

Abschlussbericht

**Waschmaschinenablauf als mögliche
Eintragsquelle von Textilfasern
(Mikroplastik) in Gewässer**



Dr. Jörg Klasmeier und Melanie Wissing

Institut für Umweltsystemforschung (USF), Universität Osnabrück

Osnabrück, 31. Januar 2017

Erstellt im Auftrag des
Niedersächsischen Landesbetriebs für
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz



Dieser Bericht ist durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz beauftragt worden. Die Verantwortung für den Inhalt liegt allein bei den Autoren. Der Bericht gibt die Auffassung der Autoren wieder und muss nicht mit der Meinung des NLWKN übereinstimmen. Der NLWKN übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung der Rechte Dritter. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor, insbesondere darf dieser Bericht nur mit seiner Zustimmung ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Danksagung:

Die Autoren bedanken sich bei Frau Sarah Falk für die Mithilfe bei der Durchführung der Versuche. Die vergrößerten Aufnahmen von ausgewählten Proben mit einem Fluoreszenz-Stereomikroskop wurden freundlicherweise vom „*Lehrstuhl für Zoologie und Entwicklungsbiologie*“ der Universität Osnabrück ermöglicht. Die Arbeitsgruppe „*Funktionale Nanomaterialien*“ am „*Institut für Chemie neuer Materialien*“ der Universität Osnabrück stellte uns dankenswerterweise ihr Messgerät für FTIR-Analysen zur Verfügung. Für die Ermöglichung der Probenahme auf dem Gelände der Kläranlage Osnabrück-Eversburg bedanken wir uns bei den Stadtwerken Osnabrück und namentlich bei Herrn Hinrich Glins für seine freundliche Unterstützung.

Zitiervorschlag:

Klasmeier J., Wissing M. (2016): Waschmaschinenablauf als mögliche Eintragsquelle von Textilfasern (Mikroplastik) in Gewässer, Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, Studie erstellt im Auftrag des NLWKN, Januar 2017.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Zielsetzung.....	5
3 Eigenschaften von Textilfasern	6
3.1 Synthetische Chemiefasern	6
3.2 Zellulosische Chemiefasern	8
3.3 Naturfasern	8
4 Waschen von Textilien	10
4.1 Auswahl der Textilien.....	10
4.2 Durchführung der Waschgänge	11
4.3 Extraktion der Faserrückstände	13
5 Probenbehandlung	15
5.1 Separation mittels Dichtentrennung	15
5.2 Entfernung von Haaren.....	15
5.3 Oxidation mit Wasserstoffperoxid.....	16
5.4 Chemische Separation	16
6 Analyse der Filtrerrückstände	20
6.1 Mikroskopische Untersuchung	20
6.2 FTIR-Analyse	21
7 Luftproben.....	24
7.1 Probenahme und Auswertung.....	24
7.2 Ergebnisse	24
8 Ergebnisse der Waschversuche	26
8.1 Ergebnisse der Leerwaschgänge	26
8.2 Ergebnisse der visuellen Untersuchung	26
8.3 Oxidierbarer Anteil und sonstige Fremdstoffe.....	28
9 Ergebnisse der Rückstandsmengenbestimmung	29
9.1 Einfluss der Maschenweite des Siebes	29
9.2 Reproduzierbarkeit und Repräsentativität der Ergebnisse	30
9.3 Einfluss des Textilmaterials.....	32
9.4 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit	33
9.5 Hochrechnung der jährlichen Emissionsmenge	34
10 Abwasser- und Oberflächenwasserproben	38
10.1 Probenahme und Probenaufarbeitung	38
10.2 Ergebnisse	39
11 Fazit.....	42
12 Literatur.....	43
Anhang: Fotos ausgewählter Textilproben.....	46
Kategorie 1: Funktionskleidung (Polyester, Polyamid).....	46
Kategorie 2: Winterkleidung (Polyester, Polyacryl)	47
Kategorie 3: Tageskleidung und Heimtextilien (Baumwolle)	48

Zusammenfassung

Der Eintrag von Mikrofasern aus dem Waschen von Textilien ins Haushaltsabwasser wurde systematisch untersucht. Die Auswahl der Textilmaterialien richtete sich nach den am häufigsten in privaten Haushalten gewaschenen Textilien. Betrachtet wurden gebrauchte und neuwertige Kleidungsstücke und Handtücher aus Baumwolle sowie Sportkleidung, Fleece-Jacken, Mützen, Schals und Decken aus den synthetischen Materialien Polyester, Polyamid und Polyacrylnitril. Die Textilien wurden in einer handelsüblichen Waschmaschine mit Frontbeladung unter den auf den Etiketten angegebenen Waschbedingungen gewaschen, d.h. mit den jeweils angegebenen Temperaturen und den damit vom Werk vorgegebenen Waschzeiten, sowie einer maximalen Schleuderzahl von 1400 U min^{-1} . Der Waschmaschinenablauf wurde über ein $63 \mu\text{m}$ Bodensieb filtriert und die Rückstandsmenge gravimetrisch bestimmt. In den Rückständen waren neben Textilfasern teilweise auch Haare und sonstige Verunreinigungen. Um eine Überschätzung der Rückstandsmengen zu vermeiden, wurden die Proben mit Wasserstoffperoxid oxidiert. Dadurch wurde die Rückstandsmenge durchschnittlich um 7% reduziert. Die Verwendung des Bodensiebs mit $63 \mu\text{m}$ Maschenweite führt dazu, dass kürzere Fasern teilweise nicht erfasst werden. Eine zweite Filtration der Waschlauge über Kerzenfilter der Porenweite $10 \mu\text{m}$ zeigte, dass die Rückstandsmengen nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid in der Fraktion $10 - 63 \mu\text{m}$ nur etwa halb so groß wie in der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ (Siebproben) waren. In der kleineren Größenfraktion waren mit etwa 50% oxidierbarem Anteil wesentlich mehr Fremdstoffe enthalten. Die Waschlauge enthält auch Fasern in der Größenfraktion zwischen $10 \mu\text{m}$ und $63 \mu\text{m}$, dieser Anteil ist aber in der Regel deutlich geringer als der der längeren Fasern.

Die Rückstände wurden visuell unter einem Mikroskop bei 10-facher Vergrößerung untersucht. Von ausgewählten Proben wurde zusätzlich ein FTIR-Spektrum angefertigt. Die Analysen zeigten eindeutig, dass in den Rückstandsproben nicht nur Mikrofasern aus der aktuellen Waschwäsche enthalten waren. Unter dem Mikroskop wurden teilweise Fasern identifiziert, die eine andere Farbe aufwiesen als die gewaschenen Textilien. Die FTIR-Spektren der betreffenden Proben waren ebenfalls nicht eindeutig, sondern zeigten neben charakteristischen Peaks des gewaschenen Textilmaterials auch solche von anderen Materialien. Häufig handelte es sich um Misch-Spektren mit Baumwolle. Bestätigt wurde dies durch die Ergebnisse von regelmäßigen Leerwaschgängen, bei denen immer eine geringe Rückstandsmenge von Mikrofasern in der Waschlauge zu finden war.

In vergleichenden Versuchen konnte kein Unterschied in den Rückstandsmengen zwischen Waschgängen mit und ohne Waschmittel festgestellt werden. Auch das Temperaturprogramm, über das die Waschttemperatur und automatisch auch die Waschzeit eingestellt werden, hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die Rückstandsmenge in der Waschlauge. Mehrfaches Waschen derselben Textilien führte zu einem Rückgang der Rückstandsmenge von bis zu 30%, was darauf zurückgeführt wird, dass mit jedem Waschen der Abrieb weiterer Fasern von der Textiloberfläche etwas schwieriger wird. Die Bandbreite der Rückstandsmengen über alle untersuchten Proben betrug 7 mg/kg bis 190 mg/kg und liegt in der gleichen Größenordnung wie Literaturdaten von Pirc et al. (2016). Die Rückstandsmengen waren vor allem von der Oberflächenbeschaffenheit der gewaschenen Textilien und weniger vom Textilmaterial abhängig. Sportkleidung mit glatter Oberfläche ergab Werte von 9 mg/kg bis 32 mg/kg für Polyamid und 16 mg/kg – 50 mg/kg für Polyester. Dagegen war der mittlere Faserabrieb bei Polyester-Textilien mit rauer Oberfläche (Fleece-Jacken und Wohndecken) mit Werten von 18 mg/kg bis 156 mg/kg deutlich höher. Die Rückstandsmengen von Winterkleidung aus Polyacrylnitril (Schals, Mützen, Strickjacke) mit ähnlich rauer Oberflächenstruktur lagen mit 39 mg/kg bis 145 mg/kg im gleichen Bereich. Waschlösungen aus Tageskleidung und Heimtextilien aus Baumwolle ergaben im Mittel etwas geringere Rückstandsmengen von 34 mg/kg bis 108 mg/kg .

Für eine grobe Abschätzung der mit dem Waschmaschinenablauf ins Haushaltsabwasser emittierten Faseremengen und Faseranzahlen wurden Annahmen über die Menge und Zusammensetzung der

jährlichen Waschwäsche getroffen. Es wird geschätzt, dass pro Person jährlich etwa 300 kg Wäsche anfallen, wovon 50% Baumwolltextilien sind. Kleidung aus synthetischen Materialien wurde in die Kategorien Winterkleidung (50 kg/a) und Funktionskleidung/modische Oberbekleidung (100 kg/a) mit deutlich unterschiedlichen Mengen an Faserabrieb eingeteilt. Aus den mittleren Rückstandsmengen der drei Kategorien wurde mit diesen Annahmen ein jährlicher Gesamteintrag von 10,65 g Naturfasern (63%) und 6,25 g synthetischen Mikrofasern (37%) pro Person hochgerechnet. Bei einer mittleren Faserlänge von 2 mm und einer Stärke von 2 *dtex* für Naturfasern bzw. 1 *dtex* für Kunstfasern entspricht dies einer täglichen Faseranzahl von ca. 73.000 Naturfasern (46%) und 84.500 Kunstfasern (54%).

Aus orientierenden Analysen des Abwassers der Kläranlage Osnabrück und im Vorfluter Hase ergaben sich Hinweise, dass die Reinigungsleistung von Kläranlagen für Mikrofasern sehr gut ist und durchaus im Bereich der in der Literatur genannten Effizienz von größer als 98% liegen könnte. Die im Abwasser und Flusswasser detektierten Fasern weisen im mikroskopischen Erscheinungsbild wenig Ähnlichkeit mit den Textilfasern auf, die in den Waschrückständen identifiziert wurden. Ein signifikanter Einfluss der Kläranlage auf die Mikrofaserverbelastung des Flusses Hase konnte nicht gezeigt werden. Weiterhin legt der Vergleich der Faseranzahlen in den Abwasserproben mit dem geschätzten Eintrag aus dem Waschen von Textilien den Schluss nahe, dass sogar mehr als 99% der Fasern vor der Einleitung des gereinigten Abwassers in den Vorfluter zurückgehalten werden. Es muss allerdings einschränkend gesagt werden, dass sowohl die Hochrechnung der Eintragsmengen als auch die zugrundeliegenden Daten der Abwasserproben noch mit relativ großen Unsicherheiten behaftet sind.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse, dass zwar beträchtliche Mengen an synthetischen und natürlichen Mikrofasern durch das Waschen von Textilien ins Haushaltsabwasser emittiert werden, der Beitrag dieser Fraktion zur Umweltbelastung aber mit den Daten nicht eindeutig belegt werden kann. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der weitaus größte Teil im Abwasserkanal und der Kläranlage entfernt wird. Inwieweit die in den Flusswasserproben festgestellte Mikrofaserverbelastung auch durch andere Quellen verursacht werden könnte, sollte in diesem Zusammenhang ebenso überprüft werden wie der Verbleib und der Fasern. Ein großer Teil wird wahrscheinlich im Klärschlamm enthalten sein und könnte über den Umweg der Klärschlammausbringung auf landwirtschaftlichen Nutzflächen doch noch in die Umwelt gelangen.

