fundamentally in their implementation and evaluation. Therefore, there is only poor or no comparability between the studies.

The aim of the present work is therefore to establish a method for density separation of microplastics from sand with the environmentally compatible salt MgCl_2 . For this purpose, the salts MgCl_2 and NaCl are investigated and compared with regard to their suitability for density separation of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in different particle size categories.

In summary, the following results can be highlighted. The approaches with MgCl_2 tend to have higher recovery rates than approaches with NaCl . The difference is probably due to the increased density of MgCl_2 compared to NaCl . However, this is not significant. Only in the particle size range of 0.5 mm - 0.25 mm could a discrimination of the recovery rates be observed in approaches with NaCl . The handling of NaCl is advantageous in the preparation of the salt solutions and the two filtrations, compared to MgCl_2 . Less time and less equipment are needed. The toxicity of MgCl_2 is slightly increased compared to NaCl . However, the risk and effects of the applications of both salts are considered low. The acquisition of MgCl_2 is more expensive than the acquisition of NaCl .

While MgCl_2 tends to have higher recoveries and no discrimination against specific particle sizes, NaCl is much easier to handle. However, the handling advantages of NaCl are diminished by the use of MgCl_2 hexahydrate, instead of anhydrous MgCl_2 . Taking into account the adaptations of the method, a recommendation can be made for MgCl_2 .

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Separation von Polymertypen unter der Verwendung bestimmter Salzlösungen (Prata et al. 2019), Kennzeichnung: +: Separation, ±: mögliche Separation, -: keine Separation, Polymere: PE: Polyethylen, PP: Polypropylen, PS: Polystyrol, PA: Polyamid (Nylon), POM: Polyoxymethylen, PVA: Polyvinylalkohol, PVC: Polyvinylchlorid, PMA: Polymethylacrylat, PET: Polyethylenterephthalat, PU: Polyurethan	7
Tabelle 2: Probenliste; Abkürzungen: MP: Mikroplastik, PE: Polyethylen, PP: Polypropylen	11
Tabelle 3: Wiederfindungsraten in % mit und ohne Ausreißer	19
Tabelle 4: Geräte und Chemikalien.....	25
Tabelle 5: Ergebnisse der Dichteseparationen	28

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Quellen und Eintragspfade von Mikroplastik in die Umwelt ; Thermische Verwertung grau unterlegt: gilt als endgültiger Austritt des Mikroplastiks aus dem System (Waldschläger 2019)	2
Abbildung 2: Strukturformel Polyethylen (Kunststoffrohrverband e.V. 2022a)	4
Abbildung 3: Strukturformel Polypropylen (Kunststoffrohrverband e.V. 2022c)	4
Abbildung 4: Schematischer Ablauf der Methode	13
Abbildung 5: Vakuumfiltrationsanlage mit Glastrichter als Dichteseparator oberhalb befestigt	14
Abbildung 6: Dichteseparatoren	16
Abbildung 7: Mittelwerte der WFR von $MgCl_2$ und $NaCl$	20

Abkürzungsverzeichnis

DS	Dichteseparator
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
RW	Reinstwasser
WFR	Wiederfindungsrate

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis.....	IV
Abbildungsverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VI
1 Einleitung und theoretischer Hintergrund.....	1
1.1 Mikroplastik in der Umwelt	1
1.1.1 Eintragspfade und Quellen von Mikroplastik.....	1
1.1.2 Die Polymere Polyethylen und Polypropylen.....	3
1.1.3 Mikroplastik als Schadstoff	4
1.2 Übersicht verschiedener Methoden	5
1.2.1 Probenahme und Angabe der ermittelten Konzentration.....	5
1.2.2 Separation des Mikroplastiks aus der Probe.....	6
1.2.3 Probenaufbereitung/Entfernung des organischen Materials.....	7
1.2.4 Identifikation und Quantifizierung.....	8
1.2.5 Auswahl der Salze und Ziel der Arbeit	8
2 Material und Methoden.....	10
2.1 Versuchskonzept	10
2.2 Ansetzen der gesättigten NaCl-Lösung	13
2.3 Ansetzen der gesättigten MgCl ₂ -Lösung	14
2.4 Einwaage Sand und Mikroplastik	15
2.5 Ansetzen des Sand-Mikroplastik-Gemisches und erste Dichteseperation	15
2.6 Erste Filtration.....	15
2.7 Zweite Dichteseperation und Aufbau des Dichteseperators	16
2.8 Zweite Filtration und Trocknung.....	17
2.9 Auswertung	17
3 Ergebnisse	19
4 Diskussion.....	21
5 Fazit	24
6 Anhang	25
6.1 Geräte und Chemikalien	25
6.2 Ergebnisse der Dichteseperationen	28
Literaturverzeichnis.....	30

1 Einleitung und theoretischer Hintergrund

1.1 Mikroplastik in der Umwelt

Die Umweltverschmutzung durch Kunststoffe ist ein weit verbreitetes und bekanntes Problem (Cutroneo et al. 2021). Mikroplastik spielt dabei eine besondere Rolle, denn es ist ubiquitär und damit in allen Bereichen der Umwelt vorhanden und nachweisbar (Miklos, Obermaier, Jekel 2016). Kunststoffpartikel mit einer Größe von bis zu 5 mm werden als Mikroplastik definiert. Dabei wird zwischen primärem und sekundärem Mikroplastik unterschieden. Primäres Mikroplastik wird zum Beispiel in Kosmetika oder in der Industrie als Scheuermittel bewusst hergestellt und eingesetzt. Sekundäres Mikroplastik hingegen entsteht durch den Abbau und die Zersetzung von größeren Kunststoffobjekten (Prata et al. 2019).

1.1.1 Eintragspfade und Quellen von Mikroplastik

Die Haupteintragspfade von Mikroplastik in die aquatische Umwelt sind Oberflächenabfluss und Windverwehungen (Waldschläger 2019). Eine Übersicht der Quellen von Mikroplastik sowie deren Eintragspfade sind in Abbildung 1 dargestellt und werden im Folgenden exemplarisch beschrieben.

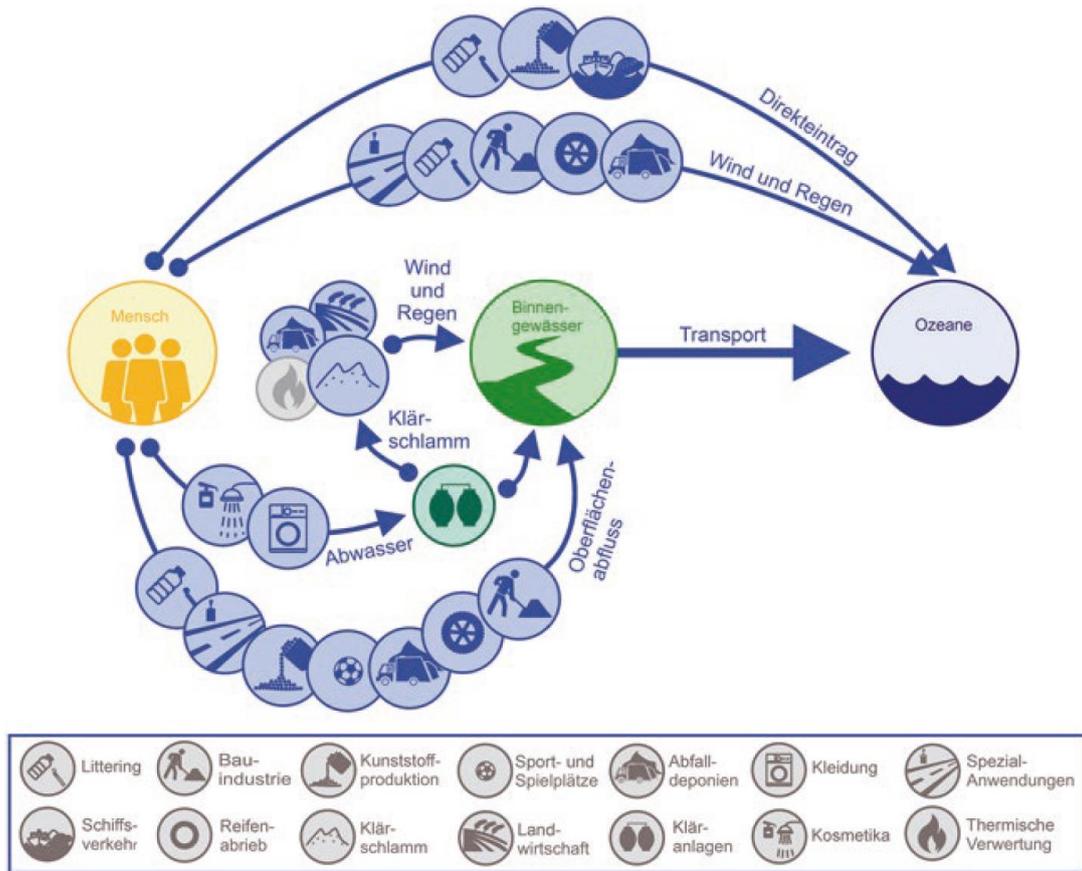


Abbildung 1: Quellen und Eintragspfade von Mikroplastik in die Umwelt ; Thermische Verwertung grau unterlegt: gilt als endgültiger Austritt des Mikroplastiks aus dem System (Waldschläger 2019)

Eine Quelle für Mikroplastik in der aquatischen Umwelt ist das Littering. Durch Littering, also das Verschmutzen von Räumen und Flächen durch die unsachgemäße Entsorgung von (Kunststoff-)Müll, gelangt Makroplastik direkt in die Umwelt. Dieses degradiert als Folge verschiedener Prozesse und liegt dann als sekundäres Mikroplastik vor. Es gelangt direkt oder über Oberflächenabfluss und Binnengewässer in die Ozeane (Waldschläger 2019).

