

09/2019

Mallow, O.; Spacek, St.; Schwarzböck, T.; Fellner, J.;
Rechberger, H. (2019) „Thermogravimetrische Bestimmung
von Mikroplastik in Umweltproben“, In: Wiener Mitteilungen
Band 249 „Weitergehende Abwasserreinigung“, Krampe, J.;
Kreuzinger, N., Zessner, M. (Hrsg.), TU Wien, 26.-27.
Februar, Wien, p. 83-96. ISBN 978-3-85234-144-6.

Thermogravimetrische Bestimmung von Mikroplastik in Umweltproben

Ole Mallow, Stefan Spacek, Therese Schwarzböck, Johann Fellner*,
Helmut Rechberger

Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement,
Karlsplatz 13/226.02, 1040 Wien

*Technische Universität Wien, Christian Doppler Labor für Anthropogene Ressourcen,
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, Karlsplatz 13/226.02, 1040 Wien

Abstract: Kunststoffe sind entscheidend für unseren modernen Lebensstil und sind dennoch aufgrund ihrer Persistenz eine große Bedrohung für unsere Umwelt. Der steigende Gehalt an Mikroplastik (MP) in Flüssen und Ozeanen stellt eine große Herausforderung für unsere Wirtschaft und Regulierungsbehörden sowie aus wissenschaftlicher Sicht dar. Vor allem kleinere Mikroplastik-Partikel sind besonders schwer zu identifizieren und noch schwieriger in Umweltproben zu quantifizieren. Basierend auf einem thermoanalytischen Messverfahren, stellt die hier vorgestellte, adaptierte Bilanzmethode (aBM) einen neuartigen und kostengünstigen Ansatz zur Quantifizierung von Mikrokunststoffen dar. Ursprünglich wurde die aBM zur Bestimmung des Biomasseanteils von Ersatzbrennstoffen entwickelt. Sie nutzt die ausgeprägten Unterschiede in der Elementzusammensetzung (CHNSO) von Kunststoffen, biogenen und anorganischen Materialien, um den Kunststoffgehalt im Detail zu bestimmen.

Key Words: Mikroplastik, Umweltanalytik, Thermogravimetrie, Bilanzmethode

1 Einleitung

Die Verschmutzung der Umwelt durch Kunststoffe ist heutzutage ein von den meisten Menschen wahrgenommenes Problem, welches sich durch verschiedene Tatbestände äußert. Generell zu nennen sind hier die Verschmutzung von Gewässern und Stränden sowie das Verenden von Wildtieren in Netzen, Treibgut oder durch verschluckte Kunststoffteile.¹⁻⁴ Ein wesentlich weniger sichtbares jedoch ähnliches Problem stellt Mikroplastik dar, welches zwar immer mehr in den Fokus öffentlichen Interesses rückt, wissenschaftlich aber allein durch die Dimension der Plastikfragmente deutlich schwieriger zu beschreiben ist. Hierbei ist Mikroplastik (1000 - 1 µm) nochmals von großem Mikroplastik (5000 - 1000

µm) zu unterscheiden, da insbesondere die Dimension < 1000 µm eine tragende Rolle spielt und analytisch zudem die größte Herausforderung darstellt.

Im Bereich der Analyse von Mikroplastik existieren im Wesentlichen drei verschiedenen Methoden-Ansätze, die auf spektroskopischen, thermoanalytischen oder chemischen Techniken basieren. Alle Methoden haben verschiedene Vor- und Nachteile, wenn es um die Identifikation und Quantifizierung von Mikroplastik(partikeln) geht.⁵ Große Mikroplastik-Partikel können noch vergleichsweise einfach mit einem herkömmlichen Lichtmikroskop identifiziert und gezählt werden.^{6,7} Kleinere Partikel werden tendenziell mit IR- oder Raman (FT/ATR/Mikroskopie)-Spektroskopie⁸⁻¹³ analysiert, da die klassische Lichtmikroskopie eher begrenzt ist und zu Identifikationsfehlern im µm-Bereich neigt.^{14,15} Dennoch haben auch IR- und Raman-Techniken Einschränkungen, da sie nur die Partikelzählung ermöglichen und kaum für die Massenbestimmung geeignet sind.¹⁶ Thermoanalytische Verfahren wie Pyrolyse-GC/MS und TED-GC/MS hingegen ermöglichen eine kurze Analysezeit und Polymeridentifikation bei gleichzeitiger Bereitstellung von Daten, die für eine Massenbestimmung geeignet sind.^{5,17-22} Komplexe biogene Matrizen können jedoch aufgrund chemischer Ähnlichkeiten zwischen Polymeren und biogenen Fraktionen (z.B. Fette, Cellulose) ein Problem darstellen – nicht nur in der Spektrometrie.