1 Einleitung

Müllteile aller möglichen Größen verschmutzen weltweit Ozeane und Strände (*Andrady, 2011*). Plastikmüll macht dabei den größten Teil des in der Umwelt gefundenen Mülls aus. Es ist unstrittig, dass insbesondere viele der kleineren Partikel aus Plastik sind und dass diese Präsenz alles andere als gewünscht ist (*Barnes et al., 2009*). Negative Auswirkungen auf Meerestiere durch Verstrickung in Netzreste oder Verschlucken von größeren Müllteilen, die sie mit ihrer eigentlichen Nahrung verwechseln, sind z.B. für Eissturmvögel dokumentiert. Dadurch können die Tiere ersticken oder sich den Verdauungstrakt blockieren, was letztendlich zum Verhungern führt (*Gregory, 2009*). Plastikmüll wird auch als Transportvektor für Organismen diskutiert, die die Oberfläche der Müllteile besiedeln können, wodurch die Ausbreitung invasiver Arten gefördert werden könnte (*Browne et al., 2015*). Weiterhin stellt Plastik eine mögliche Quelle für den Eintrag von Additiven dar, die dem Rohmaterial oft in größeren Mengen zur Modifizierung der Produkteigenschaften beigemischt werden (*Koelmans et al., 2014*).

Kleinere Plastikpartikel, das sogenannte Mikroplastik, wird in diesem Zusammenhang als eine besondere Gefahrenquelle für marine Ökosysteme angesehen. Als Mikroplastik werden Kunststoffteile kleiner als 5 mm definiert, die mit dem bloßen Auge nur schwer erkennbar sind. Diese können von Organismen leicht verschluckt werden und auf diese Weise in den Verdauungstrakt gelangen. Aufgrund des hohen Oberflächen-Volumen Verhältnisses von kleinen Plastikteilen ist eine Anreicherung von organischen Schadstoffen durch Adsorption möglich. Die Frage, inwieweit die Ingestion von Plastikpartikeln durch Organismen auf diese Weise zu einer erhöhten Bioakkumulation der Substanzen beiträgt, wird allerdings kontrovers diskutiert (*Klasmeier et al., 2014; Rochman et al., 2013; Koelmans et al., 2013*).

Unter dem Oberbegriff Mikroplastik werden neben Kunststoffteilen auch synthetische Mikrofasern erfasst. Derartige Mikrofasern wurden zum Beispiel in Strandsedimentproben sowie in Muscheln detektiert (*DeKiff et al., 2014; Mathalon & Hill, 2014*), allerdings war nicht eindeutig feststellbar, ob sie über Fischernetze, Textilien oder aus anderen Quellen in die Umwelt gelangt sind. Das Alfred-Wegener Institut hat 2014 im gereinigten Abwasser von zwölf niedersächsischen Kläranlagen Textilfasern in Mengen von 100 – 4800 m⁻³ gefunden (*Mintening et al., 2014*). Auch in zwei großen europäischen Flüssen (Rhein, Seine) wurden kürzlich neben Mikroplastikpartikeln große Mengen an Mikrofasern detektiert (*Mani et al., 2015; Dris et al., 2015*). Wie hoch der Anteil von Textilfasern in der Umwelt ist, ist zurzeit aber genau so wenig geklärt wie die Herkunft der Fasern.

Erste Hinweise auf Haushaltsabwasser als mögliche Quelle ergaben sich aus einer Untersuchung von *Habib et al. (1998)*, die synthetische Fasern im Klärschlamm und im gereinigten Abwasser einer Kläranlage in Kanada detektierten. *Browne et al. (2011)* zeigten, dass beim Waschen von Kleidungsstücken aus Polyester (Decken, Fleece-Jacken, Hemden) mindestens 100 Mikrofasern pro Liter Waschmaschinenablauf freigesetzt werden können. Die höchste Belastung ergab sich beim Waschen einer Fleece-Jacke mit mehr als 1900 Mikrofasern im Ablaufwasser. Weitere Untersuchungen von Waschrückständen nach dem Waschen von Textilien aus Polyester (*Hartline et al., 2016; Pirc et al., 2016*) legen den Verdacht nahe, dass Textilfasern über häusliches Abwasser in das Abwassersystem und anschließend über Kläranlagen auch in die Flüsse gelangen können. *Mintening et al. (2015)* detektierten in Proben gereinigten Abwassers aus 12 verschiedenen Kläranlagen in Niedersachsen zwischen 100 und 1.500 Mikrofasern je m³ Abwasser. Somit besteht auch eine hohe Relevanz dieses Eintrags für die Nordsee über die niedersächsischen Fließgewässer. Als eine weitere Quelle wurde die Deposition von Mikrofasern aus der Umgebungsluft identifiziert (*Dris et al., 2016*). Textilfasern sind offenbar ubiquitär in der Luft vorhanden, so dass bei der Untersuchung von Proben auf Mikrofasern im Labor sehr sorgfältig gearbeitet werden muss, um Kontaminationen zu vermeiden (*Woodall et al., 2015*).

Mikrofasern können aufgrund ihrer geringen Größe von den meisten marinen Organismen aufgenommen werden. Wenn das in der Regel unverdauliche Material nicht wieder ausgeschieden wird, kann es zu einer

Anreicherung im Organismus kommen. Insbesondere durch ihre Neigung zur Knäuelbildung können aufgenommene Fasern im Magen-Darm-Trakt der betroffenen Organismen physische Probleme bis hin zur Verstopfung verursachen. In dieser Hinsicht unterscheiden sich Mikrofasern aus Baumwolle vermutlich nicht wesentlich von solchen aus Kunststoffen wie Polyester, Polyamid oder Polyacryl. *Ladewig et al. (2015)* fordern deshalb, dass Chemiefasern und Naturfasern bei Untersuchungen des Schadpotentials von Mikrofasern gleichermaßen einbezogen werden sollten. Aufgrund der längeren Abbaueiten von Kunstfasern im Vergleich zu Fasern aus natürlichem Material und der entsprechend längeren Verweilzeit in der Umwelt stellen synthetische Mikrofasern aber eine besondere Herausforderung dar. Synthetische Fasermaterialien werden in Gewässern nur sehr langsam abgebaut, während natürliche Fasern prinzipiell mikrobiologisch abbaubar sind. Baumwollfasern werden zum Beispiel durch mikrobielle Cellulase-Aktivitäten hydrolysiert. In verschiedenen Versuchen zur Abbaubarkeit von Stoff aus Baumwolle und Polyester erwies sich das Kunstfasermaterial als deutlich persistenter gegenüber dem natürlichen Faserstoff (*Li et al., 2010*). Somit ist eine relative Anreicherung synthetischer Fasern gegenüber Naturfasern in der aquatischen Umwelt zu erwarten.

Die Verringerung der Umweltbelastung durch Plastikmüll ist ein unstrittiges, gesellschaftlich anerkanntes Ziel. Die im Jahr 2008 in Kraft getretene europäische Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (*MSRL 2008/56/EG*) hat zum Ziel, einen „guten Umweltzustand der Meeresumwelt“ bis zum Jahr 2020 zu erreichen. Die Erreichung dieses Ziels für den Deskriptor 10 „Abfälle im Meer“ (Anhang I der MSRL) beinhaltet auch eine Reduktion des Eintrags von Mikroplastik. Dazu ist es nötig, die wichtigsten Quellen für die Mikroplastikbelastung der Meere zu identifizieren. Eine in diesem Zusammenhang viel diskutierte Frage ist, in welchem Ausmaß der Eintrag über Flüsse zur Belastung der marinen Umwelt mit Plastikmüll und Mikroplastik beiträgt (*Wagner et al., 2014*). Die MSRL schreibt in Absatz (29) weiterhin vor, dass die Mitgliedsstaaten die notwendigen Maßnahmen treffen sollen, um einen guten Umweltzustand in der Meeresumwelt zu erreichen oder zu erhalten. Eine solche Maßnahme wäre zum Beispiel die nachträgliche Entfernung der synthetischen Fasern aus der Waschlauge („end-of-the pipe“) durch den Einbau von technischen Rückhaltesystemen in Waschmaschinen. Zwar ließen sich die Hersteller per Gesetz zu entsprechenden technischen Nachrüstungen verpflichten, inwieweit ein solches Vorgehen im Hinblick auf eine Reduktion des Eintrags in die aquatische Umwelt sinnvoll und zielführend ist, muss aber erst durch weitere Untersuchungen belegt werden. Derzeit fehlen noch gesicherte wissenschaftliche Erkenntnisse darüber, wie hoch die Belastung der Umwelt mit Textilfasern aus Kunststoff im Einzelnen ist. Es kann also noch keine Aussage darüber getroffen werden, welche Priorität dieser Maßnahme gegebenenfalls zuzuordnen ist.

2 Zielsetzung

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die Relevanz des Eintrages von synthetischen Mikrofasern durch das Waschen von Textilien für die Belastung der aquatischen Umwelt besser bewerten zu können. Dazu wurden Textilien aus verschiedenen Materialien mit einer handelsüblichen Waschmaschine gewaschen und qualitative sowie quantitative Analysen der Faserrückstände im Waschmaschinenablauf durchgeführt. Es sollen erste Aussagen abgeleitet werden, welche Faktoren die Fasermengen im Waschmaschinenablauf beeinflussen. Der Einfluss von Einstellungen der Waschprogramme (Temperatur, Schleudern) wurde ebenso untersucht wie die Frage, ob die Materialart der gewaschenen Textilien oder deren Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle spielen. Aus diesem Grund wurden in den einzelnen Waschgängen jeweils nur Textilien aus dem gleichen Material unter reproduzierbaren Bedingungen zusammen gewaschen. Da Textilien aus Baumwolle einen großen Anteil an der in einem durchschnittlichen Haushalt gewaschenen Kleidung ausmachen, wurden sie bewusst in die Untersuchung einbezogen, obwohl Baumwollfasern keine Kunstfasern im eigentlichen Sinn darstellen. Bisherige Untersuchungen in der Literatur fokussierten sich ausschließlich auf Textilien aus Polyester (*Hartline et al., 2016; Pirc et al., 2016*). In diesem Projekt wurden zum ersten Mal Textilien verschiedener Fasermaterialien unter gleichen Bedingungen im Hinblick auf die Emission von Mikrofasern über Waschmaschinenablauf und Haushaltsabwasser untersucht.

Aufgrund der vorhandenen Informationen wurde eine große Anzahl an Mikrofasern pro Waschgang in der Waschlauge erwartet. Eine Zählung der mit dem Waschmaschinenablauf freigesetzten Fasern kann deshalb von vornherein als schwierig angesehen werden, weswegen für die quantitative Auswertung eine gravimetrische Bestimmung der festen Rückstände durchgeführt wurde. Visuelle mikroskopische Analysen ergänzt durch FTIR-Analysen einzelner Proben waren zur näheren Bestimmung vorgesehen. Durch stichprobenartige Analysen der im Ablauf gefundenen Fasern soll unter anderem ihre Herkunft aus den jeweils gewaschenen Textilien bestätigt werden. Die Ergebnisse wurden im Hinblick auf eine Abschätzung des Gesamteintrags an Textilfasern aus dem Waschmaschinenablauf in kommunale Kläranlagen analysiert. Eine wesentliche Frage in diesem Zusammenhang ist, ob die Freisetzung von Mikrofasern aus Textilien beim Waschen mit einer mehr oder wenigen konstanten Eintragsrate in Form eines durchschnittlichen pro-Kopf Eintrags beschrieben werden kann.