Es kann auch bei der sachgemäßen Entsorgung von Müll, wie zum Beispiel auf Deponien, zu einer weiteren Verbreitung des entsorgten Kunststoffes kommen. Der über die Zeit zu Mikroplastik degradierte Kunststoff kann über Deponiesickerwasser, Wind und Regen weiter verbreitet werden (Waldschläger 2019).

Eine weitere Quelle für Mikroplastik ist Reifenabrieb, der im Straßenverkehr entsteht. Er wird über Wind, Regen sowie Oberflächenabflüsse weiterverbreitet und gelangt so über Binnengewässer bis in die Ozeane (Waldschläger 2019). Laut (Kole et al. 2017) trägt der Reifenabrieb 5 – 10% des gesamten Plastikeintrags in die Ozeane bei.

Primäres Mikroplastik wird bei der Herstellung von Kosmetika eingesetzt, um bestimmte Produkteigenschaften zu erlangen. Dieses Mikroplastik, enthalten in zum Beispiel Zahnpasta, Duschgel oder Peelings, gelangt bei oder nach der Anwendung meist direkt in den Abfluss (Waldschläger 2019).

Auch die Fasern, welche sich beim Waschen von synthetischer Kleidung lösen, gelangen direkt in den Abfluss (Waldschläger 2019).

Das Mikroplastik aus Kosmetika und synthetischer Kleidung wird dann mit dem Abwasser in Kläranlagen transportiert. Dort kann es aufgrund seiner Form nicht vollständig zurückgehalten werden und wird teilweise an Oberflächengewässer abgegeben (Waldschläger 2019). Das in der Kläranlage abgetrennte Mikroplastik befindet sich größtenteils im Klärschlamm. Dieser Klärschlamm wird deponiert, als Dünger in der Landwirtschaft genutzt oder thermisch verwertet. Wenn Klärschlamm als Dünger auf Feldern ausgebracht wird, kann das enthaltene Mikroplastik durch Regen und Wind weiterverbreitet werden. Es gelangt so beispielsweise in Binnengewässer und letztendlich in die Ozeane. Auch wenn der Klärschlamm deponiert wird, kann es durch Windverwehungen oder Deponiesickerwässer zu einer weiteren Verbreitung des Mikroplastiks bis in die Ozeane kommen (Waldschläger 2019). Lediglich bei der thermischen Verwertung wird davon ausgegangen, dass die Kunststoffe vollständig zerstört und nicht weiter in der Umwelt verbreitet werden (Liebmann et al. 2015).

1.1.2 Die Polymere Polyethylen und Polypropylen

Den größten Anteil an der jährlichen Produktionsmenge von Kunststoffen in Deutschland haben Polyethylen (PE) mit 3,2 Mio. t und Polypropylen (PP) mit 2,0 Mio. t (Miklos, Obermaier, Jekel 2016). Sie stellen auch bei den in Gewässern nachgewiesenen Mikroplastik-Arten den größten Anteil dar (Scherer et al. 2020). Aufgrund dieser Aspekte werden in dieser Arbeit PE- und PP-Partikel in verschiedenen Korngrößen auf ihr Verhalten bei der Dichteseparation aus Sand untersucht.

PE ist ein synthetisches Polymer, das aus langkettigen Molekülen aufgebaut ist. Die langkettigen Moleküle basieren auf dem Monomer Ethylen mit der Summenformel

C₂H₄. Die Strukturformel von PE ist in Abbildung 2 dargestellt. Es wird durch Polymerisation des Monomeres Ethylen hergestellt und weist je nach Verzweigungsgrad der Molekülketten unterschiedliche Dichten auf. Man unterscheidet zwischen stark verzweigtem PE mit geringerer Dichte (LD-PE) und dem größtenteils unverzweigten PE mittlerer und höherer Dichte (MD-PE und HD-PE) (Kunststoffrohrverband e.V. 2022a). PE hat eine Dichte von 0,89 – 0,98 g/cm³ (Waldschläger 2019). Einsatzfelder der üblichen Polymerarten von PE sind unter anderem Plastiktüten und Microbeads (Waldschläger 2019).

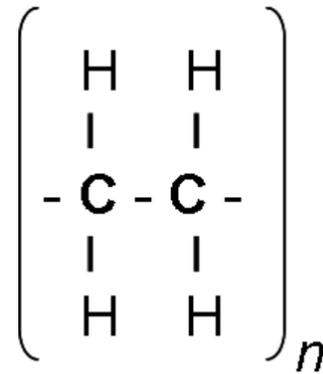


Abbildung 2: Strukturformel Polyethylen (Kunststoffrohrverband e.V. 2022a)

PP ist ein synthetisches Polymer, das aus langkettigen Molekülen aufgebaut ist. Die langkettigen Moleküle basieren auf dem Monomer Propen mit der Summenformel C₃H₆ (Kunststoffrohrverband e.V. 2022c). Die Strukturformel von PP ist in Abbildung 3 dargestellt. PP wird durch Polymerisation des Monomeres Propen hergestellt (Kunststoffrohrverband e.V. 2022b). PP hat eine Dichte von

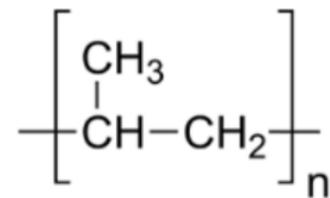


Abbildung 3: Strukturformel Polypropylen (Kunststoffrohrverband e.V. 2022c)

0,83 – 0,92 g/cm³ (Waldschläger 2019). Einsatzfelder der üblichen Polymerarten von PP sind unter anderem Seile und Flaschenverschlüsse (Waldschläger 2019).

1.1.3 Mikroplastik als Schadstoff

Ein wichtiger Aspekt der Mikroplastik-Problematik ist, dass sich vor allem organische Schadstoffe an den Mikroplastik-Partikeln anlagern (Miklos, Obermaier, Jekel 2016). Das belastete Mikroplastik kann in der Umwelt von Organismen aufgenommen werden (Masura et al. 2015). Es stellt damit ein potentielles Risiko für die Organismen dar (Cole et al. 2011). Daher besteht ein Bedarf der Identifikation und Quantifizierung des Mikroplastik in den verschiedenen Bereichen der Umwelt. Um Mikroplastik in Umweltproben quantifizieren zu können, ist es notwendig dieses von der Umweltprobe abzutrennen (Prata et al. 2019).

1.2 Übersicht verschiedener Methoden

Es gibt kein standardisiertes Verfahren zur Separation von Mikroplastik aus Umweltproben (Prata et al. 2019). Dies führt dazu, dass die einzelnen Studien und ihre Ergebnisse kaum vergleichbar sind (Miklos, Obermaier, Jekel 2016). Momentan wird eine Vielzahl verschiedener Methoden angewandt. Diese unterscheiden sich teilweise grundlegend in den Aspekten der Probenahme, der Separation aus der Probe und des Aufschlusses zur Entfernung des organischen Materials. Außerdem unterscheiden sie sich in der Identifikation sowie Quantifizierung des Mikroplastik (Prata et al. 2019).

Da sich diese Arbeit mit der Abtrennung von Mikroplastik aus Sand beschäftigt, wird im Folgenden lediglich ein Überblick über solche Methoden gegeben, in welchen Sedimente analysiert werden.

1.2.1 Probenahme und Angabe der ermittelten Konzentration

Der erste Aspekt, in dem sich die verschiedenen Methoden unterscheiden, ist die Probenahme der Sedimente. Da die Verteilung von Mikroplastik im Sediment abhängig von der Hydrographie, wie Winden und Strömungen ist, sind die Mikroplastik -Partikel ungleichmäßig im Sediment verteilt. Dadurch ist die Menge des abgetrennten Mikroplastik stark von dem Ort der Probenahme abhängig. Es kann, zum Beispiel an der Gezeitenlinie, zu einer Akkumulation von Mikroplastik kommen, was zu einer Überschätzung der Mikroplastik -Menge im Sediment führen würde (Hanvey et al. 2017). Aus diesem Grund wäre nach (Prata et al. 2019) eine einheitliche Definition der Probenahme von Sedimenten notwendig.

Bei Sedimentproben werden die Konzentrationen von Mikroplastik in einigen Studien auf ihr Trockengewicht bezogen angegeben, während in anderen Studien der Bezug zum Nassgewicht hergestellt wird (Prata et al. 2019). Die National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) empfiehlt hier, die Konzentrationen bezogen auf das Trockengewicht anzugeben. Dabei würden Abweichungen der Konzentrationsbestimmung, welche auf Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes der

Probe beruhen, vermieden werden (Masura et al. 2015). Es wird außerdem empfohlen, mehrere Replikate der Proben anzusetzen (Prata et al. 2019).