Als weitere Methode zur Analyse des Kunststoffanteils in einer Probe kann die Radiokarbonmethode (¹⁴C-Methode) genutzt werden, die wissenschaftlich hauptsächlich zur Altersdatierung von fossilen Fundstücken genutzt wird. Die Methode beruht auf dem Isotopenverhältnis der beiden Kohlenstoffisotope ¹⁴C und ¹²C, wobei das natürlich am häufigsten vorkommende Isotop ¹²C ist. ¹⁴C wird in der Atmosphäre gebildet und findet sich durch Photosynthese zu einem spezifischen Prozentsatz in lebenden Organismen und Biomaterie wieder. Bei alten Proben bzw. nicht mehr am Austausch beteiligter Biomaterie nimmt der ¹⁴C-Gehalt hingegen entsprechend der Halbwertszeit von 5730 ± 40 Jahren stetig ab. Entsprechend weisen Kunststoffe, die aus fossilem Erdöl hergestellt wurden, keinen Gehalt an ¹⁴C mehr auf und besitzen damit ein Verhältnis ¹⁴C/¹²C von Null.²³ Angewendet wird diese Methode aktuell zur Bestimmung des Verhältnisses von biogenen/fossilen Anteilen in Ersatzbrennstoffen. Dieser Sachverhalt kann praktisch und theoretisch, mit der gleichen Problemstellung wie sie für Abfälle existiert, ebenfalls auf Mikroplastik-Proben angewendet werden. Ebenfalls angewendet im Bereich der Ersatzbrennstoffe wird die „adaptierte Bilanzmethode“ (aBM), welche eine Anpassung der „Bilanzmethode“ für den Labormaßstab darstellt. Ursprünglich wurde diese von der TU Wien entwickelte Methode verwendet, um bei Abfallverbrennungsanlagen den Anteil an fossilem Inputmaterial (Kunststoffe) und die daraus resultierenden treibhauswirksamen Emissionen anhand von

Prozessparametern wie Sauerstoffzehrung und CO₂-Emission bestimmen zu können.²⁴ Die Adaptierung zur aBM erfolgte durch die Verwendung der Elementarzusammensetzung von Ersatzbrennstoffen mittels C-, H-, N-, S- und O-Elementaranalyse.^{25,26} Die hier erhaltenen Verhältnisse der Elemente werden anschließend mit einem speziell für Ausgleichsrechnung optimierten Algorithmus zur Bestimmung des Gehaltes an Plastik (unabhängig von der Größe) berechnet.²⁷

$$X_b \cdot m_b + X_f \cdot m_f = \frac{TX_{Probe} - TX_i \cdot m_i}{1 - m_i} \quad \text{Gl. 1}$$

Das zugrundeliegende mathematische Gleichungssystem (vgl. Gl. 1) beruht auf den für die Elemente (X = C, H, N, S und O sowie weitere, wenn erforderlich) einzeln aufzustellenden Gleichungen. Die Elementarzusammensetzung der Probe (TX_{Probe}) und der korrespondierenden Asche (TX_i) sowie der Aschegehalt (m_i) sind dabei die messbaren Parameter. Die erforderlichen Inputwerte der Reinfaktionen X_b (biogen) und X_f (fossil), stellen einen für diese Methode entscheidenden Punkt dar. Diese müssen möglichst genau bestimmt werden und sind klassischerweise nicht direkt durch Elementaranalyse zu erschließen, es sei denn es sind nicht kontaminierte Reinfaktionen vorhanden. Die unbekanntesten Massenfaktionen m_b (biogen) und m_f (fossil, Plastik) können abschließend durch Ausgleichsrechnung des überbestimmten Gleichungssystems berechnet werden.

2 Methodik

2.1 Theoretische Grundlagen

Die aBM basiert auf den signifikanten Unterschieden der elementaren Zusammensetzung trockener und aschefreier biogener Substanz und trockener und aschefreier fossiler Substanz (z.B. Kunststoffe). Im Speziellen werden die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel verwendet, um den entsprechenden Anteil an biogenem Material und Kunststoffen in einer Probe zu bestimmen. Im Gegensatz zu Kunststoffen weisen biogene Materialien in der Regel einen hohen Sauerstoffanteil (40 - 50 %) auf, während synthetische Polymere entweder keinen Sauerstoff (PE, PP, PVC, PS) enthalten oder einen geringeren Sauerstoffgehalt (PUR, PET) aufweisen als biogene Materialien. Darüber hinaus weisen gängige Polymertypen (PE, PP, PS) deutlich höhere Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte auf als typische biogene Materialien. Die Annahme eines niedrigen Kohlenstoffgehalts für biogene Stoffe ist jedoch nicht immer korrekt. So haben beispielsweise Fette, die potenzielle Bestandteile einer biogenen Matrix sind, eine im Vergleich mit einigen Kunststoffen recht ähnliche elementare

Zusammensetzung – insbesondere bei Mischungen verschiedener Polymertypen (vgl. Abbildungen 1 und 2)