In der Kläranlage kommt es bekanntermaßen zur Retention eines mehr oder weniger großen Anteils der eingetragenen Fasermengen während des Prozesses der Abwasser-Reinigung. Erste Ergebnisse an einer schottischen Kläranlage lassen vermuten, dass mit dem gereinigten Abwasser weniger als 2 % der Textilfasern in Oberflächengewässer emittiert wird, während der Rest vorrangig im Primär- und Sekundärschlamm angereichert werden wird (*Murphy et al., 2016*). Zusätzliche orientierende Untersuchungen des gereinigten Abwassers der Kläranlage Osnabrück-Eversburg und im Vorfluter (*Hase*) sowohl vor als auch flussabwärts der Einleiterstelle sollen eine erste Einschätzung über das tatsächliche Ausmaß des Eintrags von Mikrofasern in Relation zu den beim Waschen freigesetzten Mengen ermöglichen.

3 Eigenschaften von Textilfasern

In der Textilindustrie werden sowohl Naturfasern (vor allem Wolle und Baumwolle) als auch synthetische Fasern verwendet. Neben reinen Chemiefasern aus Polyester, Polyamid oder Polyacrylnitril kommen auch cellulosische Fasern (überwiegend aus Viskose) zum Einsatz. Im Laufe der Produktion eines Textils werden verschiedene Veredelungsprozesse vorgenommen, um „den Gebrauchswert einer Ware zu erhöhen und ihren Charakter, ihre Oberfläche, ihr Erscheinungsbild oder ihre Verarbeitungseigenschaften zu verändern“ (Wiegmann, 2000). Nach Angaben der Industrievereinigung Chemiefaser e.V. betrug die Weltproduktion von Textilfasern im Jahr 2015 insgesamt 89,9 Mio. Tonnen, wovon etwa die Hälfte Polyesterfasern und ein Viertel Baumwollfasern waren (siehe Abbildung 1).

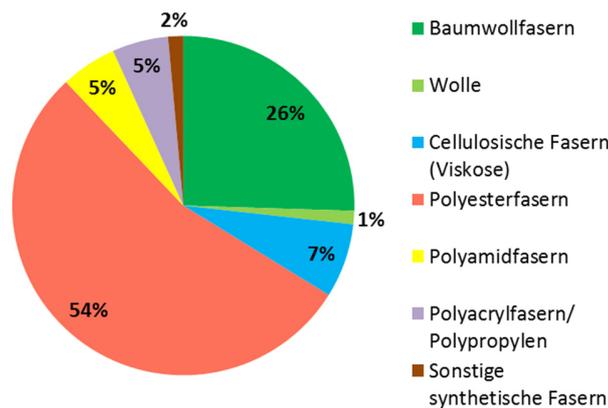


Abbildung 1: Anteil einzelner Faserarten an der Weltproduktion von Textilfasern 2015

In Deutschland wurden davon für Bekleidung 131.000 t Chemiefasern (78%), 22.000 t Baumwolle (13%) und 15.000 t Wolle (9%) verarbeitet. Bei der Textilherstellung werden überwiegend synthetische Mikrofaser eingesetzt. Etwa 10% der Stoffe aus Mikrofaser werden zur Herstellung von Aktiv-Sportbekleidung verwendet, 40% werden zu modischen Jacken und Mänteln und 50% zu Tageskleidung verarbeitet (Bode et al., 2007). Synthetische Mikrofaser für Textilien sind deutlich feiner als natürliche Faserarten. Die Feinheit von Textilfasern wird oft in der Einheit *dtex* angegeben. Eine Faser der Feinheit 1 *dtex* entspricht dabei einer Faserlänge von 10 km bei einem Gewicht von 1 g. Bei Textilfasern kann die Faserstärke je nach Faserart und Verwendung zwischen 0,6 und 10 *dtex* variieren. Per Konvention spricht man von Mikrofaser, wenn die Feinheit weniger als 1 *dtex* beträgt. Für Bekleidung werden in der Regel synthetische Mikrofaser mit einer Feinheit von 0,6 bis 1 *dtex* verwendet.

Sowohl die Naturfasern Wolle und Baumwolle als auch die Chemiefasern Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril und Viskose sind beständig gegenüber organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Toluol oder Dichlormethan (Bobeth, 1993). Naturfasern und cellulosische Fasern sind prinzipiell anfällig gegen mikrobiologischen Abbau, da das Grundgerüst Cellulose unter dem Einfluss von Cellulase-Enzym hydrolytisch gespalten werden kann. Synthetische Fasern sind dagegen wesentlich langlebiger und werden unter Umweltbedingungen deutlich langsamer zersetzt als Naturfasern (Li et al., 2010).

3.1 Synthetische Chemiefasern

Synthetische Chemiefasern werden aus Erdöl als Rohstoff hergestellt. Der molekulare Aufbau der Fasern ist ähnlich wie bei den Naturfasern. Grundstruktur ist jeweils eine vorwiegend aus Kohlenstoffatomen bestehende Kette, die sowohl untereinander verknüpft sind als auch mit weiteren Atomen verbunden sein kann. In der Bekleidungsindustrie kommen vorwiegend Polyester-, Polyamid-, und Polyacrylfasern zum Einsatz.

Polyesterfasern (PES)

Polyester stellt die in Deutschland mengenmäßig am meisten produzierte synthetische Chemiefaser mit einem Anteil von 31% dar. Allgemein werden alle Kunststoffe als „Polyester“ bezeichnet, welche eine Esterbindung enthalten. Die Herstellung von Polyester erfolgt mittels einer Polykondensation, also einer Stufenreaktion, bei der unter Abspaltung von Nebenprodukten aus Monomeren Polymere entstehen. Die bei der Herstellung verwendeten Monomere sind dabei entscheidend für die späteren Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten des Stoffes. Der Begriff Polyester wird oft als Synonym für das zur Herstellung von Chemiefasern vorwiegend verwendete Polyethylterephthalat (PET) verwendet. Ein Vorteil im Gebrauch von Textilfasern aus PET besteht darin, dass sie aufgrund der geringen Dehnbarkeit eine sehr hohe Formbeständigkeit aufweisen. Zudem sind sie reißfest, knitterfrei und können nur geringe Mengen Wasser aufnehmen. Der gute Feuchtigkeitstransport führt dazu, dass Kleidungsstücke aus Polyester schnell trocknen, weshalb sie oft für die Herstellung von Sport- und Funktionsbekleidung verwendet werden. Polyesterfasern sind chemisch anfällig gegenüber starken Säuren und Laugen, da die Esterbindungen durch Verseifungsreaktionen aufgebrochen werden können. Dagegen sind sie beständig gegenüber Oxidations- sowie Reduktionsmitteln.

Polyamidfasern (PA)

Im Vergleich zu Polyester ist der Anteil von Polyamid an der Welfaserproduktion deutlich geringer. In Deutschland wurden 2014 etwa 48.800 t PA-Fasern produziert, was einem Anteil von etwa 11% an der Gesamtproduktionsmenge synthetischer Chemiefasern entspricht (ICV 2015). Polyamide sind Makromoleküle, welche durch die Verknüpfung von Monomeren durch Amidbindungen entstehen. Bei synthetischen Polyamiden werden zwei Arten unterschieden, Perlon (Polyamid 6) und Nylon (Polyamid 6.6). Der Unterschied besteht in den zur Herstellung verwendeten Monomeren, was allerdings kaum Einfluss auf die Eigenschaften der Kunststoffe hat. Aufgrund der positiven Eigenschaften wie beispielsweise Färbbarkeit, geringes Gewicht, Elastizität, Knitterfreiheit und Reißfestigkeit eignen sich Polyamid-Fasern besonders für die Herstellung von Strumpfwaren, Dessous, Bade- und Sportbekleidung. Abbildung 2 zeigt einen Vergleich von Polyester-Fasern (A) und Polyamid-Fasern (B) in 35-facher Vergrößerung. Das unscharfe Bild von Polyester beruht darauf, dass die Fasern im Verbund deutlich stärker dreidimensional angeordnet sind, während die Polyamid-Fasern eher geradlinig parallel verlaufen.

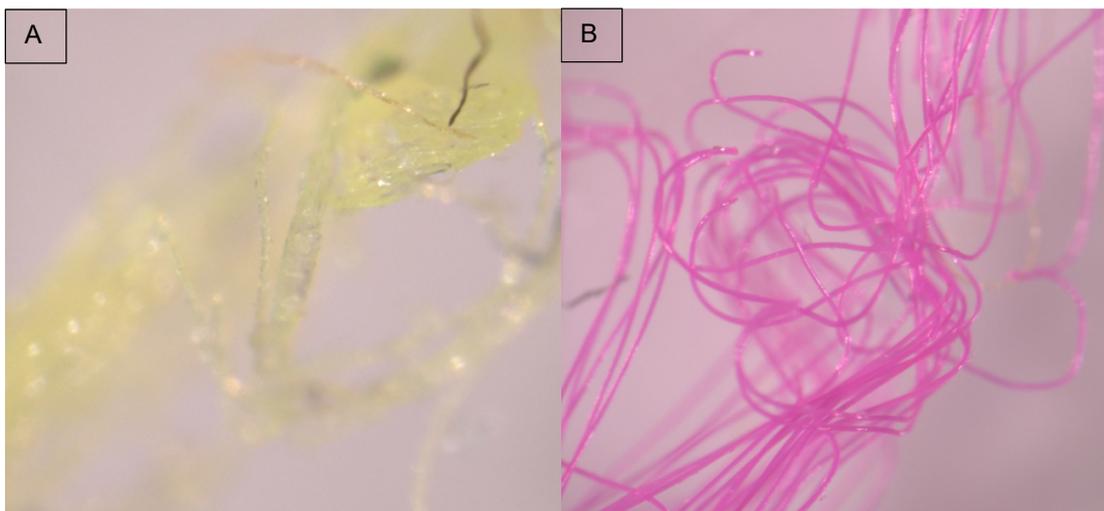


Abbildung 2: Mikroskopische Aufnahme (35-fach) von Fasern aus Polyester (A) und Polyamid (B)

Polyamid-Fasern sind anfällig gegenüber schwachen Mineralsäuren, typisch für Nylon und Perlon ist die gute Löslichkeit in konzentrierter Ameisensäure. PA-Fasern sind zwar gut beständig gegen verdünnte

Laugen, werden aber durch konzentrierte Lauge zerstört. Die Schädigung der Fasern durch chlorhaltige Bleichmittel (z.B. Natriumhypochlorit) und Peroxide führt zum Verlust der Festigkeit.

Polyacrylnitrilfasern (PAN)

Polyacrylnitril - oft auch kurz als Polyacryl bezeichnet – wird durch radikalische Polymerisation aus Acrylnitril-Monomeren hergestellt. Der Anteil von Polyacrylfasern an der gesamten Produktion von synthetischen Chemiefasern in Deutschland ist mit 26% relativ hoch. Allerdings werden PAN-Fasern im Bekleidungssektor weniger eingesetzt. Sie sind leicht, weich, licht- und wetterbeständig und eignen sich deshalb besonders für Heimtextilien wie Reisedecken, Vorhang- und Möbelstoffe. Abbildung 3 zeigt einen Polyacrylfaden in 10-facher Vergrößerung. Es fällt auf, dass die einzelnen Fasern deutlich unregelmäßiger angeordnet sind als im Polyamid. Durch die äußere Erscheinungsform ist auch bei PAN das Auftreten von Knäueln aus vielen Einzelfasern wahrscheinlich. Polyacrylfasern sind in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure löslich. Sie sind stabil gegenüber verdünnten Laugen, aber stark alkalische Lösungen können die Faser angreifen.



Abbildung 3: Mikroskopische Aufnahme (10-fach) von Polyacrylnitril-Fasern (Strickjacke)

3.2 Zellulose Chemiefasern

Viskose

Viskose wird aus Cellulose hergestellt, die wiederum aus dem natürlichen Rohstoff Holz gewonnen wird. Viskose hat wie Baumwolle ein hohes Feuchtigkeitsaufnahmevermögen, ist aber atmungsaktiv und temperatenausgleichend. Stoffe aus Viskose lassen sich hervorragend färben und bedrucken und können einen seidigen Glanz zeigen. Viskose wird häufig zu leichter sommerlicher Bekleidung wie Kleider, Röcke, Blusen, Hemden, Sakkos und Hosen verarbeitet. Aufschriften auf T-Shirts und Sporttrikots (z.B. Werbung, Trikotnummer) werden oft nicht aufgedruckt, sondern mittels einer speziellen Technik, der sog. Beflockung, aufgebracht. Als Trägermaterial für eine Beflockung wird häufig Viskose verwendet, da deren samtige Oberfläche durch die entstehende Tiefenwirkung einen kontrastreichereren Aufdruck erlaubt.