1.2.2 Separation des Mikroplastiks aus der Probe

Ein weiterer Punkt, in dem sich die durchgeführten Methoden unterscheiden, ist die Art der Separation des Mikroplastik aus der Probe. Vor der Separation werden Sedimentproben in manchen Studien in Form einer groben Siebung vorbehandelt, um das Probenvolumen zu verringern und große Feststoffpartikel zu entfernen (Masura et al. 2015). Die Separation von Mikroplastik aus Sediment geschieht in Form einer Dichteseparation. Aufgrund der geringeren Dichte von Mikroplastik ($0,8 - 1,6 \text{ g/cm}^3$) kann es durch Flotation oder Schlämmen vom Sediment ($2,7 \text{ g/cm}^3$) abgetrennt werden (Prata et al. 2019). Dies geschieht meist durch Mischen der Sedimentproben mit gesättigten Salzlösungen gefolgt von einer Ruhephase (Prata et al. 2019). Das Sediment setzt sich am Boden ab, während sich das Mikroplastik und andere flotierende Feststoffe im Überstand anreichern (Masura et al. 2015). Dieser Überstand wird dann filtriert, um die flotierenden Feststoffe abzutrennen. Bei den Filtrationen variieren die verwendeten Porengrößen der Filter stark. Sie reichen bei Sedimentproben von $0,2 \mu\text{m}$ bis $200\mu\text{m}$. Dabei bestimmt die verwendete Porengröße des Filters die kleinste nachweisbare Korngröße von Mikroplastik-Partikeln (Prata et al. 2019).

Eine Auswahl, der in den verschiedenen Studien verwendeten Salze, ist in Tabelle 1 gegeben. Sie zeigt die verwendeten Salze sowie die untersuchten Mikroplastik - Polymere und gibt an, ob eine Abtrennung dieser mit dem jeweiligen Salz erfolgreich war (Prata et al. 2019).

Tabelle 1: Separation von Polymertypen unter der Verwendung bestimmter Salzlösungen (Prata et al. 2019),
 Kennzeichnung: +: Separation, ±: mögliche Separation, -: keine Separation, Polymere: PE: Polyethylen, PP:
 Polypropylen, PS: Polystyrol, PA: Polyamid (Nylon), POM: Polyoxymethylen, PVA: Polyvinylalkohol, PVC:
 Polyvinylchlorid, PMA: Polymethylacrylat, PET: Polyethylenterephthalat, PU: Polyurethan

Polymer	Dichte (g cm ⁻³)	Wasser	NaCl	NaI	ZnBr ₂
		1 g cm ⁻³	1.2 g cm ⁻³	1.6 g cm ⁻³	1.7 g cm ⁻³
PP	0.9–0.91	+	+	+	+
PE	0.92–0.97	+	+	+	+
PA	1.02–1.05	–	+	+	+
PS	1.04–1.1	–	+	+	+
Acryl	1.09–1.20	–	+	+	+
PMA	1.17–1.20	–	+	+	+
PU	1.2	–	+	+	+
PVC	1.16–1.58	–	±	+	+
PVA	1.19–1.31	–	±	+	+
Alkyd	1.24–2.10	–	–	+	+
Polyester	1.24–2.3	–	–	+	+
PET	1.37–1.45	–	–	+	+
POM	1.41–1.61	–	–	±	+

1.2.3 Probenaufbereitung/Entfernung des organischen Materials

Sedimentproben enthalten organisches Material, welches die Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastik erschwert bzw. behindert (Miklos, Obermaier, Jekel 2016). Aus diesem Grund ist eine Entfernung des organischen Materials durch einen Aufschluss notwendig (Masura et al. 2015), bei welchem die chemische und strukturelle Integrität der Polymere nicht beeinflusst wird (Prata et al. 2019). In den verschiedenen von (Prata et al. 2019) untersuchten Methoden werden unterschiedlichste Arten von Aufschlüssen angewandt. Es werden Aufschlüsse mit Säuren, Basen, Oxidationsmitteln und Enzymen durchgeführt (Prata et al. 2019). Säureaufschlüsse haben dabei den Nachteil, dass einige Polymere, vor allem bei hohen Temperaturen und Konzentrationen, wenig säurebeständig sind und abgebaut werden. Dies würde zu einer Unterschätzung der Mikroplastik-Menge führen (Qiu et al. 2016). Auch bei Alkaliaufschlüssen kann es zur Zersetzung oder Färbung von Polymeren kommen, was zum einen zu einer Unterschätzung und zum anderen zu einer erschwerten Identifikation des Mikroplastiks führt (Qiu et al. 2016).

Die NOAA empfiehlt einen Aufschluss mit H_2O_2 (30%) und einer 0,05 molaren Fe(II) -Lösung (Fenton's reagent) bei 75°C (Masura et al. 2015). Dieser hat nur einen geringen Einfluss auf die Integrität des Mikroplastiks und weist dabei eine effiziente Entfernung des organischen Materials auf (Prata et al. 2019).

Eine weitere Alternative ist der enzymatische Aufschluss. Dieser ist weniger gefährlich für den Anwender als die anderen genannten Aufschlüsse und hat dabei nur einen geringen Einfluss auf die Integrität des Mikroplastik (Maes et al. 2017). Allerdings variiert die Effizienz der Enzyme mit der Art des organischen Materials in der Probe (Courtene-Jones et al. 2017). Des Weiteren ist die Anwendung teuer und zeitaufwändig (Prata et al. 2019).

1.2.4 Identifikation und Quantifizierung

Die abgetrennten Mikroplastik-Partikel werden meist visuell identifiziert und quantifiziert. Die am häufigsten angewendeten Methoden dabei sind die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, visuelle Inspektion und Raman-Spektroskopie (Prata et al. 2019). Die visuell durchgeführten Identifikationen und Quantifizierungen sind dabei allerdings subjektiv und weisen daher von Betrachter zu Betrachter teilweise große Abweichungen auf (Lavers et al. 2016). Sie sind außerdem sehr zeitaufwändig (Prata et al. 2019).

1.2.5 Auswahl der Salze und Ziel der Arbeit

Wie in Punkt 1.2.2 beschrieben, werden verschiedene Salze für die Dichteseparation verwendet. Für diese Arbeit ist die Wahl auf MgCl_2 und NaCl gefallen. Die Wahl des MgCl_2 erfolgte auf Grundlage der Empfehlung in (Cutroneo et al. 2021). Laut (Cutroneo et al. 2021) ist MgCl_2 aufgrund seiner Dichte von ca. $1,31 \text{ g/cm}^3$ besser für die Dichteseparation geeignet als das NaCl , welches von der NOAA empfohlen wird. Des Weiteren ist es nicht teuer und hat keine Gefahrenklassifikation gemäß der REACH- und CLP-Verordnungen (Cutroneo et al. 2021). Außerdem wurde MgCl_2 in keiner, der durch Cutroneo et al. (2021) analysierten Studien, untersucht. Als Vergleichssalz wurde das

NaCl gewählt, da es von der NOAA empfohlen wird und ebenfalls nicht teuer und gut umweltverträglich ist (Masura et al. 2015).

Ziel dieser Arbeit ist die Etablierung einer Methode zur Dichteseperation von Mikroplastik aus Sand mit dem Fokus auf das umweltverträgliche Salz $MgCl_2$. Dabei soll die Eignung der beiden Salze zur Dichteseperation anhand der Wiederfindungsraten (WFR) von verschiedenen Mikroplastik-Polymeren in diversen Korngrößenkategorien verglichen werden. Letztendlich soll auch eine Empfehlung für eines der beiden Salze abgegeben werden.

2 Material und Methoden

2.1 Versuchskonzept

Die durchgeführte Methode beruht auf der Methode der NOAA wie in (Masura et al. 2015) beschrieben und orientiert sich an einzelnen Modifikationen dieser Methode wie in (Zobkov und Esiukova 2017) beschrieben. Außerdem wurden eigene nötige Abwandlungen eingeführt. Es wurde kein Wasserstoffperoxid Aufschluss zur Entfernung des organischen Materials durchgeführt, da anstelle von Sediment ein mit Säure gereinigter Sand verwendet wurde. Der Fokus des Versuches lag auf dem Vergleich der Salzlösungen und nicht auf der Entfernung des organischen Materials aus dem Sediment. Um für eine bessere Vergleichbarkeit so nah wie möglich an der Methode der NOAA zu bleiben, wurde die zweifache Durchführung der Dichteseparationen vor und nach der Entfernung des organischen Materials, beibehalten.

Die verwendeten Geräte und Materialien sind im Anhang in Tabelle 4 aufgelistet. Während der gesamten Versuchsdurchführung wurden alle offenen Behälter zwischenzeitlich mit Alufolie abgedeckt, um Kontaminationen durch z. B. Staub oder Fasern zu verhindern. Die Ansätze wurden so geplant, dass jeweils eine der beiden Salzlösungen mit einer der beiden Sorten Mikroplastik und einer der drei Korngrößenkategorien kombiniert wurde. Von diesen Kombinationen wurden für jeden Ansatz drei Replikate aufgearbeitet. Dabei steht beispielsweise die Probenbezeichnung „MgPE1 1 - 0,5“ (siehe Tabelle 2) für das erste Replikat eines Ansatzes mit $MgCl_2$ -Lösung als Salzlösung und PE als Mikroplastik in der Korngröße von 1 - 0,5 mm.

Für die Bestimmung eines Prozessblindwertes wurden Blanks ohne Sand und Mikroplastik angesetzt (siehe Tabelle 2 BBMg1-3 und BBNa1-3). Für die Bestimmung des Anteils an flotierenden Feststoffen im gereinigten Sand wurden Blanks ohne Mikroplastik angesetzt (siehe Tabelle 2 BMg1-3 und BNa1-3). Von diesen Ansätzen wurden jeweils drei Replikate aufgearbeitet und ein Mittelwert gebildet. Der Anteil an flotierenden Feststoffen im gereinigten Sand wurde bestimmt, um ihn später von der Masse der gesamten flotierenden Feststoffe der Probe abziehen zu können und so die Masse an wiedergefundenem Mikroplastik zu ermitteln.