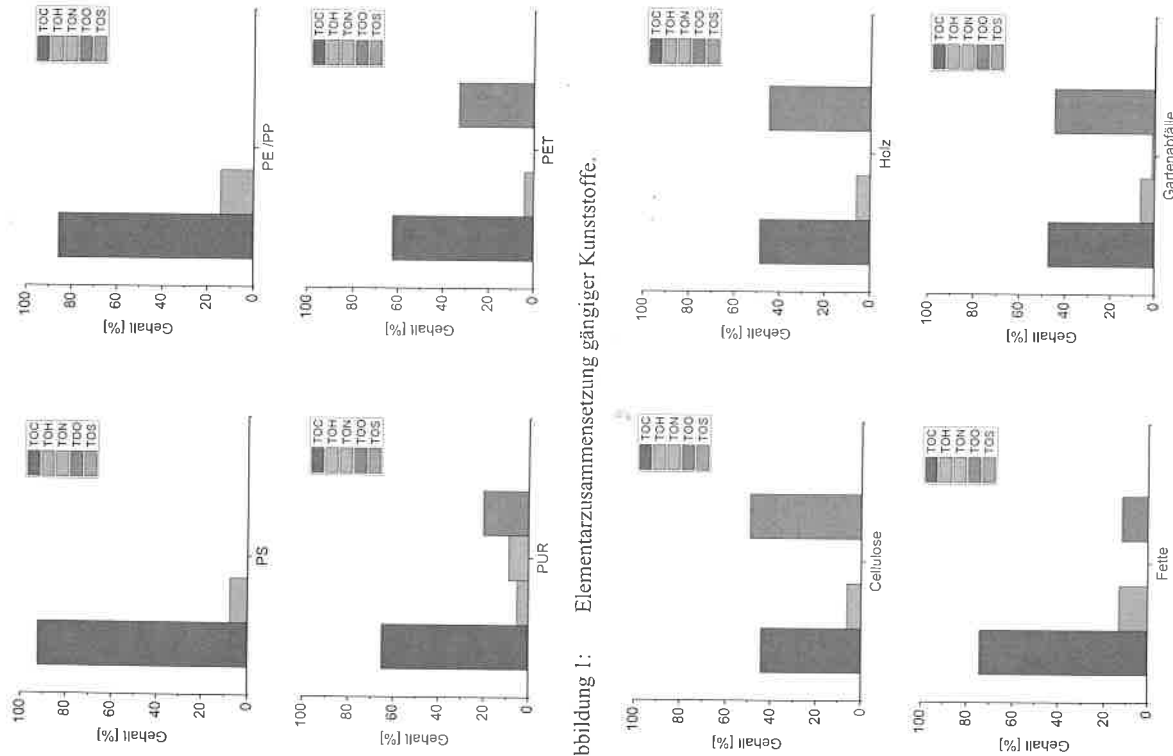


Abbildung 2: Elementarzusammensetzung gängiger biogener Materialien.

Entsprechend der unterschiedlichen elementaren Zusammensetzung von fossilen und biogenen Stoffen teilt die aBM den wasser- und aschefreien Teil einer Umweltprobe theoretisch in zwei verschiedene Fraktionen auf: den fossilen Anteil, der dem Kunststoffgemisch innerhalb einer Probe entspricht, und den biogenen Anteil. Letzteres kann als Probenmatrix der verschiedenen biogenen Materialien wie Algen, natürlichen Fettsäuren oder Holz verstanden werden. Unter diesem Gesichtspunkt stellt der aschefreie Teil der Umweltprobe ein unbekanntes Verhältnis von biogenen und fossilen Stoffen dar. Wenn die Elementzusammensetzung der beiden reinen Fraktionen (biogen und fossil) bekannt ist und die Elementzusammensetzung der zugrunde liegenden Probe im Labor gemessen wurde, wird das biogene/fossile Verhältnis berechenbar. Ein Gleichungssystem, das sich aus Massenbilanzen der chemischen Elemente C, H, N, S, O zusammensetzt - siehe Gl. 2 - dient als Ausgangspunkt für diese Berechnungen.

$$TOC_{Sample} = x_B * TOC_B + x_P * TOC_P$$

$$TOH_{Sample} = x_B * TOH_B + x_P * TOH_P$$

$$TOO_{Sample} = x_B * TOO_B + x_P * TOO_P$$

$$TON_{Sample} = x_B * TON_B + x_P * TON_P$$

$$TOS_{Sample} = x_B * TOS_B + x_P * TOS_P$$

Gl. 2

2.2 Praktische Durchführung

Getrocknete Mikroplastik-Proben sind in der Regel festes und mitunter sehr heterogenes Material. Die Zerkleinerung auf eine geeignete Partikelgröße mit akzeptabler Homogenität ist daher ein entscheidender Schritt innerhalb des Analyseprozesses. Grundsätzlich kann die Mahltechnik einen Einfluss auf die resultierende Elementzusammensetzung haben, insbesondere wenn während des Mahlvorgangs hohe Temperaturen auftreten. Für einfache Matrices kann ein einzelner Mahlvorrichtung ausreichend sein, wobei sich in diesem Zusammenhang eine Ultrazentrifugalmühle bewährt hat. Der Einsatz der Ultrazentrifugalmühle in Verbindung mit einem Kühlträger (Flüssigstickstoff) ist sinnvoll, um Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Polymere durch Reibungsüberhitzung zu vermeiden. Komplexere Probenmatrices können jedoch eine Kombination verschiedener Mühlen mit unterschiedlichen Mahltechniken erfordern (z.B., wenn die Probe einen hohen Anteil an Cellulosefasern enthält).^{25,26}