3.3 Naturfasern

Wolle

Wolle wird im Bekleidungssektor für Damen- und Herrenbekleidung als sog. Web- und Maschenware vor allem für die Herstellung von Pullovers verwendet. Als Wolle wird streng genommen nur das vom Fell des Schafs gewonnene Haar bezeichnet. Ein typisches Merkmal von Wolle (und anderen Tierhaaren) ist die äußere Schuppenschicht (Epicuticula). Die ausgeprägte Schuppenstruktur ist dafür verantwortlich, dass

Wolle unter Druck durch Bewegung, bei Wärme oder durch Feuchtigkeitseinwirkung verfilzt. Der Feinheitsbereich von Wolle geht von ca. 2,8 *dtex* bis zu Werten von 10 *dtex*. Somit ist die Feinheit von Wollfasern zwischen Mikrofasern und menschlichen Haaren (25 – 50 *dtex*). Wolle wird durch Kalilauge bereits in verdünnter Form (5%) gelöst, ist aber weitestgehend säurebeständig.

Baumwolle

Baumwolle gilt als die bedeutendste Naturfaser bei der Textilherstellung. Sie wird aus den getrockneten Samenhaaren der Baumwollpflanze gewonnen. Die Vorgehensweise für den Anbau von Baumwolle ist vom Produktionsland abhängig. Manuell geerntete Baumwolle weist in der Regel eine bessere Qualität als maschinell geerntete auf (Türk 2014). Bei der Garnherstellung werden die Einzelfasern zuerst parallelisiert, um danach durch Herauskämmen kurze Fasern und Verunreinigungen entfernen zu können. Daraufhin kann das Garn gesponnen werden, welches für die Herstellung von Stoffen verwendet wird. Abschließend gelangt der Stoff zur Weiterverarbeitung in die Konfektion. Baumwolle für Textilien ist deutlich feiner als Wolle mit Werten von 1 – 4 *dtex*.

In

Abbildung 4 ist das mikroskopische Bild einer Baumwollfaser aus einem blauen Handtuch in 35-facher Vergrößerung zu sehen. Es ist zu erkennen, dass der Baumwollstoff aus vielen einzelnen miteinander verwobenen und verdrillten Fasern besteht. Es ist gut vorstellbar, dass einerseits einzelne Fasern aus dem Verbund herausgelöst werden können, andererseits ist aber auch mit dem Auftreten ganzer Faserknäuel in den Waschrückständen zu rechnen. Eine Zählung einzelner Fasern in solchen Knäueln ist offensichtlich vollkommen unmöglich. Baumwolle löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, ist aber beständig gegenüber mineralischen Säuren und Laugen.



Abbildung 4: Mikroskopische Aufnahme (35-fach) eines Baumwollfadens (Handtuch)

4 Waschen von Textilien

4.1 Auswahl der Textilien

Um ein möglichst repräsentatives Bild der Einträge von Textilfasern über die Waschlauge ins Haushaltsabwasser zu ermöglichen, wurden für die Versuche Textilien unterschiedlicher Funktionalität und aus unterschiedlichem Material verwendet. Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, dass die in der Textilindustrie am häufigsten verwendeten Fasermaterialien in die Untersuchung einbezogen werden. Vorrangig wurden Kleidungsstücke ausgesucht, die regelmäßig getragen werden und aus diesem Grund einen großen Anteil der Waschwäsche eines normalen Haushalts darstellen. Daneben wurde gezielt Kleidung für sportliche Aktivitäten ausgewählt, weil diese üblicherweise bereits nach einmaligem Tragen gewaschen wird. Diese sog. Funktionswäsche besteht in der Regel aus Kunstfasern, deren Oberfläche allerdings oft zusätzlich behandelt ist (z.B. durch Imprägnieren).

Aufgrund der begrenzten Laufzeit des Projektes wurden nur die mengenmäßig am häufigsten vertretenen Kunstfasermaterialien Polyester, Polyacrylnitril, Polyamid ausgewählt. Bei der anfänglichen Recherche zeigte sich, dass die am häufigsten gewaschenen Kleidungsstücke (T-Shirts, Unterhemden) und Textilien (Handtücher, Bettwäsche) vorwiegend aus Baumwolle sind. Obwohl Baumwolle streng genommen keine Kunstfaser, sondern eine Naturfaser ist, wurden Textilien aus diesem Material deshalb in die Untersuchung einbezogen. Textilien aus gleichen Materialien, jedoch mit unterschiedlichen Oberflächenstrukturen bzw. Verarbeitungsformen wurden gewaschen, um erste Aussagen zu erhalten, ob die Oberflächenstruktur der Textilien einen Einfluss auf die Rückstandsmenge im Ablauf hat. Hochwertige Kleidungsstücke wie Hemden, Blusen, Kleider oder Röcke konnten aus Kostengründen nicht berücksichtigt werden. Eine Übersicht über die gewaschenen Proben und Materialien zeigt Tabelle 1. Fotos einiger der für die Versuche ausgewählten Textilien finden sich in den Abbildungen im Anhang.

Tabelle 1: Übersicht über die gewaschenen Textilproben

Material	Textilprobe	Temperatur	Farben	Gewicht
Baumwolle	6 Laborkittel	90°	weiß	2400 g
	4 T-Shirts	40°	weiß (3), gelb	790 g
	5 Badehandtücher, gebraucht	60°	weiß, blau	1860 g
	4 Handtücher	60°	grün, blau, braun	1580 g
Polyester	15 Sport-Leibchen	30°	gelb, grün, blau	870 g
	22 Sport-Leibchen	40°	gelb, blau, rot	930 g
	Wohndecke	40°	braun	1220 g
	Wohndecke (neu)	30°	schwarz-weiß	890 g
	4 Fleece-Jacken	40°	lila, rosa, schwarz	1350 g
	3 Fleece-Jacken	40°	grau, rot, schwarz	1280 g
Polyamid	18 Sport-Leibchen	30°	orange / blau	1180 g
	6 Sport-Leibchen	40°	pink, grün	320 g
	5 Feinstrumpfhosen 17 Sport-Leibchen	30°	schwarz, hautfarben orange	1190 g
Polyacrylnitril	1 Strickjacke	30°	blau	600 g
	2 Schals, 1 Mütze	30°	weiß, schwarz	490 g

Für die Untersuchungen wurden bis auf eine Ausnahme nur Textilien verwendet, die laut Herstellerdruck zu 100% aus einheitlichem Material bestehen. Bei der Ausnahme handelt es sich um eine Strickjacke aus 92% Polyacrylnitril und 8% Polyamid. Es wurden neue Textilien oder leicht verschmutzte Kleidung gewaschen, wie sie in einem normalen Haushalt regelmäßig anfallen. Textilproben des täglichen Gebrauchs

aus Polyester und Polyamid waren aber nicht in ausreichender Diversität verfügbar. Es wurde deshalb für diese Materialien vorwiegend auf Sportkleidung in Form von Trainingsleibchen zurückgegriffen. Diese haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie in vielen verschiedenen leuchtenden Farben (pink, neon-gelb, gelb, orange, blau, grün) vorlagen, was bei der mikroskopischen Analyse einfache Rückschlüsse auf die Herkunft der entsprechend gefärbten Fasern erlauben sollte.

4.2 Durchführung der Waschgänge

Alle Waschgänge wurden unter definierten, reproduzierbaren Bedingungen in einer gebrauchten Waschmaschine (etwa 6 Monate alt) des Modells „Bosch Classixx 5“ aus einem Privathaushalt durchgeführt. Die verwendete Waschmaschine wurde ausgewählt, da sie dem in Deutschland überwiegend verwendeten Frontbeladungstyp entspricht. *Browne et al. (2011)* berichten bei Verwendung von drei verschiedenen Waschmaschinen keine Unterschiede der Faseranzahlen im Ablauf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Benutzung anderer Waschmaschinen im Projekt zu vergleichbaren Ergebnissen geführt hätte.

Vorreinigung der Waschmaschine

Vor der ersten Beladung mit Proben wurde die verwendete Waschmaschine zur Entfernung von eventuellen Rückständen aus dem früheren Gebrauch mehrmals ohne Wäschebeladung bei einer Temperatur von 90°C (Kochwaschgang) unter Zugabe von Entkalker laufen gelassen. Dadurch sollte erreicht werden, dass etwaige Rückstände aus der vorigen Benutzungszeit vollständig entfernt werden. Aufgrund der relativ langen Standzeit seit dem letzten Gebrauch könnten im Gerät an einigen Stellen Verschmutzungen festgesessen haben, die erst nach wiederholten Reinigungswaschgängen rückgelöst und herausgespült werden können. Die Waschmaschine wurde deshalb erst 20 Durchläufen als „gereinigt“ erachtet, nachdem bei zwei aufeinander folgenden Durchläufen keine Rückstände im Waschmaschinenablauf mehr zu finden waren. Im Laufe des Projekts wurden aus Zeitgründen vor dem Waschen der nächsten Probe jeweils nur noch zwei Leerwaschgänge ohne Beladung durchgeführt. Obwohl auch der zweite Leerwaschgang noch geringe Mengen an Rückständen aufwies, wurde dieses Vorgehen als sinnvoll erachtet, da die Gesamtmenge des Eintrags von Textilfasern ins häusliche Abwasser letztendlich von Bedeutung ist. Somit müssen auch Verschleppungen ins Ablaufwasser späterer Waschgänge bei der Abschätzung der Eintragsmengen berücksichtigt werden.

Waschbedingungen

Die maximale Beladung der Maschine wird mit 5 kg angegeben. Die tatsächliche Beladung bei allen Waschvorgängen variierte je nach Untersuchung zwischen 500 g und 2,3 kg und lag somit unter der eigentlich empfohlenen Beladung von mindestens 3,5 kg. Um die Trocknungszeit der Wäsche nach dem Waschgang zu verkürzen, wurden die gewaschenen Textilien bei der maximalen Schleuderdrehzahl von 1400 U min⁻¹ geschleudert. Obwohl die mechanische Belastung beim Schleudern je nach Geschwindigkeit zu einem unterschiedlich großen Abrieb an Textilfasern und Restverschmutzungen von der Oberfläche der Kleidung beitragen könnte, musste aus Zeitgründen darauf verzichtet werden, diesen Effekt im Rahmen des Projektes genauer zu untersuchen. Insofern stellen die Ergebnisse das Verhalten bei der größtmöglichen mechanischen Belastung durch das Schleudern der Wäsche dar.

Waschmittel

Als Waschmittel wurde ein handelsübliches Flüssigwaschmittel (Vollwaschmittel) verwendet, das nach einer Untersuchung der Arbeitsgemeinschaft Verbrauchs- und Medienanalyse zu den zurzeit am meisten gekauften Waschmitteln in Deutschland zählt. Die Waschmittelmenge wurde nach Angaben des Herstellers bezogen auf die jeweilige Menge an Wäsche gewählt. Waschmittel in Pulverform wurden bewusst nicht

verwendet, da bei ersten Versuchen körnige Rückstände des Waschmittels im Filtrerrückstand beobachtet wurden, die die Ergebnisse beeinflusst hätten. Bei ersten Untersuchungen hatten *Browne et al. (2011)* auf die Verwendung von Waschmittel und Weichspüler gänzlich verzichtet, weil sie feststellten, dass durch das Waschmittel die Filtration der Waschlauge stark erschwert wird und die benutzten Filter sehr schnell verstopften. Der Effekt durch die Zugabe von Waschmittel auf die Rückstandsmenge wurde anhand einer Waschlauge von vier Fleece-Jacken und einer Decke aus Polyester getestet. Bei insgesamt sechs aufeinanderfolgenden Waschgängen, die abwechselnd mit und ohne Waschmittel durchgeführt wurden, wurden keine erkennbaren Unterschiede in den Rückstandsmengen nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid (bezogen auf das Gewicht der Wäsche) festgestellt (siehe Abbildung 5). Zu erkennen ist ein geringfügig rückläufiger Trend der Rückstandsmengen bei wiederholtem Waschen, der bei Verwendung von Waschmittel etwas ausgeprägter ist. Nach dem jeweils dritten Waschgang ist die Rückstandsmenge im Vergleich zum ersten Waschgang um 35 – 45 % zurückgegangen.