Eine Liste der Proben ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Probenliste; Abkürzungen: MP: Mikroplastik, PE: Polyethylen, PP: Polypropylen

Bezeichnung	MP	MP Korngröße [mm]	Salzlösung
MgPE1 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	MgCl ₂
MgPE2 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	MgCl ₂
MgPE3 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	MgCl ₂
MgPP1 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	MgCl ₂
MgPP2 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	MgCl ₂
MgPP3 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	MgCl ₂
MgPE1 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	MgCl ₂
MgPE2 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	MgCl ₂
MgPE3 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	MgCl ₂
MgPP1 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	MgCl ₂
MgPP2 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	MgCl ₂
MgPP3 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	MgCl ₂
MgPE1 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	MgCl ₂
MgPE2 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	MgCl ₂
MgPE3 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	MgCl ₂
MgPP1 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	MgCl ₂
MgPP2 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	MgCl ₂
MgPP3 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	MgCl ₂
NaPE1 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	NaCl
NaPE2 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	NaCl
NaPE3 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	NaCl
NaPP1 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	NaCl
NaPP2 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	NaCl
NaPP3 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	NaCl
NaPE1 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	NaCl
NaPE2 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	NaCl
NaPE3 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	NaCl
NaPP1 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	NaCl

NaPP2 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	NaCl
NaPP3 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	NaCl
NaPE1 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	NaCl
NaPE2 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	NaCl
NaPE3 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	NaCl
NaPP1 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	NaCl
NaPP2 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	NaCl
NaPP3 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	NaCl
BMg1	-	-	MgCl ₂
BMg2	-	-	MgCl ₂
BMg3	-	-	MgCl ₂
BBMg1	-	-	MgCl ₂
BBMg2	-	-	MgCl ₂
BBMg3	-	-	MgCl ₂
BNa1	-	-	NaCl
BNa2	-	-	NaCl
BNa3	-	-	NaCl
BBNa1	-	-	NaCl
BBNa2	-	-	NaCl
BBNa3	-	-	NaCl

Der schematische Ablauf der Methode ist in Abbildung 4 abgebildet und wird im Folgenden detailliert dargestellt.

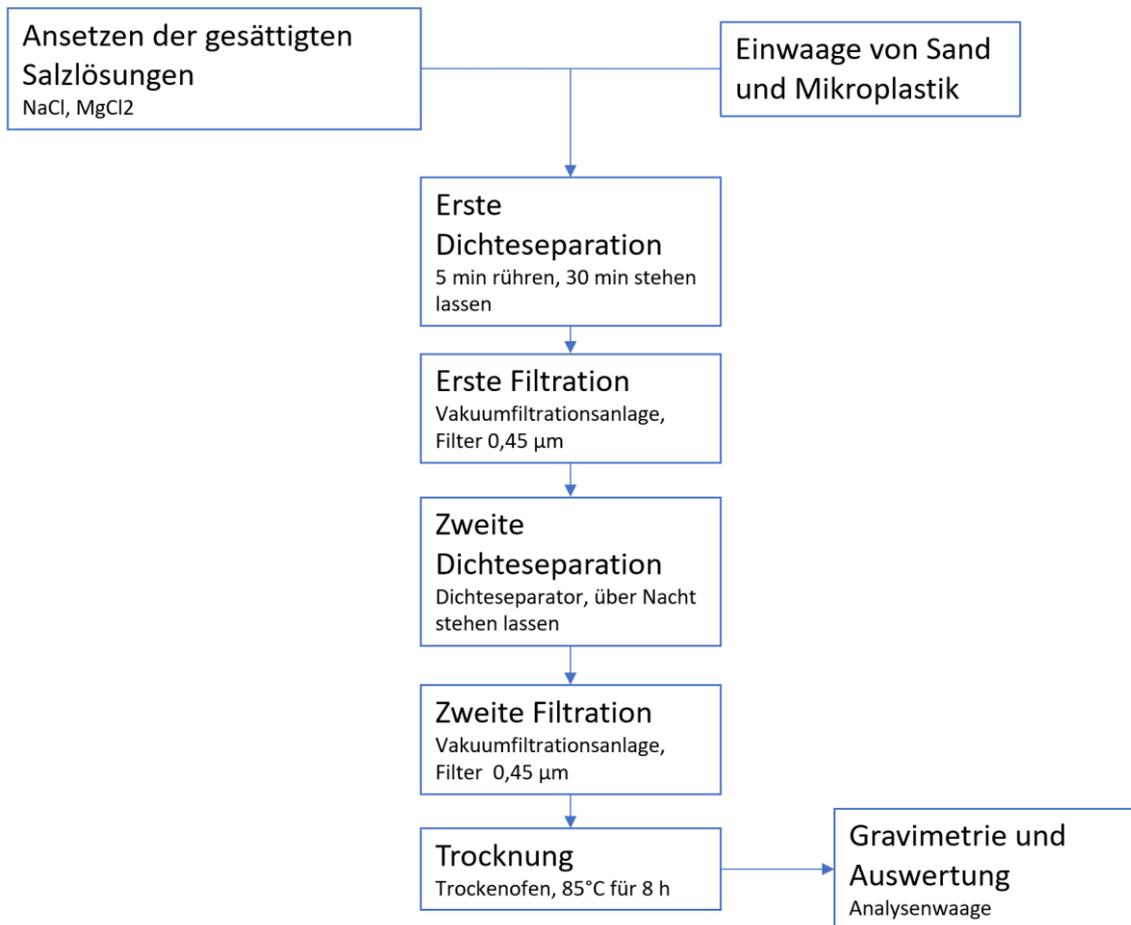


Abbildung 4: Schematischer Ablauf der Methode

2.2 Ansetzen der gesättigten NaCl-Lösung

Die gesättigte NaCl-Lösung, mit einer theoretischen Dichte von ca. $1,21 \text{ g/cm}^3$ bei 25°C (Williams 2013), wurde aus ca. 612 g NaCl und 1,7 l Reinstwasser (RW) angesetzt. Dabei wurden das RW zusammen mit einem Magnetrührstäbchen in einer 2 Liter-Laborgewindeflasche vorgelegt und dann das NaCl schrittweise zugegeben, bis sich zusätzliches NaCl nicht mehr gelöst hat. Abschließend wurde die Dichte der gesättigten NaCl-Lösung mit Hilfe eines Aräometers überprüft. Es ergab sich eine Dichte von ca. $1,20 \text{ g/cm}^3$ bei ca. 21°C .

2.3 Ansetzen der gesättigten MgCl_2 -Lösung

Die gesättigte MgCl_2 -Lösung, mit einer theoretischen Dichte von ca. $1,33 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C (CFK Chemische Fabrik Kalk 2020) wurde aus ca. 434 g MgCl_2 und 0,8 l RW angesetzt. Sie wurde analog zur NaCl -Lösung angesetzt. Aufgrund der stark exothermen Reaktion von MgCl_2 mit Wasser musste die Laborgewindeflasche, während der MgCl_2 -Zugabe, in einem Wasserbad gekühlt werden. Außerdem wurde das Lösen des MgCl_2 aufgrund der Bildung von Chlorwasserstoff unter einem Abzug durchgeführt. Zwischen den einzelnen Schritten der Zugabe des MgCl_2 wurde die Laborgewindeflasche zum schnelleren Lösen des Salzes auf einen Magnetrührer gestellt, bis sich das zugegebene MgCl_2 vollständig gelöst hatte. Bei dem Lösen des MgCl_2 ist schwarzes Magnesiumoxid ausgefallen. Dieses wurde in einer Vakuumfiltrationsanlage, wie in Abbildung 5 dargestellt, mit einem Zellulosefilter mit $0,45\mu\text{m}$ Porengröße abfiltriert.

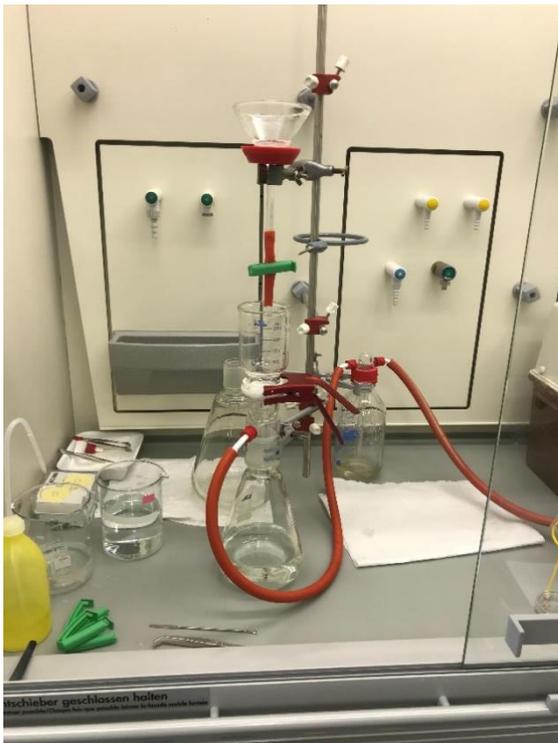


Abbildung 5: Vakuumfiltrationsanlage mit Glastrichter als Dichteseparator oberhalb befestigt

Abschließend wurde die Dichte der filtrierten gesättigten MgCl_2 -Lösung mit Hilfe eines Aräometers überprüft. Es ergab sich eine Dichte von ca. $1,33 \text{ g/cm}^3$ bei ca. 21°C . Die MgCl_2 -Lösung, welche später bei der Filtration und Dichteseperation nicht verdünnt wurde, wurde für das Recycling aufbewahrt. Das Recycling erfolgte durch Filtration der

Lösung mit einer Vakuumfiltrationsanlage und einem Zellulosefilter mit einer Porenweite von 0,45 µm.