Prinzipiell existieren weitere Aufarbeitungsmethoden, um (in den meisten Fällen), die Proben aufzukonzentrieren und einen höheren und damit leichter detektierbaren Mikroplastikanteil zu generieren. Im Zusammenhang mit der hier vorgestellten Methode soll auf den Vergleich der direkten Analyse einer nicht weiter aufgearbeiteten Probe mit der weit verbreiteten Aufarbeitung mit Wasserstoffperoxid eingegangen werden. Diese erweiterte Aufarbeitung dient im Wesentlichen dazu, den leicht zu oxidierbaren Anteil an biogener Materie zu verkleinern, um auf diesem Weg eine künstliche Anreicherung zu erreichen. Ein weiterer Vorteil, der insbesondere für thermogravimetrische Methoden gilt, ist die Vereinfachung der biogenen Matrix. Da in der Regel nur Holz oder Gerüststrukturen nach der Oxidation vorhanden sind, gibt es weniger Signale bei der Massenspektrometrie bzw. das Verhältnis der Elemente bei der Elementarbestimmung kann mit geringerer Unsicherheit angenommen werden. Nichtsdestotrotz beinhaltet diese Methodik auch eine gewisse Unsicherheit bzw. einen systematischen Fehler, da verschiedene Kunststoffarten sensibel auf die Oxidation reagieren. Hier sind vor allem Polykondensationsprodukte wie Polyester und Polyamide, gealterte Kunststoffe, sowie generell hochfunktionalisierte Kunststoffe zu nennen.

Im Labor wird das Probenmaterial nach erster Trocknung (bei 105 °C und bis zur Gewichtskonstanz) aufgemahlen und aus dem Massenverlust der Trocknung der Wassergehalt berechnet. Aus der aufgemahlene Probe können nun die C, H, N, S und O-Werte per Elementaranalyse bestimmt werden, welche den ersten Teil der erforderlichen Inputdaten darstellen. Zusätzlich wird die restliche Probe zur Aschegehaltsbestimmung verwendet.

Die getrocknete, noch nicht aufgemahlene Probe kann entsprechend der beschriebenen Vorgehensweise zur oxidativen Aufarbeitung genutzt werden, indem sie mit Wasserstoffperoxid (30 %) versetzt wird und über 72 h zur Reaktion stehen gelassen wird. Der daraus resultierende Rückstand wird wiederum getrocknet, aufgemahlen und anschließend für die Aschegehaltsbestimmung sowie direkte Elementaranalyse verwendet. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die oxidative Aufarbeitung durchaus auch an der bereits aufgemahlene Probe durchgeführt werden kann, wenn ausgeschlossen ist, dass die erhöhte Oberfläche und Reaktivität der Probe keine Veränderung der Reaktivität des Kunststoffes gegenüber Wasserstoffperoxid bedingt.

Der Aschegehalt wird durch Glühen bei 550 °C bestimmt, wobei die Asche selbst ebenfalls auf ihre Elementarparameter hin untersucht wird. Sowohl der Aschegehalt als auch die Zusammensetzung der Asche stellen den zweiten Teil der erforderlichen Inputparameter, welcher experimentell bestimmbar ist.

Der letzte Teil der Inputparameter, muss, wie bereits erwähnt, entweder über eine Schätzung der Reinstoffe oder über die Bestimmung der Elementarparameter reiner Fraktionen (biogen/Kunststoff) erhalten werden. Eine Übersicht über beide Aufarbeitungsmethoden kann dem Fließdiagramm in Abbildung 3 entnommen werden.

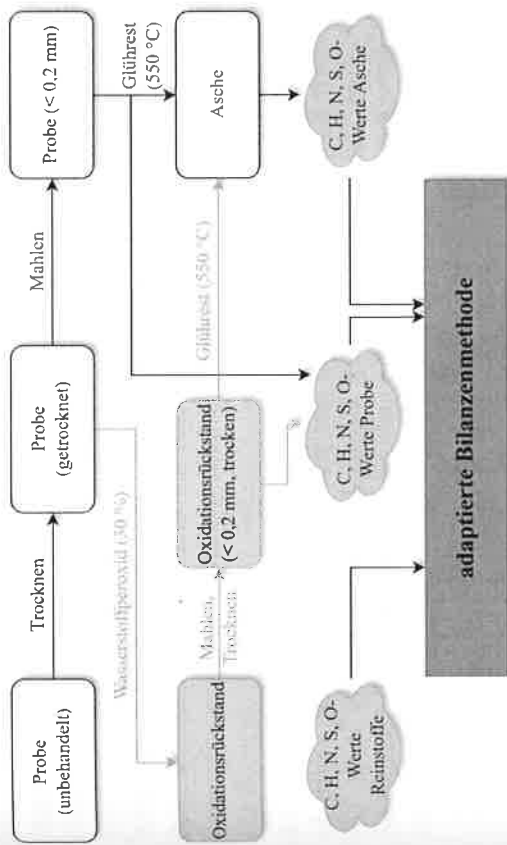


Abbildung 3: Fließdiagramm der adaptierten Bilanzermittlungsmethode (direkt und mit oxidativer Aufarbeitung).