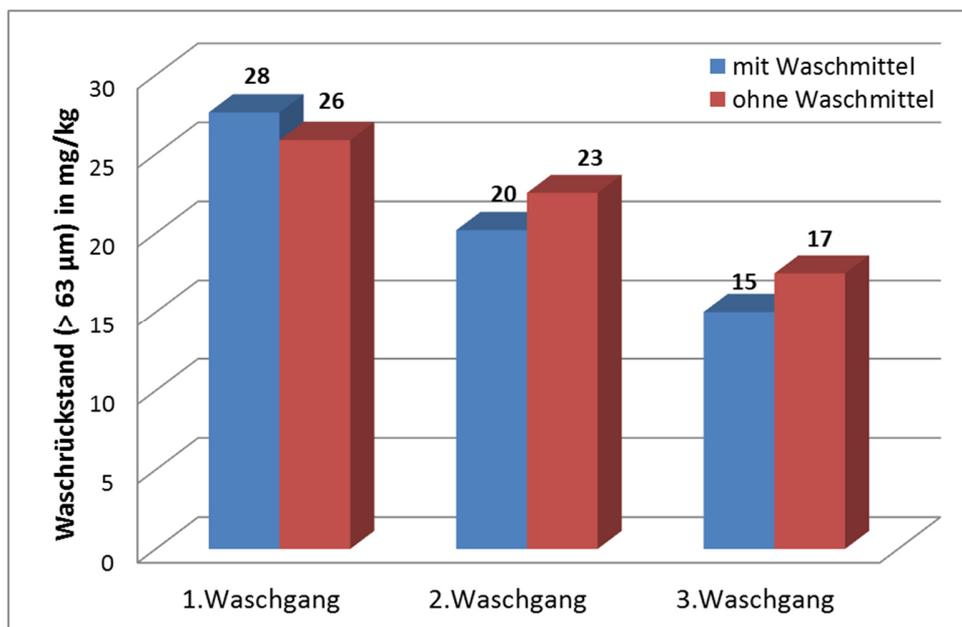


Abbildung 5: Einfluss der Waschmittelverwendung auf Rückstandsmengen aus Polyestertextilien (Fleece-Jacken, Decken) im Waschmaschinenablauf

Diese Ergebnisse sind konsistent mit Daten von *Pirc et al. (2016)*, die beim wiederholten Waschen von fabrikneuen Fleece-Decken keinen signifikanten Einfluss der Verwendung von Waschmittel und Weichspüler auf die Rückstandsmenge feststellten, aber einen anfangs rückläufigen Trend, der sich nach fünf bis sieben Waschgängen stabilisierte. Im Durchschnitt der Waschgänge 5 – 10 ermittelten sie bei Benutzung von Waschmittel eine Rückstandsmenge von 15,3 mg/kg bei Verwendung eines 200 µm Filters. Eine fünf Jahre alte gebrauchte Fleece-Jacke aus Polyester ergab eine ähnliche Rückstandsmenge von 12,3 mg/kg. Die in diesem Projekt verwendeten Textilien waren bereits vorher in Gebrauch und waren somit schon mehrfach gewaschen worden. Die Rückstandsmengen sollten also mit den Ergebnissen der erwähnten späteren Waschgänge vergleichbar sein. Der verwendete Siebfilter hatte mit 63 µm allerdings eine geringere Maschenweite, was die geringfügig höheren Werte von bis zu 28 mg/kg erklärt. Bei allen weiteren Versuchen wurde aufgrund dieser Ergebnisse Waschmittel verwendet, um möglichst realitätsnahe Waschbedingungen einzuhalten.

Waschtemperatur

Der mögliche Effekt des Temperaturprogramms auf die Rückstandsmenge im Ablauf wurde an zwei Waschladungen geprüft. Zusammen mit der Temperatur variiert bei der verwendeten Waschmaschine automatisch auch die Waschzeit, so dass eine erhöhte Freisetzung von Fasern aus den Textilien auch infolge der längeren mechanischen Belastung in der Trommel denkbar wäre. Eine Ladung Baumwoll-Handtücher (1,8 kg) wurde bei 30°C (48 min), 40°C (54 min) und 60°C (67 min) gewaschen, eine Ladung Fleece-Jacken (2,4 kg) aus Polyester bei 30°C und 40°C. Bei der Polyester-Probe wurde auf die 60°-Wäsche verzichtet, weil die maximale Waschttemperatur der Textilien mit 40°C angegeben war. Weder bei den Baumwoll-Handtüchern noch bei der Polyester-Wäsche war ein Zusammenhang zwischen Rückstandsmenge und Temperaturprogramm erkennbar. Aus diesem Grund wurde die Maschine bei allen weiteren Waschgängen so programmiert, dass die Bedingungen den auf den Textilien angegebenen Waschempfehlungen für normal verschmutzte Wäsche entsprachen. Für die Leibchen und Feinstrumpfhosen wurde das Waschprogramm „Pflegerleicht“ bei 30°C bzw. 40°C gewählt. Handtücher, Decken und Fleece-Jacken wurden dagegen als „Buntwäsche“ bei 40°C bzw. 60°C gewaschen.

Gewaschene Textilproben

Insgesamt wurden einschließlich der Vorversuche 90 Waschgänge mit Textilien und 70 Leerwaschgänge ausgeführt. 116 Rückstandsproben der filtrierten Waschlauge wurden quantitativ ausgewertet, davon 42 Leerwaschgänge (siehe Abbildung 6).

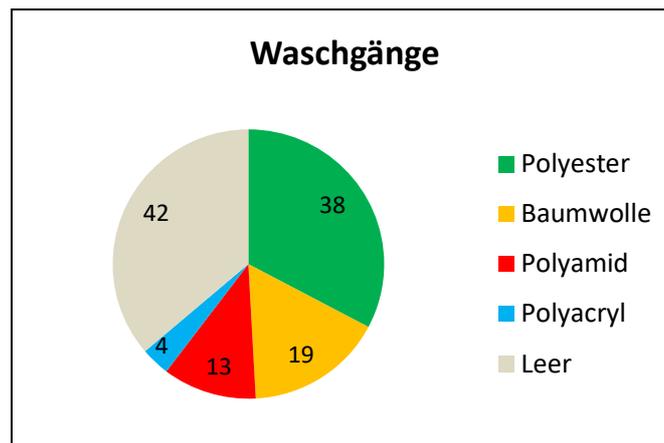


Abbildung 6: Ausgewertete Waschgänge mit den verschiedenen Materialien

Für die Dokumentation der durchgeführten Waschgänge wurde ein Waschprotokoll erstellt. Dieses beinhaltet Daten der gewaschenen Textilien (Menge, Material) sowie die jeweiligen Waschbedingungen. Da der Waschmaschinenablauf zur Bestimmung der in das Abwasser gelangenden Textilfasermengen filtriert werden musste, wurde auch das Leergewicht der für die spätere Filtration verwendeten Glasfaserfilter bzw. Edelstahlfilter sowie das Gewicht nach der Filtration in das Protokoll aufgenommen.

4.3 Extraktion der Faserrückstände

Im ersten Schritt wird der während eines Waschganges anfallende Waschmaschinenablauf direkt über ein Bodensieb (Retsch GmbH, Haan) mit einer Maschenweite von 63 µm mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 50 mm filtriert. Der Abwasserschlauch der Waschmaschine wurde so fixiert, dass die Waschlauge direkt durch das Sieb in eine Plastikwanne geleitet wird (siehe Abbildung 7). Dadurch stand das Filtrat prinzipiell für weitere Analysen zur Verfügung. Nach jedem Waschgang wird das Sieb für den nächsten Waschgang gegen ein zweites gereinigtes Sieb ausgetauscht.



Abbildung 7: Siebfiltration der Waschlauge

Der Ablauf wird über einen kleinen Schlauch bereits während des Waschganges in den Abfluss geleitet, um ein Überlaufen der Auffangwanne zu verhindern. Das Verfahren hat den Vorteil, dass Mikrofasern und andere partikuläre Verunreinigungen im laufenden Betrieb aus der Waschlauge gefiltert werden können, weil keine Verstopfung der Siebvorrichtung eintritt. Durch das verwendete Waschmittel waren nach Beendigung des jeweiligen Waschganges mehr oder weniger große Mengen an Schaum auf dem Sieb vorhanden. Der Rückstand wird deshalb vorsichtig mit VE-Wasser nachgespült bis keine sichtbaren Schaumreste mehr vorhanden sind. Dabei wird darauf geachtet, dass keine der auf dem Sieb zurückgehaltenen Faserrückstände durch das Nachspülen verloren gehen. Anschließend wird der Rückstand mit ca. 30 mL VE-Wasser in eine Vakuumfiltrationseinheit (Sartorius GmbH, Göttingen) überführt und auf geeigneten Filtern für die Analyse konzentriert.

Für alle Proben, die mit FTIR-Spektroskopie untersucht werden sollten, wurden Glasfaserfilter (Whatman Grade GF/D, Ø 5,5 cm, Porengröße 2,7 µm) verwendet, weil diese bei der FTIR keine ausgeprägten Signale im analysierten Wellenzahlbereich aufweisen und das Filtermaterial somit die Detektion nicht störend beeinflussen würde. Für alle anderen Proben wurden Edelstahlfilter mit einer Porengröße von 11 µm eingesetzt.

Je nach Waschprogramm fielen pro Waschgang etwa 50 – 70 Liter Waschlauge an. Vorversuche hatten gezeigt, dass das Filtrieren der Waschlauge über Filter mit kleinerer Porengröße (< 15 µm) und geringerer Filterfläche (50 mm Durchmesser) nicht möglich ist, da die Filter bereits nach dem Filtrieren von wenigen Litern verstopften. Um zu überprüfen, wie hoch der Anteil an festen Waschrückständen ist, der von dem 63 µm Sieb nicht zurückgehalten wird, wurde das Filtrat der Waschlauge mit einer 4-fach Membranpumpe Flojet (VIP Tech GmbH, Grossbettlingen) mit einer maximalen Pumpleistung von 720 Liter pro Stunde noch einmal über einen Kerzenfilter mit einer Porengröße von 10 µm (Wolftechnik Filtersysteme GmbH & Co. KG, Weil der Stadt) filtriert. Der Rückstand wurde mit destilliertem Wasser vom Kerzenfilter abgespült und auf einem Glasfaserfilter (2,7 µm) für die Analyse konzentriert.

5 Probenbehandlung

Die mikroskopische Analyse der Filtrerrückstände der verschiedenen Waschgänge legte den Schluss nahe, dass in der Waschlauge neben Verunreinigungen wie Haaren und organischem Material nicht nur Mikrofasern aus den gerade gewaschenen Textilien enthalten waren, sondern auch Rückstände von Textilien vorheriger Waschladungen. Diese sind vermutlich während der Lagerung oder des Gebrauchs der Textilien auf deren Oberfläche gelangt oder stellen Rückstände aus vorherigen Waschgängen dar. FTIR-Analysen von Stichproben zeigten häufig das typische Spektrum von Baumwolle, auch wenn die Waschmaschine mit Wäsche aus einem anderen Material beladen worden war. Es wurde deshalb parallel zu den Waschversuchen versucht, eine Unterscheidung der Waschrückstände in bestimmte Fraktionen durch einen oder mehrere vorgeschaltete Separationsschritte zu ermöglichen. Um eine realistische Abschätzung des Eintrags von Mikrofasern in das Haushaltsabwasser machen zu können, muss der Rückstand so behandelt werden, dass die genannten Verunreinigungen möglichst vollständig entfernt werden.