2.4 Einwaage Sand und Mikroplastik

Zur Herstellung der Laborproben wurden in ein 600 ml Becherglas 100 g \pm 1 g gereinigter Sand eingewogen. Zu dem Sand wurden dann 10 mg Mikroplastik gegeben, welches zuvor mit Hilfe eines Wiegeschiffchens und einer Analysenwaage auf 0,01 mg genau eingewogen wurde. Der Sand und das Mikroplastik wurden mit einem Edelstahlspatel vermischt.

2.5 Ansetzen des Sand-Mikroplastik-Gemisches und erste Dichteseperation

Die erste Dichteseperation von Sand und den flotierenden Feststoffen wurde erreicht, indem ca. 75 ml Salzlösung zu den Laborproben zugegeben wurden. Das hergestellte Gemisch aus Salzlösung, Sand und Mikroplastik wurde für fünf Minuten mit einem Edelstahlspatel umgerührt und dann für 30 Minuten stehen gelassen.

2.6 Erste Filtration

Auf diesen Schritt folgte die erste Filtration des Gemisches mit einer Vakuumfiltrationsanlage (siehe Abbildung 5) und einem Zellulosefilter mit 0,45 µm Porengröße. Bei der Filtration wurde nur der Überstand durch Dekantieren auf den Filter übertragen. Die flotierenden Feststoffe wurden mindestens fünf Mal mit wenigen Milliliter Salzlösung nachgespült oder bis optisch kein Mikroplastik oder andere flotierende Feststoffe mehr über dem Sand oder an den Wänden des Becherglases zu erkennen waren. Nach der Filtration wurden die Feststoffe mit der Salzlösung vom Filter in ein 600 ml Becherglas überführt. Außerdem wurde der Trichter der Filtrationsanlage so oft mit Salzlösung in das Becherglas nachgespült, bis optisch keine angelagerten Feststoffe mehr an den Wänden des Trichters erkennbar waren.

2.7 Zweite Dichteseparation und Aufbau des Dichteseparators

Die Salzlösung mit den abfiltrierten flotierenden Feststoffen wurde von dem Becherglas in einen Dichteseparator (DS) übertragen. Der Aufbau des DS ist in Abbildung 6 dargestellt. Dieser bestand aus einem Glastrichter mit ca. 10 cm Durchmesser, der in einem Ständer/Stativ stand. An der unteren Öffnung des Trichters wurde ein ca. 5 cm langer Schlauch befestigt, an dem eine Schlauchklemme zur Kontrolle des Abflusses angebracht wurde. Als Auffangbehälter für das spätere Ablassen der Lösung wurde ein Becherglas verwendet.

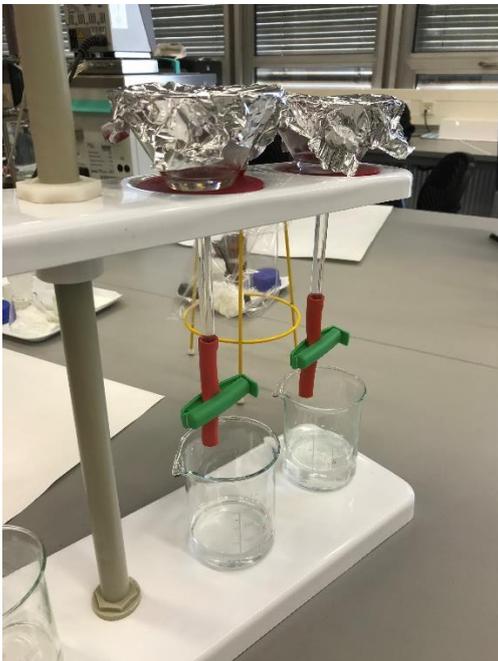


Abbildung 6: Dichteseparatoren

Es wurde so oft mit Salzlösung nachgespült, bis die gesamten Feststoffe in den DS übertragen wurden und optisch keine Feststoffe mehr im Becherglas erkennbar waren. Wegen der begrenzten Kapazität des DS wurden bei dem Spülen maximal 100 ml Salzlösung verwendet. Der DS wurde mit Alufolie abgedeckt und über Nacht stehen gelassen. Durch die über Nacht erfolgte zweite Dichteseparation lagerten sich das Mikroplastik und die flotierenden Feststoffe mit geringer Dichte an der Oberfläche der Lösung an, während sich Feststoffe mit höherer Dichte am unteren Ende der Apparatur absetzten. Durch kurzzeitiges Öffnen der Schlauchklemme wurden dann ein Teil der Lösung und die abgesetzten Feststoffe abgelassen.

2.8 Zweite Filtration und Trocknung

Vor der zweiten Filtration wurde die Masse der Petrischale inklusive Filter an einer Analysenwaage bestimmt, um später eine Gewichts Differenz bilden zu können. Nach dem Ablassen der abgesetzten Feststoffe wurde der DS mit Hilfe eines Stativs und einer Klemme über der Filtrationsanlage angebracht. Der DS wurde so angebracht, dass die restliche Salzlösung mit den flotierenden Feststoffen aus dem DS, durch ablassen, auf den Filter übertragen werden konnte. Der DS wurde so oft mit RW auf den Filter gespült, bis optisch keine Feststoffe mehr im DS zu erkennen waren. Es erfolgte die Filtration der übertragenen Lösung, wie in Punkt 2.6 beschrieben. Bei der Filtration wurde mit ca. 150 ml RW nachgespült, um eventuell zurückgebliebenes Salz vom Filter zu entfernen damit es bei der Trocknung nicht zur Auskristallisation von Salz auf dem Filter kommt. Dies würde die Masse der Feststoffe auf dem Filter erhöhen. Nach der Filtration wurde der Filter mit einer Pinzette in die zugehörige Petrischale übertragen und der Trichter der Filtrationsanlage so oft mit RW in die Petrischale gespült, bis an den Wänden des Trichters keine Feststoffe mehr erkennbar waren. Die Petrischale inklusive Filter wurde im Trockenschrank bei 85°C für acht Stunden getrocknet. Nach der Trocknung wurde die Petrischale inklusive Filter erneut auf der Analysenwaage gewogen.

2.9 Auswertung

Die Masse der flotierenden Feststoffe wurde, wie in der Formel 1 dargestellt, durch Bildung der Differenz aus den Massen der Petrischale inklusive Filter vor und nach der Dichteseparation bestimmt.

$$m_{\text{Petri,Filter,voll}} - m_{\text{Petri,Filter,leer}} = m_{\text{flotierende Feststoffe}} \quad (1)$$

Von der Masse der flotierenden Feststoffe wurde, wie in Formel 2 dargestellt, die Masse der flotierenden Feststoffe abgezogen, welche im Sand enthalten waren und durch Vergleichsproben bestimmt wurden, da das organische Material nicht durch einen Aufschluss aus dem Sand entfernt wurde. Daraus ergab sich die Masse des

wiedergefundenen Mikroplastik. Die Masse der flotierenden Feststoffe im Sand wurde durch eine dreifache Aufarbeitung des Sandes ohne Mikroplastik, unter Bildung eines Mittelwertes, errechnet.

$$m_{\text{flotierende Feststoffe}} - m_{\text{flotierende Feststoffe,Sand}} = m_{\text{MP,wiedergefunden}} \quad (2)$$

Die Wiederfindungsrate wurde durch den Vergleich der wiedergefundenen Masse an Mikroplastik zur eingewogenen Masse an Mikroplastik, wie in Formel 3 dargestellt, bestimmt.

$$\frac{m_{\text{MP,wiedergefunden}}}{m_{\text{MP,zugegeben}}} * 100 = WFR [\%] \quad (3)$$

Der Sand wurde auf ± 1 g genau eingewogen. Daraus ergibt sich eine errechnete maximale Abweichung der WFR von $\pm 0,5$ %. Die Abweichung wurde vernachlässigt.

3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuchsdurchführung sind in Tabelle 3 aufgelistet. Sie zeigt die ermittelten Wiederfindungsraten der einzelnen Kombinationen aus der Salzlösung, der Mikroplastik-Art und der Mikroplastik-Korngröße. Es sind Ausreißer aufgetreten. Diese sind in Tabelle 3 aufgeführt, werden jedoch in der restlichen Auswertung nicht berücksichtigt. Die ermittelten WFR befinden sich im Bereich zwischen 70,48 % und 122,01 %. Für die mit $MgCl_2$ -Lösung angesetzten Proben ergibt sich ein Mittelwert der WFR von 101,87 %. Der Mittelwert der WFR der Proben, welche mit NaCl-Lösung angesetzt wurden, ist geringer und beträgt 87,64 %. In Abbildung 7 ist zu erkennen, dass die WFR der Proben, welche mit $MgCl_2$ -Lösung angesetzt wurden, höher sind als die WFR der Proben, welche mit NaCl-Lösung angesetzt wurden. Abbildung 7 zeigt außerdem, dass sich die Bereiche der Standardabweichungen der Mittelwerte der Proben überlappen. Die WFR von $MgCl_2$ und NaCl unterscheiden sich daher nicht signifikant. Die mit NaCl-Lösung angesetzten Proben, welche Mikroplastik in der Korngrößenkategorie 0,5 mm – 0,25 mm beinhalteten, haben die kleinsten WFR. Sie betragen 70,48 % für PE und 72,51% für PP.