3 Ergebnisse und Diskussion

Wie schon im vorangegangenen Kapitel diskutiert, sind möglichst genaue Inputdaten der Reinstoffe bzw. Reinfractionen Biogen und Kunststoff für die aBM entscheidend. Aus diesem Grund sollte bei geeigneter Matrix und ausreichend Probe bei jedem neuen Probenotyp ein Vergleich zwischen direkter Aufarbeitung und oxidativer Aufarbeitung durchgeführt werden. Je nach Matrix kann es zudem erforderlich sein, evtl. vorhandene Fette zu entfernen, was durch eine alkalische Verseifung mit Kalilauge oder Natronlauge erreicht werden kann. Da in der Regel keine isolierten Reinfractionen, insbesondere von der biogenen Fraktion, zur Verfügung stehen, kann durch die weitere Aufarbeitung die Unsicherheit der Inputwerte deutlich verringert werden. Bei einer Routineanalytik im weiteren Verlauf (z.B. Monitoring) kann bei zu erwartend gleichbleibender Matrix meist auf die oxidative Aufarbeitung verzichtet werden, wenn der Vergleich beider Methode eine gute Übereinstimmung erzielt.

Ein weiteres mögliches Hilfsmittel zur genauen Bestimmung zumindest der Kunststoff-Fraktion können andere spektroskopische oder spektrometrische Methoden darstellen. Sowohl IR/Raman basierte Methoden als auch TED-GCMS/Py-GCMS Analysen erlauben die Identifikation der Kunststoffe. Wenn dies repräsentativ für eine Probe durchgeführt werden kann, ist dies ein probates Mittel, um zum Beispiel zum Start einer Messkampagne die entsprechende Fraktion einmalig genau zu definieren. Insbesondere bei der Kunststoff-Fraktion ist mit keiner großen Variabilität zu rechnen, wenn es nicht durch eine Betriebsstörung zu einer Kontamination der Umwelt mit einem spezifischen Kunststoff-Typ kommt, der das „übliche“ Verhältnis verschiebt oder einen entsprechenden Anlagen-Ablauf entsprechend verändert.

Bisher durchgeführte Vergleiche zwischen einem Teil einer nicht aufgearbeiteten Probe und einem zweiten Teil einer durch H_2O_2 aufgearbeiteten Probe mit bekannter Kunststofffraktion zeigen sehr gute Übereinstimmungen. Durch die präziseren Inputinformationen für die oxidierte Fraktion, die nach 72 h Behandlung mit Wasserstoffperoxid meist nur noch Holz aufwies, konnten bei der Bestimmung des Mikroplastik-Gehalts deutlich geringere Unsicherheiten erzielt werden (vgl. Abbildung 4).

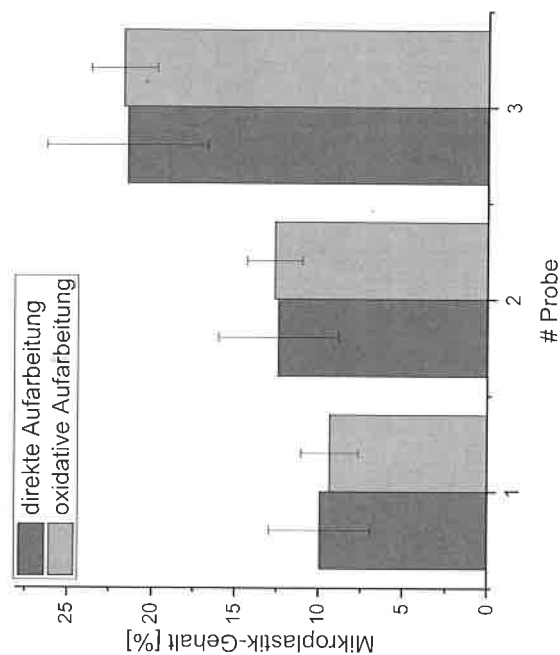


Abbildung 4: Vergleich zwischen direkter und oxidativer Aufarbeitung mittels Wasserstoffperoxids

Der Vergleich der verschiedenen Quantifizierungs-Methoden untereinander ist sehr schwierig, da u.a. von den spektroskopischen Methoden Massenangaben nicht erfasst oder nur sehr schwer approximiert werden können. Zur prinzipiellen Überprüfung einer Methode können Wiederfindungsversuche mit definierten Mengen an zugesetztem Kunststoff durchgeführt werden. Die zur Wiederfindung zugesetzten Mengen an Kunststoff sollten im Bereich der detektierten Mikroplastik-Gehälter gewählt werden und in einer ähnlichen Größenverteilung vorliegen. Dies dient zum Abschluss weiterer Effekte, die, wie schon in Kapitel 2 besprochen, auf die Behandlung mit Wasserstoffperoxid zurückzuführen sind.