5.1 Separation mittels Dichtentrennung

Die Filtrerrückstände wurden in Glassäulen mit gesättigter Kochsalzlösung behandelt, um die einzelnen Bestandteile gemäß ihrer Dichte zu trennen. Baumwolle als mögliche „Verunreinigung“ bei Waschgängen von Textilien aus Kunstfasern weist mit $1,52 \text{ g cm}^{-3}$ eine höhere Dichte als PES, PA und PAN auf (siehe Tabelle 5). Die beiden Letztgenannten sind mit ca. $1,15 \text{ g cm}^{-3}$ geringfügig „leichter“ als gesättigte Kochsalzlösung. Größere Stücke aus den unterschiedlichen Materialien ließen sich mit der Methode aufgrund ihrer Dichte separieren. Kleinere Bestandteile und einzelne Fasern aus Baumwolle und PES sanken in der Kochsalzlösung aber nicht wie erwartet auf den Boden des Gefäßes ab. Stattdessen bleiben sie an der Oberfläche der Flüssigkeit bzw. an der Glaswand haften. Dies könnte einerseits durch die Oberflächenspannung des Wassers oder durch Adhäsion an der Glaswand verursacht werden. Eine Separation einzelner Fasern nach Material aufgrund ihrer Dichte scheint somit mit einfachen Mitteln nicht möglich zu sein.

5.2 Entfernung von Haaren

Eine häufig beobachtete Verunreinigung in den Rückstandsproben waren Haare, die sich vermutlich beim Tragen auf den Textilien angereichert hatten. Das chemische Grundgerüst von Wolle und Haaren ist Keratin, das gegenüber alkalischen Lösungen nicht beständig ist und bereits durch verdünnte Lauge vollständig gelöst werden kann. Dagegen sind alle anderen untersuchten Materialien gegenüber verdünnten Laugen stabil. Natriumhypochlorit-Lösung reagiert in Wasser ebenfalls leicht basisch, übt aber zusätzlich durch die entstehende hypochlorige Säure eine bleichende und desinfizierende Wirkung aus. Es wurde gezeigt, dass die untersuchten Textilmaterialien gegenüber einer Natriumhypochlorit-Lösung (4%) stabil sind. Bei den Baumwollstoffen kommt es zu einer sichtbaren Aufhellung der Farbe, während die übrigen Proben keine optische Veränderung zeigen. Im Rahmen der Wägegenauigkeit wurde für alle Textilstoffe keine Gewichtsveränderung durch die Behandlung mit Natriumhypochlorit-Lösung festgestellt. Haare dagegen waren bereits nach einer Einwirkzeit von einer Stunde vollständig aufgelöst. Die selektive Entfernung von Haaren aus den Rückstandsproben ist also durch Behandlung mit Natriumhypochlorit-Lösung möglich ohne die Textilfasern direkt anzugreifen.

Proben, bei denen nach der visuellen Untersuchung der Verdacht bestand, dass der Filtrerrückstand durch Haare verunreinigt ist, wurden vor der weiteren Analyse mit 4%-iger Natriumhypochlorit-Lösung behandelt. Dazu wurde der Filter in der Vakuumfiltrationseinheit mit der Lösung überstaut und nach einer Einwirkzeit von einigen Stunden die Probe mit destilliertem Wasser gespült, um beim Trocknen das Auskristallisieren von Rückständen aus dem Reagenz zu verhindern. Nach der Behandlung waren in den Proben unter dem

Mikroskop keine Haare mehr identifizierbar. Gleichzeitig waren viele Fasern durch die Bleichwirkung des Reagenz aufgehellt, so dass die Originalfarbe nicht mehr eindeutig feststellbar war. Die gravimetrische Bestimmung des Rückstandes wurde dadurch erschwert, dass es bereits während der Einwirkzeit zum Auskristallisieren von Natriumhypochlorit gekommen ist. Selbst nach mehrfachem Spülen der Filter mit destilliertem Wasser war bei einigen Proben trotz der offensichtlichen Entfernung von Haaren eine Gewichtszunahme zu beobachten. Aus diesem Grund wurde auf eine standardmäßige Behandlung der Rückstände mit Natriumhypochlorit verzichtet. Der Bleicheffekt würde außerdem die Zuordnung der farbigen Fasern zu den Wäschestücken zusätzlich behindern.

5.3 Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid wird bei der Analyse von Mikroplastik zur Entfernung störender organischer Verunreinigungen bereits seit längerem standardmäßig eingesetzt (*Mintenig et al., 2014*). In Vorversuchen wurde die Stabilität der Textilmaterialien gegenüber konzentrierter H_2O_2 -Lösung (35%) bestätigt. Dazu wurden die Filtrerrückstände 24-Stunden mit konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösung behandelt, anschließend mit destilliertem Wasser gespült und vor der weiteren Untersuchung getrocknet. Bei den Baumwollproben war eine eindeutige Farbaufhellung (Bleichung) zu beobachten, aber bei keiner der untersuchten Textilproben trat nach 24-stündiger Behandlung mit Wasserstoffperoxid eine eindeutige optische Veränderung im mikroskopischen Bild oder eine Gewichtsreduktion auf. Alle Textilmaterialien haben offensichtlich eine ausreichende Beständigkeit gegenüber H_2O_2 . Ein zu Testzwecken untersuchtes Gemisch aus Hausstaub und Haaren zeigte dagegen eine Reduktion des Gewichts um etwa 40% nach der Oxidation. Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid ist also geeignet, organische Verunreinigungen aus den Rückstandsproben zu entfernen. Das Verfahren wurde deshalb bei allen Wasser- und Abwasserproben und fast allen Rückstandsproben aus den Waschversuchen angewendet, um Überschätzungen der Fasermengen durch die gravimetrische Bestimmung zu minimieren.

5.4 Chemische Separation

In einem weiteren Schritt wurde die Unterscheidung der Rückstände durch chemische Separation getestet. Die Behandlung der Rückstände mit Chemikalien, gegenüber denen die verschiedenen Materialien eine unterschiedliche Stabilität aufweisen, könnte Aufschluss darüber geben, wie groß der Anteil an Haaren, organischen Verunreinigungen, Baumwolle und Kunstfasern (Polyester, Polyamid und Polyacryl) in einer Probe ist. Im Idealfall ließe sich der Waschrückstand durch Behandlung mit geeigneten Reagenzien in eindeutig definierte Fraktionen separieren, die eine Gewichtsbestimmung (oder Faserzählung) der einzelnen Textilmaterialien erlauben würde. Zur Überprüfung der Stabilität der Fasermaterialien gegenüber verschiedenen Reagenzien wurden Beständigkeitstests durchgeführt. Getestet wurden die in Tabelle 1 (Kapitel 4.1) aufgelisteten Textilien. Die Proben aus Polyester (Leibchen, Fleece-Jacke) und Baumwolle (T-Shirt, Handtuch) unterscheiden sich jeweils in der Oberflächenstruktur. Leibchen und T-Shirts haben eine eher glatte und dünne Oberfläche, während die Fleece-Jacken und die Handtücher eine raue Oberfläche aus relativ dickem Stoff aufweisen. Die beiden untersuchten Textilien aus Polyamid (Leibchen, Feinstrumpfhose) unterscheiden sich dagegen in der Verarbeitungsform. Im Vergleich zum Leibchen ist die Feinstrumpfhose sehr viel elastischer.

Alle Beständigkeitstests wurden in Reagenzgläsern bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden 1-2 g der verschiedenen Stoffproben genau eingewogen, mit der jeweiligen Testlösung versetzt und 24 Stunden stehengelassen. Die Auswertung der Proben erfolgte zu vier Beobachtungszeiten nach einer Einwirkzeit von 1, 2, 4 und 24 Stunden. Es wurde die visuelle Veränderung der Proben beobachtet. Zusätzlich wurden die Stoffproben nach Ablauf der Einwirkzeit getrocknet und gewogen, um einen eventuellen Gewichtsverlust durch Reaktion feststellen zu können.

Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln

Organische Lösungsmittel sind für die angestrebte Separation insofern ungeeignet als alle Stoffe gegenüber den gängigen Lösungsmitteln stabil sein sollen (Mally, 1993). Für Aceton wurde dies in einem Beständigkeitstest bestätigt. Auch nach 24 Stunden war keine visuelle Veränderung der Stoffproben festzustellen und das Gewicht nach Trocknung war im Rahmen der Wägegenauigkeit ebenfalls unverändert. Organische Lösungsmittel sind also nicht geeignet, die in den festen Rückständen aus der Waschlauge enthaltenen Mikrofasern nach den einzelnen Materialien zu separieren.

Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure

Nach Literaturangaben werden alle untersuchten Textilmaterialien von konzentrierter Schwefelsäure gelöst oder chemisch zersetzt. Eine Separation der Materialien infolge unterschiedlicher Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure wäre also nur mit entsprechend verdünnter Schwefelsäure möglich. Es wurde die Beständigkeit der Textilmaterialien gegenüber 20%-iger und 40%-iger Schwefelsäure getestet.

Polyamid. Die Polyamidproben beginnen in beiden Lösungen bereits nach kurzer Einwirkzeit sich aufzulösen. Es bilden sich zwei flüssige Phasen aus, wobei die obere Phase die Farbe der untersuchten Textilprobe aufweist (Abbildung 8, Nr. 3 und 4). Werden die Proben geschüttelt, vermischen sich die beiden Phasen (Abbildung 8, Nr. 1 und 2). Nach kurzer Standzeit kommt es erneut zur Phasentrennung.



**Abbildung 8: Strumpfhose und Leibchen aus Polyamid nach Behandlung mit 40%-iger Schwefelsäure
1, 3 – Strumpfhose (schwarz); 2, 4 – Leibchen (pink); linke Proben geschüttelt**

Zur weiteren Überprüfung wurden die Proben über einen Glasfaserfilter filtriert und mit VE-Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung der filtrierten Proben wurde festgestellt, dass sich bei den mit Schwefelsäure (40%) behandelten Proben bereits nach 2 Stunden keine Faserreste mehr auf den Filtern befanden und sich das Polyamid vollständig aufgelöst hat. Bei den Schwefelsäure (20%) behandelten Proben verbleiben dagegen nach vier Stunden noch geringe faserähnliche Reste auf dem Filter (siehe Abbildung 9). Nach 24 Stunden Einwirkzeit ist auch hier eine vollständige Auflösung zu beobachten.

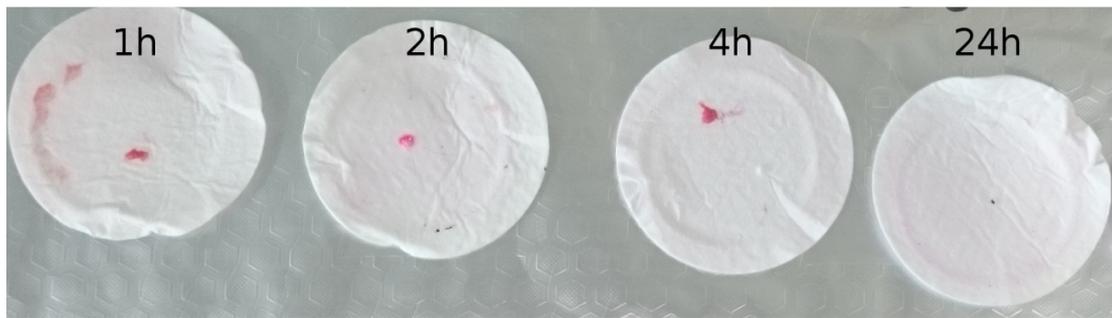


Abbildung 9: Filtrerrückstände des Polyamid-Leibchen nach Behandlung mit 20%-iger Schwefelsäure

Polyester. Die Textilien aus Polyester weisen nach Behandlung mit Schwefelsäure bei keiner der beiden Konzentrationen (20% und 40%) optische Veränderungen auf. Nach der Filtration werden die Proben neutral gewaschen, für 24 Stunden bei 105°C im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Es ist im Rahmen der Wägegenauigkeit keine Veränderung des Gewichts festzustellen. Polyester scheint also entgegen den Literaturangaben gegenüber Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 40% über 24 Stunden weitgehend beständig zu sein.