Tabelle 3: Wiederfindungsraten in % mit und ohne Ausreißer

Bezeichnung	WFR mit Ausreißer [%]	WFR ohne Ausreißer [%]
MgPE 1 - 0,5	127,60	94,86
MgPE 0,5 - 0,25	122,01	122,01
MgPE 0,25 - 0,125	121,67	98,60
MgPP 1 - 0,5	93,27	93,27
MgPP 0,5 - 0,25	99,52	99,52
MgPP 0,25 - 0,125	102,97	102,97
NaPE 1 - 0,5	95,80	95,80
NaPE 0,5 - 0,25	70,48	70,48
NaPE 0,25 - 0,125	98,90	98,90
NaPP 1 - 0,5	94,31	94,31
NaPP 0,5 - 0,25	72,51	72,51
NaPP 0,25 - 0,125	93,86	93,86

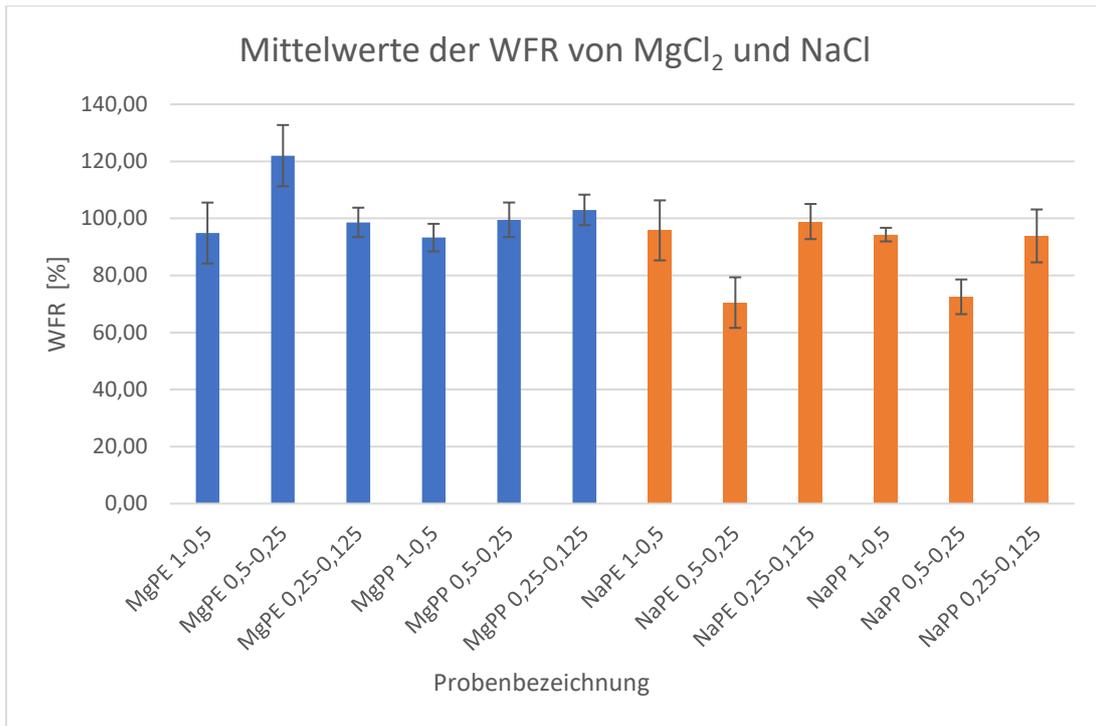


Abbildung 7: Mittelwerte der WFR von MgCl₂ und NaCl

4 Diskussion

Die hauptsächliche Fragestellung war, welches Salz besser zur Dichteseparation von Mikroplastik aus Sand geeignet ist. Mit Bezug auf die Daten, wie in Tabelle 3 und Abbildung 7 dargestellt, lässt sich sagen, dass Ansätze mit MgCl_2 eine tendenziell höhere WFR aufweisen als Ansätze mit NaCl . Damit ist MgCl_2 besser geeignet als NaCl . Es ist zu vermuten, dass dieser Unterschied der WFR auf den unterschiedlichen Dichten der beiden Salzlösungen beruht. Die gesättigte MgCl_2 -Lösung hat mit ca. $1,33 \text{ g/cm}^3$ bei 21°C eine höhere Dichte als die gesättigte NaCl -Lösung mit ca. $1,20 \text{ g/cm}^3$ bei 21°C .

Eine weitere Fragestellung war, ob bestimmte Korngrößen von Mikroplastik bei der Dichteseparation diskriminiert werden. Bei MgCl_2 konnte, wie in Tabelle 3 und Abbildung 7 zu erkennen ist, keine Diskriminierung bestimmter Korngrößen festgestellt werden. Bei NaCl konnte eine Diskriminierung der Korngrößen von $0,5 \text{ mm}$ bis $0,25 \text{ mm}$ festgestellt werden. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Ein Vergleich der WFR von PE zu PP zeigt, dass Ansätze mit PE höhere WFR aufweisen als Ansätze mit PP. Der Unterschied ist allerdings nicht signifikant, da sich die Bereiche der Standardabweichungen der gebildeten Mittelwerte überlappen. Da PE trotz seiner höheren Dichte als PP (Prata et al. 2019) höhere WFR aufweist, ist zu überlegen, ob sich die Partikel von PE und PP in ihrer Form unterscheiden. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Es besteht außerdem weiterer Forschungsbedarf für die Untersuchung von Mikroplastik-Arten, welche eine höhere Dichte als die Lösungen von MgCl_2 und NaCl aufweisen. Beispielhaft ist hier Polyvinylchlorid (PVC), mit einer Dichte von ca. $1,16 - 1,58 \text{ g/cm}^3$ (Prata et al. 2019), zu nennen.

Bei zukünftigen Anwendungen der Methode sollte MgCl_2 -Hexahydrat anstelle von wasserfreiem MgCl_2 verwendet werden. Da das Hexahydrat beim Lösen nicht stark exotherm reagiert, fällt kein Magnesiumoxid aus (Seilnacht 2018) und eine Filtration der Salzlösung wäre nicht mehr notwendig. Dadurch dass beim Lösen keine Hitze entsteht, würde kein Wasserbad mehr benötigt werden. Des Weiteren würde kein Chlorwasserstoff entstehen (Seilnacht 2018), wodurch ein Abzug nicht mehr notwendig

wäre. Durch die Verwendung von MgCl_2 -Hexahydrat, anstelle von wasserfreiem MgCl_2 , können Gerätschaften und Arbeitsaufwand eingespart werden.

Die beobachtete erhöhte Viskosität und Dichte der MgCl_2 -Lösung im Vergleich zur NaCl -Lösung hat zur Folge, dass die MgCl_2 -Lösung bei den Filtrationen mehr Zeit benötigt. In (Duong et al. 2022) wird beschrieben, dass hohe Viskositäten die WFR negativ beeinflussen könnten. Dieser Effekt konnte bei MgCl_2 nicht beobachtet werden.

Bei den Dichteseparationen kam es zu ungewollter Anlagerung der Mikroplastik-Partikel an den Glaswänden der Gerätschaften. Dies würde ohne ausreichendes Spülen zu einem Verlust von Mikroplastik und damit zu einer Unterschätzung der Masse des wiedergefundenen Mikroplastik führen. Es konnte beobachtet werden, dass auch der Effekt der Anlagerung bei MgCl_2 im Vergleich zu NaCl größer war. Dies ist auf die erhöhte Viskosität und Dichte der MgCl_2 -Lösung zurückzuführen.

Laut (Cutroneo et al. 2021) haben weder NaCl noch MgCl_2 eine Gefahrenklassifizierung gemäß der REACH-Verordnung. Ein Vergleich der Toxizität von MgCl_2 und NaCl zeigt, dass MgCl_2 mit 2800 mg/kg (GESTIS-Stoffdatenbank 2022a) einen geringeren LD_{50} Wert für die orale Aufnahme bei Ratten aufweist als NaCl mit 3000 mg/kg (GESTIS-Stoffdatenbank 2022b). Des Weiteren kann NaCl vom Menschen in hohen Dosen stärker toleriert werden als MgCl_2 und hat nur ein geringes lokales Reizpotential (GESTIS-Stoffdatenbank 2022b). Währenddessen kann das wasserfreie MgCl_2 aufgrund seiner hygroscopischen Wirkung reizende und gewebescheidigende Wirkungen haben (GESTIS-Stoffdatenbank 2022a). Wie beschrieben weist MgCl_2 im Vergleich zu NaCl eine leicht erhöhte Toxizität auf. Relativ betrachtet ist es jedoch deutlich weniger toxisch als andere verwendete Salzlösungen mit hoher Dichte wie zum Beispiel ZnCl_2 (Cutroneo et al. 2021).

Die Anschaffung von NaCl ist mit ca. 6,80 €/kg (Carl Roth 2022b) günstiger als die von wasserfreiem MgCl_2 mit 55,90 €/kg (Carl Roth 2022a). MgCl_2 ist dabei jedoch deutlich günstiger als andere verwendete Salze mit hoher Dichte. Beispielhaft ist hier das in (Cutroneo et al. 2021) untersuchte Lithium Wolframat, mit 81,80 €/25g (Sigma-Aldrich 2022), zu nennen.

Bei zukünftigen Anwendungen der Methode sollten Petrischalen mit größerem Durchmesser und größerer Höhe verwendet werden. Es kann sonst nur mit einer begrenzten Menge gespült werden, was einen Verlust von Mikroplastik zur Folge hätte. Außerdem ist die Handhabung der bis zum Rand befüllten Petrischalen umständlich, wodurch es zum Überlaufen und damit zum Verlust von Mikroplastik kommen kann. Ein größerer Durchmesser der Petrischale würde das Spülen in die Öffnung der Petrischale vereinfachen.