Bei Untersuchungen an Proben mit bekannter Kunststofffraktion konnten gute Übereinstimmung erzielt werden, nachdem die Proben mit definierten Mengen an gemahlenem PE/PP versetzt wurden (vgl. Abbildung 5).

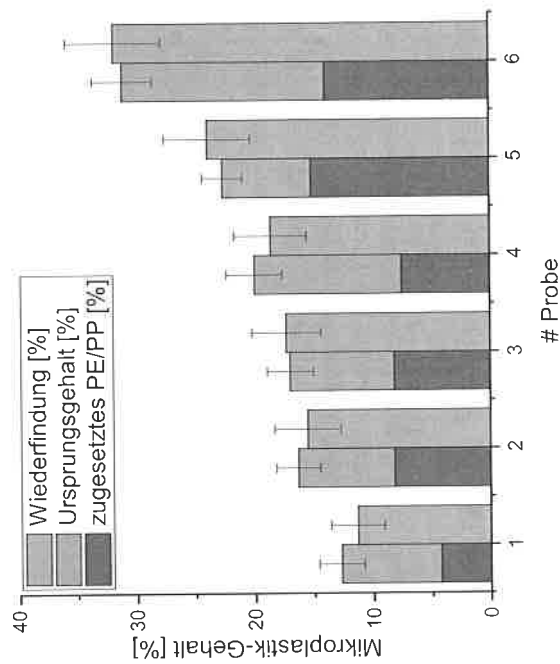


Abbildung 5: Wiederfindung mit unterschiedlichen Mengen zugesetztem PE/PP.

Wie auch schon Schwarzböck et al. in den vorangegangenen Studien zeigen konnten, lassen sich mit der aBM mit geringem methodischem und apparativem Aufwand sehr gute Ergebnisse erzielen.^{25,26} Der Vorteil liegt dabei klar bei den geringen Kosten und dem geringen (zeitlichen) Analyseaufwand, da lediglich die Glührestbestimmung eine zeitliche Hürde darstellt, die aber konsequenter Weise

nicht aktiv betreut werden muss. Der initiale Aufwand bei neuen, unbekanntenen Proben kann dennoch etwas höher liegen, da sichergestellt werden muss, dass die Inputdaten für die Reinstoffe möglichst genau zur Verfügung stehen, um das bestmögliche Ergebnis zu erzielen. Jedoch war dies in der Vergangenheit weniger ein Problem, da sich herausstellte, dass die meisten bisher untersuchten Proben eine wenig von PE/PP/PS abweichende Kunststoff-Zusammensetzung aufweisen. In der Literatur ist dies ebenfalls bekannt, da Untersuchungen an verschiedenen Probenmestellen meist ebenso die in der Verpackungsindustrie verbreiteten Polymere PE/PP/PS ergeben.^{28,29} Spezielle Proben, wie zum Beispiel aus Industrieabläufen, besitzen je nach Industriezweig klarerweise eine andere Zusammensetzung, die aber in der Regel bekannt ist oder zumindest recherchiert werden kann. Makroplastik weist hingegen eine etwas andere Zusammensetzung auf, da hier PET eine größere Rolle spielt und auch Straßenablauf mit einem dominierenden Anteil an Reifenabrieb sowie Meeres- und Ozeansedimente weichen von dieser Verteilung ab.^{30,31}

Die prinzipiellen Einsatzmöglichkeiten konnten bisher vor allem theoretisch, in künstlichen Laborproben und an verschiedenen praktischen Beispielen getestet werden. Nichtsdestotrotz ist das Einsatzgebiet bisher noch relativ unbekannt, da – und hier unterscheidet sich diese Methodik kaum von den weiter verbreiteten Techniken – jede Probe und Probenahme in Abhängigkeit von Matrix und Konzentration spezielle Anforderungen an die präparative Aufarbeitung stellen. Der Vorteil der aBM liegt vor allem in der Flexibilität des Messverfahrens, da die Probe sowohl chemisch als auch mechanisch vorbehandelt werden kann. Die mechanische Vorbehandlung (die Zerkleinerung und das Aufmahlen) stellt einen großen Vorteil dar, da auf diesem Wege auch sehr heterogene Proben analysiert werden können, bei denen das Probenvolumen und die Heterogenität ansonsten eine repräsentative Analyse verhindern.

Im Gegensatz zu spektroskopischen Methoden, die eine Mindestgröße der Partikel erfordern (alle Partikel unterhalb werden also nicht erfasst und detektiert), oberhalb dieser aber prinzipiell ohne Nachweisgrenze arbeiten können, besitzt die aBM sehr wohl eine Nachweisgrenze des Gehaltes. Diese ist zudem dynamisch, da sie von der Qualität der Inputparameter und dem zu erwartenden Kunststoff abhängt. Im Sinne der Messgenauigkeit der Elementaranalyse ist es in jedem Fall schwieriger PET in einer Fettmatrix zu detektieren, als PS in einer Matrix aus reinem Holz. Der entscheidende Faktor ist, neben der genauen Quantifizierung der Inputparameter, der Unterschied zwischen biogener und Kunststoff-Fraktion. Höhere Datenunsicherheiten bedeuten immer höhere Nachweisgrenzen. Daher muss kritisch beurteilt werden, wenn das Verfahren in unkontrollierten Feldversuchen angewendet werden soll. Eine Schuss-Ins-Blaue-Analyse eines