Baumwolle. Die Baumwollproben zeigen bei längerer Einwirkzeit der Schwefelsäure bei beiden Konzentrationen eine Abtrennung einzelner Fäden. Jedoch weist keine der Proben eine vollständige Zersetzung der Textilstruktur auf. Das blaue Handtuch färbt sich beim Kontakt mit Schwefelsäure violett, der gelbe Farbton des T-Shirts verändert sich hingegen nicht, allerdings ist eine Verfärbung der Schwefelsäure erkennbar. Baumwolle löst sich nach Literaturangaben in konzentrierter Schwefelsäure, scheint aber gegenüber der 20%-igen Lösung eine gewisse Beständigkeit zu haben. Eine Temperaturerhöhung auf 40°C beschleunigt den Lösungsprozess sichtbar. Nach 24 Stunden in 40%-iger Schwefelsäure sind die Baumwollproben nahezu vollständig gelöst. Nach der Filtration über Glasfaserfilter und Neutralwaschen mit VE-Wasser sind die Filter zwar eindeutig in der Farbe des behandelten Textils eingefärbt, weisen aber keine Textilpartikel auf (siehe Abbildung 10).



Abbildung 10: Filtrerrückstand von Baumwollproben nach 24 Stunden Behandlung mit Schwefelsäure (40%) bei 40°C (1 – gelbes T-Shirt; 2 – blaues Handtuch)

Zur gravimetrischen Bestimmung des verbleibenden Rückstands ist eine Trocknung der Filter erforderlich. Um eine oxidative Zersetzung der Rückstände während der Trocknung zu unterbinden, wurden die Filter mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Aufgrund der relativ hohen Viskosität der Schwefelsäure ist dies in der Praxis nicht immer vollständig gelungen. Dadurch kam es beim Trocknen zu unerwünschten Zersetzungsreaktionen, die sich durch eine Schwarzfärbung auf den Filtern zeigten. Die gravimetrische Bestimmung der Polyester-Rückstände wurde dadurch so stark erschwert, dass die Methode im Rahmen des Projekts nicht zur Anwendung kam. Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine getrennte Erfassung

von Polyester durch Behandlung der Rückstandsproben mit Schwefelsäure möglich sein könnte, wenn sich einerseits die Stabilität des Materials bestätigen würde und andererseits die Methode so optimiert werden würde, dass eine reproduzierbare gravimetrische Bestimmung des Rückstands nach der Säurebehandlung sichergestellt würde.

Behandlung mit konzentrierter Ameisensäure

Literaturangaben zufolge sind die im Rahmen dieses Projektes untersuchten Textilmaterialien mit Ausnahme von Polyamid beständig gegenüber konzentrierter Ameisensäure (Mally, 1993). Diese Aussage wurde in einem Vorversuch wie oben beschrieben überprüft. Die Proben wurden nach der Behandlung neutral gewaschen, getrocknet und auf mögliche Veränderungen untersucht. Nach einer Einwirkzeit von 24 Stunden erwiesen sich alle Kleidungsstücke aus Baumwolle, Polyester, Polyacryl und Viskose als vollständig stabil gegenüber konzentrierter Ameisensäure. Es waren weder sichtbare Veränderungen des Materials noch eine Gewichtsveränderung zu beobachten. Im Gegensatz dazu lösten sich Proben von Polyamid-Textilien (schwarze Feinstrumpfhose, pinkfarbiges Trikot) innerhalb weniger Minuten vollständig in konzentrierter Ameisensäure (siehe Abbildung 11). Nach der Filtration der resultierenden Lösung wurde der Filter neutral gewaschen und gewogen. Im Rahmen der Wägegenauigkeit stimmte das Gewicht mit dem Leergewicht des Filters überein. Polyamid-Textilien werden also durch konzentrierte Ameisensäure vollständig gelöst, während alle anderen untersuchten Textilmaterialien beständig sind.

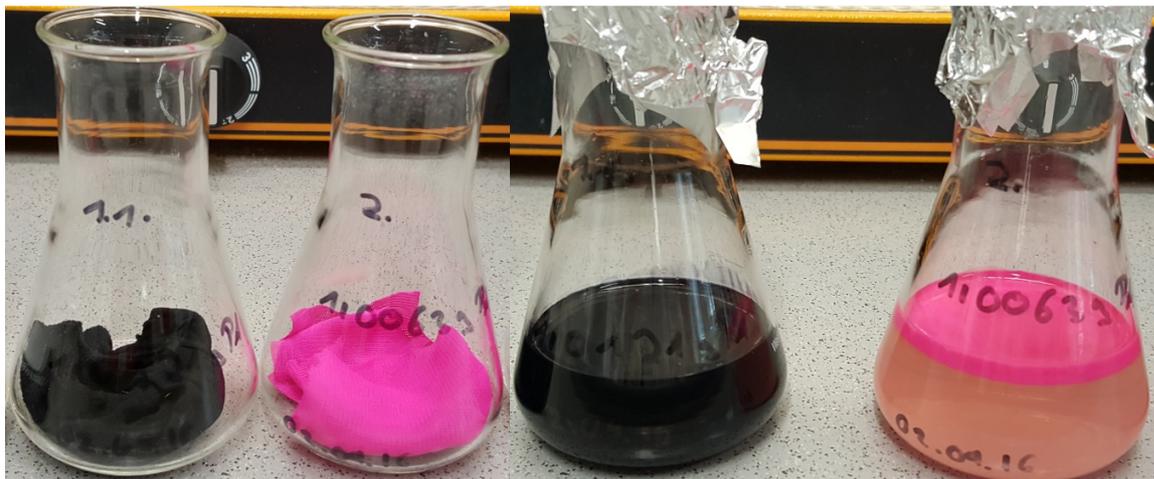


Abbildung 11: schwarze Strumpfhose und Trikot aus Polyamid (linkes Bild) nach der Zugabe von konzentrierter Ameisensäure (rechtes Bild)

Die Behandlung von Rückstandsproben mit konzentrierter Ameisensäure ist somit geeignet, selektiv Polyamid-Fasern zu lösen. Durch Differenzwägung kann mit dieser Methode der Anteil von Polyamid-Fasern an der Gesamtmenge des Rückstands ermittelt werden. Es muss dabei sehr sorgfältig darauf geachtet werden, den Filter mit dem behandelten Rückstand vor dem Trocknen neutral zu waschen. Konzentrierte Ameisensäure ist stark ätzend und reizt die Atemwege und die Augen. Bei der Handhabung müssen entsprechende Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden, um Haut- und augenkontakt zu vermeiden. Aufgrund dieser Eigenschaften des Reagenz wurde die Methode im Rahmen des Projekts nur exemplarisch bei einigen wenigen Rückstandsproben angewendet.

6 Analyse der Filtrückstände

Sowohl bei der Extraktion als auch bei der nachfolgenden analytischen Untersuchung der Rückstände wurden möglichst einfache Methoden gewählt, um trotz der relativ kurzen Laufzeit des Projektes eine möglichst hohe Probenanzahl generieren zu können. Aus diesem Grund wurde bewusst in Kauf genommen, dass nicht alle ganz kleinen Fasern vollständig erfasst werden. Die Optimierung der Probenaufarbeitung für den Größenbereich unterhalb von 63 µm hätte einen erheblichen Mehraufwand verursacht. Die Detektion von Fasern und Partikeln in diesem Größenbereich ist außerdem sehr zeitaufwändig und ohne eine entsprechende apparative Ausrüstung nicht zu bewerkstelligen. Dies hätte sowohl den finanziellen als auch den zeitlichen Rahmen des Projektes gesprengt. Stattdessen wurde die Größenordnung des Mikrofasereintrags in Abhängigkeit von der Materialbeschaffenheit (Faserart, Textur) gravimetrisch untersucht, um einen ersten Eindruck über die Gesamtmenge an Mikrofasern zu erhalten, die jährlich über diesen Pfad in das Haushaltsabwasser gelangt.

Alle Filter wurden in Petrischalen aus Glas aufbewahrt und mit Alufolie abgedeckt. Die Glasfaserfilter müssen 24 h bei Raumtemperatur vorgetrocknet werden, um ein „Festkleben“ an den Probengefäßen zu vermeiden. Anschließend wird die Probe bei 105°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Menge an Faserrückstand gravimetrisch bestimmt. Die Menge an Faserrückstand (Trockengewicht) wird für die einzelnen Waschgänge ermittelt und auf das Trockengewicht des gewaschenen Materials bezogen. Dadurch bekommt man eine Abschätzung der mit der Waschlauge ins Abwasser transportierten Fasermenge in mg/kg Waschlauge. Für Vergleichszwecke mit Daten von *Browne et al. (2011)* kann über das mittlere Volumen an Waschlauge von 50 Liter pro Waschgang eine Umrechnung auf Fasermenge in mg/L Waschlauge erfolgen.

6.1 Mikroskopische Untersuchung

Alle Proben wurden unter einem Binokular-Mikroskop Leica WILD M3z (Leica Microsystems, Wetzlar) mit einem Vergrößerungsfaktor von 10 - 25 untersucht. Fotografische Aufnahmen von ausgewählten Standardmaterialien und Proben wurden mit einem Stereomikroskop Leica MZ 16 FA mit Vergrößerungen von Faktor 10, 35 bzw. 75 gemacht. Für die Größenbestimmung stand jeweils ein Okular mit einer Skaleneinteilung in 10 µm Schritten zur Verfügung. Die Menge an Fasern auf den Filtern war bei fast allen Proben so groß, dass eine Zählung einzelner Fasern praktisch unmöglich war (siehe Abbildung 12).

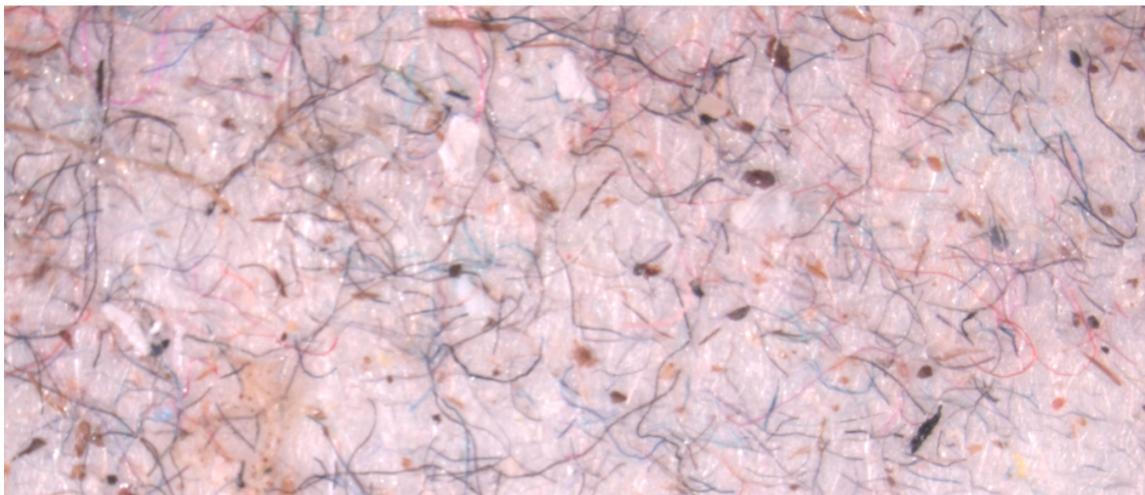


Abbildung 12: Mikroskopische Aufnahme (10-fache Vergrößerung) von Faserrückständen aus der Waschlauge nach dem Waschen einer Waschlauge Trikots aus Polyamid

Es fällt auf, dass Fasern unterschiedlicher Farben (blau, rot, schwarz, orange und pink) im Rückstand vorhanden sind. Dies ist bemerkenswert, da die zugehörige Waschlading nur Kleidungsstücke in den Farben pink und grün enthalten hatte. Es ist also offensichtlich, dass ein großer Teil der Fasern aus der Waschlauge nicht direkt aus den Textilien der letzten Waschlading stammen kann. Auf den Filtern waren nach der Trocknung häufig auch größere Agglomerate von miteinander verwobenen Fasern vorhanden (siehe Abbildung 13), die stark an Knäuel von Baumwoll- bzw. Polyesterfasern erinnerten. Dies hatte zur Folge, dass auch bei der FTIR-Analyse teilweise nur ganze Faserknäuel analysiert werden konnten.