Bei zukünftigen Anwendungen der Methode sollte für eine bessere Handhabung des DS die Kapazität des Glastrichters erhöht werden. Dadurch wird die Menge, mit der bei der Übertragung, gespült werden kann, erhöht. Insbesondere für den Fall, dass ein Wasserstoffperoxid-Aufschluss zwischen den Dichteseparationen durchgeführt wird, sollte die Kapazität des Glastrichters an die Volumina der verwendeten Lösungen angepasst werden.

Bei der Anwendung der Methode sollte darauf geachtet werden, dass keine synthetische Kleidung getragen wird, um Kontaminationen zu vermeiden. Allgemein sollte bei der Kleidung darauf geachtet werden, dass diese möglichst wenig Fasern an die Umgebung abgibt. Das Tragen eines Baumwollkittels und die Anwendung einer Fusselrolle ist zu empfehlen. Es wäre optimal, die Anwendung der Methode in einem Reinraum durchzuführen, um Kontaminationen durch die Raumluft zu vermeiden.

Während $MgCl_2$ eine tendenziell höhere WFR als $NaCl$ aufweist, ist die Handhabung der $NaCl$ -Lösung vorteilhafter. Allerdings wurde bei $NaCl$ eine Diskriminierung der Korngrößen von 0,5 mm – 0,25 mm festgestellt. $MgCl_2$ hat bei einer höheren Dichte nur eine gering höhere Toxizität als $NaCl$. Die Kosten für $MgCl_2$ sind höher als die von $NaCl$.

5 Fazit

Abschließend ist für die Dichteseperation von Mikroplastik und Sand eine Empfehlung für die Verwendung des Salzes NaCl auszusprechen. Dies gilt für den Fall, dass der Fokus auf eine möglichst günstige und einfache Handhabung gelegt wird und nur die häufigsten Polymere wie PE, PP und Polystyrol (siehe Tabelle 1) identifiziert werden sollen.

Wenn jedoch Wert daraufgelegt wird, auch Polymere zu identifizieren die eine tendenziell höhere Dichte haben als die NaCl-Lösung, so wird eine Empfehlung für MgCl₂ ausgesprochen. Die Empfehlung wird ausgesprochen, da MgCl₂ für die untersuchten Polymere eine tendenziell höhere WFR aufweist als NaCl. Im Bezug auf die Frage ob beispielsweise auch PVC mit MgCl₂ identifiziert werden kann, besteht weiterer Forschungsbedarf.

6 Anhang

6.1 Geräte und Chemikalien

Tabelle 4: Geräte und Chemikalien

Gerät/Chemikalie	Hersteller	Model/Variante
Ansetzen der gesättigten NaCl-Lösung		
Becherglas		800 ml
NaCl	Carl Roth GmbH	≥99,9%, wasserfrei
RW		
Oberschalenwaage	Precisa	BJ 1000C, Genauigkeit: 0,01 g
Edelstahlspatel		
Laborgewindeflaschen mit Deckel	Simax	1 Liter
Spritzflasche für ges. NaCl-Lösung		
Magnetührstäbchen		
Magnetührer	Heidolph	MR Hei-Standard
Aräometer Standard	Carl Roth GmbH	1.000 bis 1.500 g/cm ³
Ansetzen der gesättigten MgCl₂-Lösung		
Abzug		
Becherglas		800 ml
MgCl ₂	Carl Roth GmbH	≥99,9%, wasserfrei
RW		
Oberschalenwaage	Precisa	BJ 1000C, 0,01 g Genauigkeit
Vakuumfilter-Apparatur	Yamato Scientific Co. Ltd.	Glas
Vakuumpumpe	Yamato Scientific Co. Ltd.	WP-15
Zellulosefilter	Sartorius	Typ 11306, Porengröße: 0,45µm
Edelstahlspatel		
Pinzette		
Laborgewindeflaschen mit Deckel	Simax	1 Liter
Laborgewindeflaschen mit Deckel	Simax	1 Liter
Spritzflasche für ges. MgCl ₂ -Lösung		Polypropylen
Magnetührstäbchen		
Magnetührer	Heidolph	MR Hei-Standard
Wasserbad		
Aräometer Standard	Carl Roth GmbH	1.000 bis 1.500 g/cm ³
Einwaage Sand		
Becherglas		600 ml
Edelstahlspatel		
Alufolie		
Oberschalenwaage	Precisa	BJ 1000C, Genauigkeit: 0,01 g
gereinigter Sand	Carl Roth GmbH	mit Salzsäure gereinigt
Einwaage Mikroplastik		
Analysenwaage	Mettler Toledo	XS250 dual Range, Genauigkeit: 0,01 mg

HD-PE 1 mm-0,5 mm	Sabic®	HDPE B5210
HD-PE 0,5 mm-0,25 mm	Sabic®	HDPE B5210
HD-PE 0,25 mm-0,125 mm	Sabic®	HDPE B5210
PP 1 mm-0,5 mm	Polychim Industrie	Polypropylen Homopolymer HJ40XI
PP 0,5 mm-0,25 mm	Polychim Industrie	Polypropylen Homopolymer HJ40XI
PP 0,25 mm-0,125 mm	Polychim Industrie	Polypropylen Homopolymer HJ40XI
Wiegeschiffchen		Glas
Edelstahlspatel		

Ansetzen des Sand-Mikroplastik-Gemisches und 1. Dichteseperation

gereinigter Sand	Carl Roth GmbH	mit Salzsäure gereinigt
gesättigte NaCl-Lösung		
gesättigte MgCl ₂ -Lösung		
Messzylinder		250 ml
Spritzflasche für ges. NaCl-Lösung		Polypropylen
Spritzflasche für ges. MgCl ₂ -Lösung		Polypropylen
Edelstahlspatel		

1. Filtration

Vakuumfilter-Apparatur	Yamato Scientific Co. Ltd.	Glas
Vakuumpumpe	Yamato Scientific Co. Ltd.	WP-15
Zellulosefilter	Sartorius	Typ 11306, Porengröße: 0,45 µm
Pinzette		
Becherglas		600 ml
Spritzflasche für RW		Polypropylen
Spritzflasche für ges. NaCl-Lösung		Polypropylen
Spritzflasche für ges. MgCl ₂ -Lösung		Polypropylen
gesättigte NaCl-Lösung		
gesättigte MgCl ₂ -Lösung		
RW		

Aufbau Dichteseperator

Glastrichter		Durchmesser: ca. 10 cm
Schlauchstück		Latex, Länge: ca. 5 cm
Schlauchklemme		
Stativ		
Becherglas		250 ml
Alufolie		

2. Filtration und Trocknung

Vakuumfilter-Apparatur	Yamato Scientific Co. Ltd.	Glas
Vakuumpumpe	Yamato Scientific Co. Ltd.	WP-15
Zellulosefilter	Sartorius	Typ 11306, Porengröße: 0,45 µm
Pinzette		

Petrischalen	Duran Wheaton Kimble	Steriplan®, Durchmesser: 60 mm, Höhe: 10 mm
Stativklemme		
Reinstwasser RW		
Spritzflasche für RW		
Spritzflasche für ges. NaCl-Lösung		
Spritzflasche für ges. MgCl ₂ -Lösung		
Dichteseparator		
Trockenschrank	Memmert	UN 55

6.2 Ergebnisse der Dichteseparationen

Tabelle 5: Ergebnisse der Dichteseparationen

Bezeichnung	MP	MP Korngröße [mm]	m _{MPP} [mg]	m _{Petri, Filter, leer} [mg]	m _{Petri, Filter, voll} [mg]	m _{flotierende Feststoffe} [mg]	m _{MPP, wiedergefunden} [mg]	WFR [%]
MgPE1 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	10,02	12563,73	12587,20	23,47	19,35	193,08
MgPE2 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	9,95	14828,12	14840,62	12,50	8,38	84,19
MgPE3 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	10,05	16912,78	16927,51	14,73	10,61	105,54
MgPP1 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	9,95	12633,26	12645,90	12,64	8,52	85,59
MgPP2 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	10,02	12553,31	12568,27	14,96	10,84	108,15
MgPP3 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	10,06	16747,95	16760,73	12,78	8,66	86,05
MgPE1 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	10,07	16660,88	16677,62	16,74	12,62	125,29
MgPE2 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	10,05	17459,39	17474,32	14,93	10,81	107,53
MgPE3 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	10,05	16574,38	16591,89	17,51	13,39	133,20
MgPP1 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	10,10	15189,26	15202,86	13,60	9,48	93,83
MgPP2 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	10,01	15627,70	15643,04	15,34	11,22	112,05
MgPP3 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	10,01	16567,31	16580,71	13,40	9,28	92,67
MgPE1 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	10,04	13357,20	13378,17	20,97	16,85	167,80
MgPE2 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	10,02	16581,65	16596,17	14,52	10,40	103,76
MgPE3 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	9,97	16553,06	16566,50	13,44	9,32	93,45
MgPP1 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	9,99	13099,54	13114,82	15,28	11,16	111,68
MgPP2 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	10,02	15721,96	15735,95	13,99	9,87	98,47
MgPP3 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	9,97	13371,08	13385,05	13,97	9,85	98,76
NaPE1 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	9,96	14681,25	14695,42	14,17	9,21	92,50
NaPE2 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	10,02	15444,15	15459,39	15,24	10,28	102,63
NaPE3 1 - 0,5	PE	1 - 0,5	10,03	15228,57	15242,78	14,21	9,25	92,26
NaPP1 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	9,98	15211,99	15226,47	14,48	9,52	95,42
NaPP2 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	10,06	15167,38	15181,49	14,11	9,15	90,99
NaPP3 1 - 0,5	PP	1 - 0,5	9,96	14642,04	14656,61	14,57	9,61	96,52
NaPE1 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	10,07	13140,25	13151,51	11,26	6,30	62,60