Auslaufs oder eines Gewässers ist ohne eine gezielte Beschaffung von Input-Daten oder eine erweiterte Probenahme auch für reine biogene Materie und Kunststoffe nicht ratsam. Bei verfügbaren oder leicht zugänglichen Informationen bietet diese Methode aber eine sehr gute Möglichkeit, kostengünstig und routinemäßig auf ein Mikroplastik-Kontamination zu prüfen. Dies gilt insbesondere bei der Überprüfung von kontrollierten Probenmestellen, bei denen sich die Bedingungen nicht in größerem Umfang ändern.

Die Ergänzung der verschiedenen Analysemethoden untereinander, wie sie auch hier beschrieben wurde, stellt einen wichtigen Punkt für zukünftige Projekte und auch Normen da. Neben der Tatsache, dass sich viele Methoden in gewissen Teilaspekten gut ergänzen, sollte eine Harmonisierung angestrebt werden, um die verschiedenen Ansätze vergleichbar zu machen und eine vielseitigere Anwendung zu ermöglichen.

4 Literatur

- (1) Derraik, J. G. B. The Pollution of the Marine Environment by Plastic Debris: A Review. *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *44* (9), 842–852. DOI 10.1016/S0025-326X(02)00220-5.
- (2) Leslie, H. A.; van der Meulen, M. D.; Kleissen, F. M.; Vethaak, A. D. Microplastic Litter in the Dutch Marine Environment Providing Facts and Analysis for with Marine Microplastic Litter. *Deltareis* **2011**, *104*. DOI 1203772-000.
- (3) Law, K. L.; Thompson, R. C. Microplastics in the Seas. *Science* (80-.), **2014**, *345* (6193), 144–145. DOI 10.1126/science.1254065.
- (4) Moore, C. J. Synthetic Polymers in the Marine Environment: A Rapidly Increasing Long-Term Threat. *Environ. Res.* **2008**, *108* (2), 131–139. DOI 10.1016/j.envres.2008.07.025.
- (5) Elert, A. M.; Becker, R.; Duemichen, E.; Eisenbraut, P.; Falkenhagen, J.; Sturm, H.; Braun, U. Comparison of Different Methods for MP Detection: What Can We Learn from Them, and Why Asking the Right Question before Measurements Matters? *Environ. Pollut.* **2017**, *231*, 1256–1264. DOI 10.1016/j.envpol.2017.08.074.
- (6) Fries, E.; Dekiff, J. H.; Willmeyer, J.; Nuelle, M.-T.; Ebert, M.; Remy, D. Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GCMS and Scanning Electron Microscopy. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2013**, *15* (10), 1949. DOI 10.1039/c3em00214d.
- (7) Desforges, J. P. W.; Galbraith, M.; Dangerfield, N.; Ross, P. S. Widespread Distribution of Microplastics in Subsurface Seawater in the NE Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* **2014**, *79* (1–2), 94–99. DOI 10.1016/j.marpolbul.2013.12.035.
- (8) Liebmann, B. *Mikroplastik in Der Umwelt*; 2015.
- (9) Hohenblum, P.; Frischenschlager, H.; Konecny, H.; Robert, R.; Uhl, M.; Mühlegger, S.; Hohenblum, P.; Helmut Habersack, Marcel Liederer, P. G.; Frischenschlager, H.; Weidenhiller, B.; et al. *Plastik in Der Donau*; Wien, 2015.
- (10) Rocha-Santos, T.; Duarte, A. C. A Critical Overview of the Analytical Approaches to the Occurrence, the Fate and the Behavior of Microplastics in the Environment. *Trends Anal. Chem.* **2015**, *65*, 47–53. DOI 10.1016/j.trac.2014.10.011.

- (11) Imhof, H. K.; Laforsch, C.; Wiesheu, A. C.; Schmid, J.; Anger, P. M.; Niessner, R.; Ivleva, N. P. Pigments and Plastic in Limnetic Ecosystems: A Qualitative and Quantitative Study on Microparticles of Different Size Classes. *Water Res.* **2016**, *98*, 64–74. DOI 10.1016/j.watres.2016.03.015.
- (12) Mintenig, S. M.; Bäuerlein, P. S.; Koelmans, A. A.; Dekker, S. C.; van Wezel, A. P. Closing the Gap between Small and Smaller: Towards a Framework to Analyse Nano- and Microplastics in Aqueous Environmental Samples. *Environ. Sci. Nano* **2018**, *5* (7), 1640–1649. DOI 10.1039/C8EN00186C.
- (13) Mintenig, S. M.; Löder, M. G. J.; Primpke, S.; Gerdtz, G. Low Numbers of Microplastics Detected in Drinking Water from Ground Water Sources. *Sci. Total Environ.* **2019**, *648*, 631–635. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.08.178.
- (14) Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R. C.; Thiel, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3060–307. DOI dx.doi.org/10.1021/es2031505.
- (15) Lenz, R.; Enders, K.; Stedmon, C. A.; Mackenzie, D. M. A.; Nielsen, T. G. A Critical Assessment of Visual Identification of Marine Microplastic Using Raman Spectroscopy for Analysis Improvement. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *100* (1), 82–91. DOI 10.1016/j.marpolbul.2015.09.026.
- (16) Käppler, A.; Fischer, D.; Oberbeckmann, S.; Schernewski, G.; Labrenz, M.; Eichhorn, K. J.; Voit, B. Analysis of Environmental Microplastics by Vibrational Microspectroscopy: FTIR, Raman or Both? *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (29), 8377–8391. DOI 10.1007/s00216-016-9956-3.
- (17) Nuelle, M. T.; Dekiff, J. H.; Remy, D.; Fries, E. A New Analytical Approach for Monitoring Microplastics in Marine Sediments. *Env. Pollut.* **2014**, *184*, 161–169. DOI 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- (18) Fischer, M.; Scholz-Böttcher, B. M. Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (9), 5052–5060. DOI 10.1021/acs.est.6b06362.
- (19) Dümichen, E.; Barthel, A.-K.; Braun, U.; Bannick, C. G.; Brand, K.; Jekel, M.; Senz, R. Analysis of Polyethylene Microplastics in Environmental Samples, Using a Thermal Decomposition Method. *Water Res.* **2015**, *85*, 451–457. DOI 10.1016/j.watres.2015.09.002.
- (20) Dümichen, E.; Eisentraut, P.; Bannick, C. G.; Barthel, A.-K.; Senz, R.; Braun, U. Fast Identification of Microplastics in Complex Environmental Samples by a Thermal Degradation Method. *Chemosphere* **2017**, *174*, 572–584. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.02.010.
- (21) Eisentraut, P.; Dümichen, E.; Ruhl, A. S.; Jekel, M.; Albrecht, M.; Gehde, M.; Braun, U. Two Birds with One Stone—Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2018**, *5* (10), 608–613. DOI 10.1021/acs.estlett.8b00446.
- (22) Rodriguez Chialanza, M.; Sierra, I.; Pérez Parada, A.; Fornaro, L. Identification and Quantitation of Semi-Crystalline Microplastics Using Image Analysis and Differential Scanning Calorimetry. *Environ. Sci. Technol. Res.* **2018**, *25* (17), 16767–16775. DOI 10.1007/s11356-018-1846-0.
- (23) Mohr, J.; Szidat, S.; Fellner, J.; Emmenegger, L. Determination of Biogenic and Fossil CO₂ Emitted by Waste Incineration. *EMPA Act.* **2008**, *99* (2008–2009), 80. DOI 10.1016/j.biortech.2007.11.042.
- (24) Fellner, J.; Cencic, O.; Rechberger, H. A New Method to Determine the Ratio of Electricity Production from Fossil and Biogenic Sources in Waste-to-Energy Plants. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (7), 2579–2586. DOI 10.1021/es0617587.
- Ole Mallow et al.
Thermogravimetrische Bestimmung von Mikroplastik in Umweltsproben
- (25) Schwarzböck, T.; Aschenbrenner, P.; Späcok, S.; Szidat, S.; Rechberger, H.; Fellner, J. An Alternative Method to Determine the Share of Fossil Carbon in Solid Refuse-Derived Fuels – Validation and Comparison with Three Standardized Methods. *Fuel* **2018**, *220*, 916–930. DOI 10.1016/j.fuel.2017.12.076.
- (26) Schwarzböck, T.; Van Eygen, E.; Rechberger, H.; Fellner, J. Determining the Amount of Waste Plastics in the Feed of Austrian Waste-to-Energy Facilities. *Waste Manag. Res.* **2017**, *35* (2), 207–216. DOI 10.1177/0734242X16660372.
- (27) Fellner, J.; Aschenbrenner, P.; Cencic, O.; Rechberger, H. Determination of the Biogenic and Fossil Organic Matter Content of Refuse-Derived Fuels Based on Elementary Analyses. *Fuel* **2011**, *90* (11), 3164–3171. DOI 10.1016/j.fuel.2011.06.043.
- (28) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), e1700782. DOI 10.1126/sciadv.1700782.
- (29) PlasticsEurope. *Plastics – the Facts 2016*; 2016.
- (30) Wang, J.; Tan, Z.; Peng, J.; Qiu, Q.; Li, M. The Behaviors of Microplastics in the Marine Environment. *Mar. Environ. Res.* **2016**, *113* (October), 7–17. DOI 10.1016/j.marenvres.2015.10.014.
- (31) Ivar Do Sul, J. A.; Costa, M. F. The Present and Future of Microplastic Pollution in the Marine Environment. *Environ. Pollut.* **2014**, *185*, 352–364. DOI 10.1016/j.envpol.2013.10.036.

Korrespondenz an:

Dr. Ole Mallow

Technische Universität Wien,
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement,
Karlsplatz 13/226.02, 1040 Wien

Tel.: +43 (1) 58801 22685

Mail: ole.mallow@tuwien.ac.at