Bezeichnung	MP	MP Korngröße [mm]	m _{MP} [mg]	m _{Petri, Filter, leer} [mg]	m _{Petri, Filter, voll} [mg]	m _{flotierende Feststoffe} [mg]	m _{MP, wiedergefunden} [mg]	WFR [%]
NaPE2 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	10,08	13920,42	13933,17	12,75	7,79	77,31
NaPE3 0,5 - 0,25	PE	0,5 - 0,25	10,10	13241,54	13253,72	12,18	7,22	71,52
NaPP1 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	10,05	15075,83	15087,76	11,93	6,97	69,39
NaPP2 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	10,00	15431,29	15442,96	11,67	6,71	67,13
NaPP3 0,5 - 0,25	PP	0,5 - 0,25	9,99	15730,11	15743,16	13,05	8,09	81,01
NaPE1 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	10,02	16587,65	16602,93	15,28	10,32	103,03
NaPE2 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	10,01	16622,83	16636,93	14,10	9,14	91,34
NaPE3 0,25 - 0,125	PE	0,25 - 0,125	10,02	16444,90	16460,11	15,21	10,25	102,33
NaPP1 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	9,98	13260,10	13273,29	13,19	8,23	82,50
NaPP2 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	10,03	15658,83	15673,20	14,37	9,41	93,85
NaPP3 0,25 - 0,125	PP	0,25 - 0,125	10,03	15163,49	15179,00	15,51	10,55	105,22
BMg1	-	-	-	15139,89	15144,20	4,31	-	-
BMg2	-	-	-	15073,66	15076,51	2,85	-	-
BMg3	-	-	-	13161,67	13166,88	5,21	-	-
BBMg1	-	-	-	13111,41	13111,16	-0,25	-	-
BBMg2	-	-	-	15075,89	15075,91	0,02	-	-
BBMg3	-	-	-	15167,10	15167,10	0,00	-	-
BNa1	-	-	-	15672,25	15678,43	6,18	-	-
BNa2	-	-	-	13278,53	13283,35	4,82	-	-
BNa3	-	-	-	12587,20	12591,07	3,87	-	-
BBNa1	-	-	-	16815,85	16815,92	0,07	-	-
BBNa2	-	-	-	16489,15	16489,38	0,23	-	-
BBNa3	-	-	-	16566,67	16567,01	0,34	-	-

Literaturverzeichnis

Carl Roth (2022a): Magnesiumchlorid, 1 kg online bestellen. Online verfügbar unter <https://www.carlroth.com/de/de/von-a-bis-z/magnesiumchlorid/p/kk36.3>, zuletzt aktualisiert am 10.11.2022, zuletzt geprüft am 10.11.2022.

Carl Roth (2022b): Natriumchlorid, 5 kg, Kunst. online bestellen. Online verfügbar unter <https://www.carlroth.com/de/de/von-a-bis-z/natriumchlorid/p/9265.2>, zuletzt aktualisiert am 10.11.2022, zuletzt geprüft am 10.11.2022.

CFK Chemische Fabrik Kalk (2020): Technische Information, Magnesiumchlorid-Loesung-33%. Online verfügbar unter <https://www.cfk-gmbh.com/.pdf/produktdatenblaetter/Magnesiumchlorid-Loesung-33.pdf>, zuletzt geprüft am 06.11.2022.

Cole, Matthew; Lindeque, Pennie; Halsband, Claudia; Galloway, Tamara S. (2011): Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. In: *Marine pollution bulletin* 62 (12), S. 2588–2597. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.09.025.

Courtene-Jones, Winnie; Quinn, Brian; Murphy, Fionn; Gary, Stefan F.; Narayanaswamy, Bhavani E. (2017): Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics. In: *Anal. Methods* 9 (9), S. 1437–1445. DOI: 10.1039/C6AY02343F.

Cutroneo, Laura; Reboa, Anna; Geneselli, Irene; Capello, Marco (2021): Considerations on salts used for density separation in the extraction of microplastics from sediments. In: *Marine pollution bulletin* 166, S. 112216. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2021.112216.

Miklos David, Obermaier Nathan, Jekel Martin (2016): Mikroplastik: Entwicklung eines Umweltbewertungskonzepts.

Duong, Thi Thuy; Le, Phuong Thu; Nguyen, Thi Nhu Huong; Hoang, Thi Quynh; Ngo, Ha My; Doan, Thi Oanh et al. (2022): Selection of a density separation solution to study microplastics in tropical riverine sediment. In: *Environmental monitoring and assessment* 194 (2), S. 65. DOI: 10.1007/s10661-021-09664-0.

GESTIS-Stoffdatenbank (2022a): Magnesiumchlorid. Online verfügbar unter <https://gestis.dguv.de/data?name=003450>, zuletzt aktualisiert am 05.04.2022, zuletzt geprüft am 10.11.2022.

GESTIS-Stoffdatenbank (2022b): Natriumchlorid. Online verfügbar unter <https://gestis.dguv.de/data?name=001330>, zuletzt aktualisiert am 05.04.2022, zuletzt geprüft am 06.11.2022.

Hanvey, Joanne S.; Lewis, Phoebe J.; Lavers, Jennifer L.; Crosbie, Nicholas D.; Pozo, Karla; Clarke, Bradley O. (2017): A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. In: *Anal. Methods* 9 (9), S. 1369–1383. DOI: 10.1039/C6AY02707E.

Kole, Pieter Jan; Löhr, Ansje J.; van Belleghem, Frank G. A. J.; Ragas, Ad M. J. (2017): Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. In: *International journal of environmental research and public health* 14 (10). DOI: 10.3390/ijerph14101265.

Kunststoffrohrverband e.V. - Fachverband der Kunststoffrohr-Industrie (2022a): Polyethylen - Chemischer Aufbau. Online verfügbar unter <https://www.krv.de/wissen/chemischer-aufbau>, zuletzt aktualisiert am 20.11.2022, zuletzt geprüft am 20.11.2022.

Kunststoffrohrverband e.V. - Fachverband der Kunststoffrohr-Industrie (2022b): Polypropylen - Allgemeines. Online verfügbar unter <https://www.krv.de/wissen/allgemeines-6>, zuletzt aktualisiert am 20.11.2022, zuletzt geprüft am 20.11.2022.

Kunststoffrohrverband e.V. - Fachverband der Kunststoffrohr-Industrie (2022c): Polypropylen - Chemischer Aufbau. Online verfügbar unter <https://www.krv.de/wissen/chemischer-aufbau-4>, zuletzt aktualisiert am 20.11.2022, zuletzt geprüft am 20.11.2022.

Lavers, Jennifer L.; Opper, Steffen; Bond, Alexander L. (2016): Factors influencing the detection of beach plastic debris. In: *Marine environmental research* 119, S. 245–251. DOI: 10.1016/j.marenvres.2016.06.009.

Liebmann, Bettina; Briemann, Heike; Heinfellner, Holger; Hohenblum, Philipp; Köppel, Sebastian; Schaden, Stefan; Uhl, Maria (2015): Mikroplastik in der Umwelt. Vorkommen, Nachweis und Handlungsbedarf. Wien: Umweltbundesamt (Report / Umweltbundesamt, REP-0550).

Maes, Thomas; Jessop, Rebecca; Wellner, Nikolaus; Haupt, Karsten; Mayes, Andrew G. (2017): A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. In: *Scientific reports* 7, S. 44501. DOI: 10.1038/srep44501.

Masura; Baker; Foster; Arthur (2015): Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment.

Prata, Joana Correia; Da Costa, João P.; Duarte, Armando C.; Rocha-Santos, Teresa (2019): Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 110, S. 150–159. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.029.

Qiu, Qiongxuan; Tan, Zhi; Wang, Jundong; Peng, Jinping; Li, Meimin; Zhan, Zhiwei (2016): Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. In: *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 176, S. 102–109. DOI: 10.1016/j.ecss.2016.04.012.

Scherer, Christian; Weber, Annkatrin; Stock, Friederike; Vurusic, Sebastijan; Egerci, Harun; Kochleus, Christian et al. (2020): Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river. In: *The Science of the total environment* 738, S. 139866. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139866.

Seilnacht (2018): Magnesiumchlorid. Online verfügbar unter https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_mgcl2.html, zuletzt aktualisiert am 27.08.2018, zuletzt geprüft am 10.11.2022.

Sigma-Aldrich (2022): Lithiumwolframat 98%. Online verfügbar unter https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/400912?gclid=Cj0KCQiA37KbBhDgARIsAlzce16KyJtMeXyD5yT6oTP7v09dOVvonl0gelsQjptaLuuJ0R5WhGzIVMaAhT1EALw_wcB&gclid=c=aw.ds, zuletzt aktualisiert am 10.11.2022, zuletzt geprüft am 10.11.2022.

Waldschläger, Kryss (2019): Mikroplastik in der aquatischen Umwelt. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden (essentials).

Williams, Michael (2013): The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 15th Edition Edited by M.J.O'Neil, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK ISBN 9781849736701; 2708 pages. April 2013. In: *Drug Dev. Res.* 74 (5), S. 339. DOI: 10.1002/ddr.21085.

Zobkov, M.; Esiukova, E. (2017): Microplastics in Baltic bottom sediments: Quantification procedures and first results. In: *Marine pollution bulletin* 114 (2), S. 724–732. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.060.