Abbildung 13: Mikroskopische Aufnahme (10-fache Vergrößerung) von Faserrückständen aus der Waschlauge nach dem Waschen einer Waschlading Trikots aus Polyester

6.2 FTIR-Analyse

Zur näheren Charakterisierung der Filterrückstände wurden Stichproben mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) analysiert. Durch die eindeutige Materialbestimmung soll die Herkunft der Fasern aus den gewaschenen Kleidungsstücken abgesichert werden. Bei der FTIR handelt es sich um eine spezielle Form der Infrarot-Spektroskopie. Über ein Interferometer werden die Absorptionsbanden für breitbandige IR-Strahlung aufgenommen und das daraus resultierende Interferogramm wird mit einer computerbasierten Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt, welches die Transmission (in %) der IR-Strahlung für die jeweilige Wellenzahl (in $1/\text{cm}$) angibt. Die Identifizierung von unbekanntem Proben erfolgt anhand von Vergleichen der aufgenommenen Spektren mit Referenzspektren von Reinsubstanzen aus vorhandenen oder eigens erstellten Bibliotheken. Alle Analysen wurden mit einem Vertex 70 Spektrometer der Firma Bruker Optik GmbH (Ettlingen) im Transmissionsmodus im Wellenzahlbereich 600 bis 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Es wurden 16 gekoppelte Scans aufgenommen und gemittelt. Zur Auswertung wurde die geräteeigene Software OPUS (Version 5.5) eingesetzt.

Referenz-Spektren

Um eine Identifizierung des Textilmaterials in den Proben zu ermöglichen, wurde zunächst eine Bibliothek mit Referenzspektren für die zu untersuchenden Materialien durch FTIR-Analyse entsprechender Standards aufgenommen (Abbildung 14).

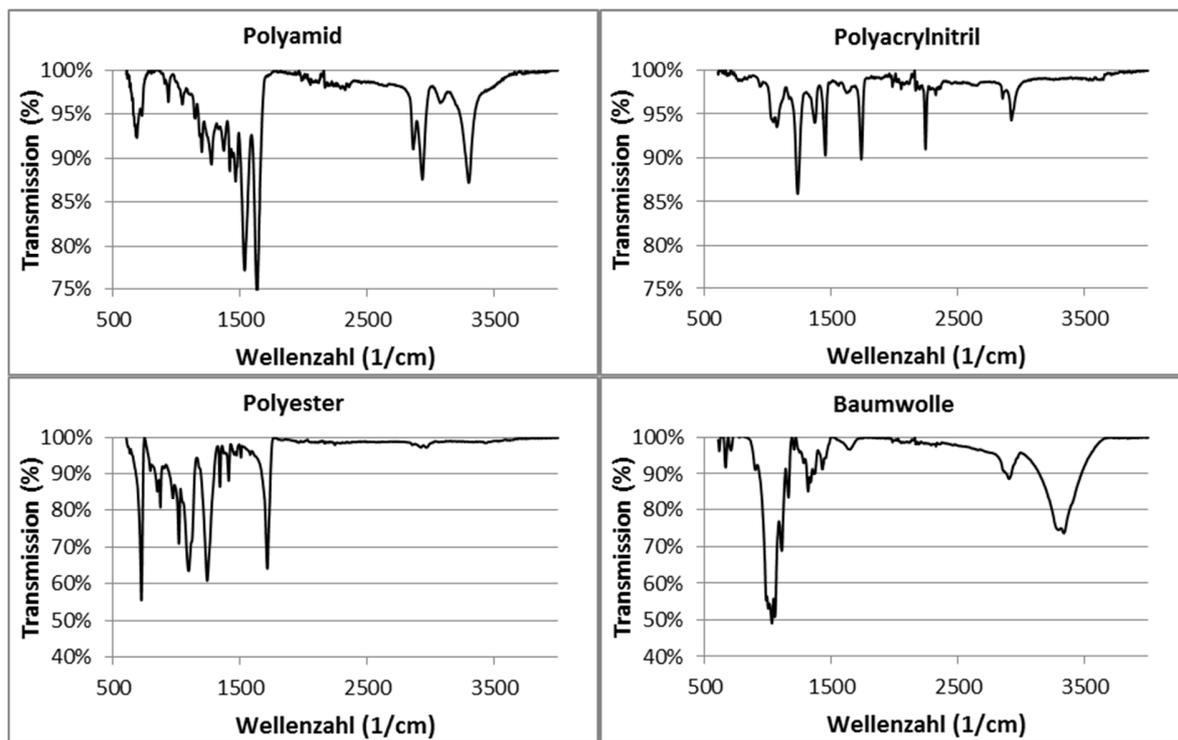


Abbildung 14: FTIR-Referenzspektren von Polyamid, Polyacryl, Polyester und Baumwolle

Es ist erkennbar, dass sich die Spektren eindeutig voneinander unterscheiden, wodurch die Identifizierung des Fasermaterials möglich ist, wenn die Proben weitgehend einheitlich zusammengesetzt sind. Die wichtigsten Peaks für die Identifizierung unbekannter Proben sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Charakteristische IR-Peaks der untersuchten Textilmaterialien

Textilmaterial	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Intensität	Struktureinheit
Baumwolle	985, 1000, 1030, 1055	Stark	Fingerprint
	1110, 1160	Mittel	Ethergruppe
	2850, 2900	Schwacher Doppelpeak	CH-Streckung (Alkylgruppe)
	3280, 3330	Mittel, breiter Doppelpeak	Alkoholgruppe
Polyester	725	Stark	?
	1020	Mittel	?
	1100	Stark	PES Fingerprint
	1235	Stark	C-O-Streckung (Ester)
	1710	Stark	Aromatische Alkyloxygruppe
Polyamid	1540	Stark	CN-Streckung + Amidgruppe
	1630	Stark	C=O Streckung (Amid)
	2860, 2930	Mittel, Doppelpeak	CH-Streckung (Alkylgruppe)
	3300	Mittel	NH-Streckung
Polyacryl	1030, 1070	Schwacher Doppelpeak	PAN Fingerprint
	1230	Stark	C-O-Streckung
	1360	Schwach	CH ₃ -Dehnung
	1450	Mittel	CH ₂ -Dehnung
	1735	Mittel	C=O-Streckung (Ester)
	2240	Mittel	CN-Streckung
	2860, 2930	Schwacher Doppelpeak	CH-Streckung (Alkylgruppe)

Ergebnisse der FTIR-Analysen

Die FTIR-Analyse verschiedener Rückstandsproben ergab in vielen Fällen kein eindeutiges FTIR-Spektrum. Die für Baumwolle charakteristischen Doppelpeaks bei Wellenzahlen von 2850 und 2900 cm^{-1} sowie 3280 und 3330 cm^{-1} sind in den Rückstandsproben mehr oder weniger stark ausgeprägt vorhanden, auch wenn die jeweilige Waschladung gar keine Baumwolltextilien enthielt. Abbildung 15 zeigen zwei Beispiele von FTIR-Spektren der Waschrückstände von Polyester- bzw. Polyamid-Leibchen.

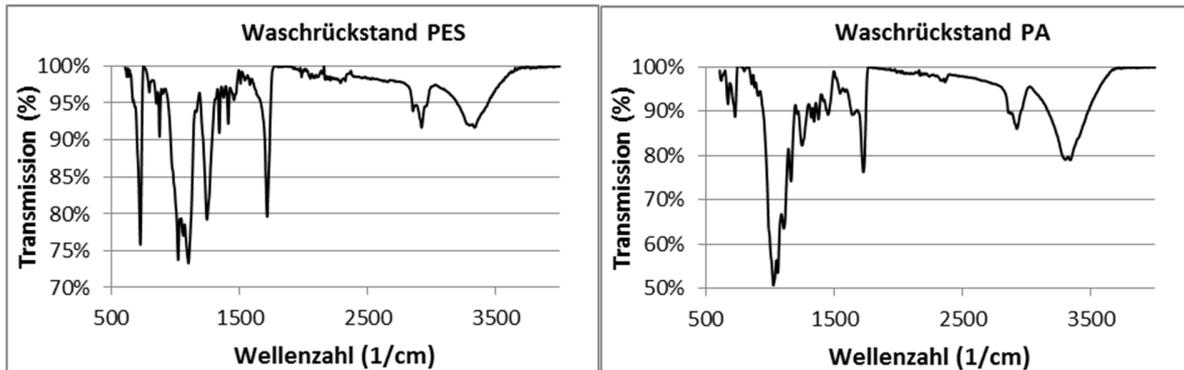


Abbildung 15: FTIR Spektren von Rückstandsproben nach dem Waschen von Sport-Leibchen aus Polyester (PES) und Polyamid (PA)

Im linken Spektrum (PES) sind im Bereich niedriger Wellenzahlen die charakteristischen Peaks von Polyester (725 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} und 1710 cm^{-1}) zu sehen. Gleichzeitig treten aber die beiden Doppelpeaks im höheren Wellenzahlenbereich auf, die typisch für Baumwolle sind und im Referenzspektrum von Polyester nicht vorhanden sind (siehe Abbildung 14). Bei dem Waschrückstand der Polyamid-Leibchen fehlt der charakteristische Peak bei 1540 cm^{-1} völlig und der bei 1630 cm^{-1} ist nur schwach ausgeprägt. Gleichzeitig ist auch hier die Signatur von Baumwolle im höheren Wellenzahlenbereich sowie im Fingerprintbereich unverkennbar vorhanden. Die FTIR-Analysen der Waschrückstände bestätigen somit die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung, bei der in den meisten Rückstandsproben sehr viele verschieden farbige Fasern identifiziert wurden, die unmöglich ausschließlich aus der aktuellen Waschladung stammen konnten. Trotz der Tatsache, dass alle Waschgänge nur Textilien aus einem einzigen Material beinhalteten, ist der Waschrückstand offenbar heterogen zusammengesetzt. Die beiden beispielhaft analysierten Rückstandsproben enthalten ganz offensichtlich auch Mikrofasern aus Baumwolle, obwohl die jeweilige Waschladung ausschließlich Textilien aus synthetischem Material beinhaltete.

7 Luftproben

In der Literatur gibt es Hinweise, dass die Umgebungsluft innerhalb und außerhalb von Gebäuden Mikrofasern enthält (*Dris et al., 2016*). Es ist auch bekannt, dass Filter nach der Extraktion einer Probe mit Fasern kontaminiert sein können, die nicht aus der Probe selbst stammen (*Dekiff et al., 2014; Woodall et al., 2015*). Bei der Analyse von Umweltproben auf Mikrofasern sind deshalb besondere Vorkehrungen zur Vermeidung einer Kontamination der Proben durch die Umgebungsluft (Blindwerte) zu treffen. Bei allen Schritten von der Vorbereitung der Materialien über die Probenahme und Extraktion bis hin zur Analyse wurde darauf geachtet, dass keine Kontamination durch Luftverunreinigungen möglich ist. Alle verwendeten Gefäße und Materialien wurden vor der Verwendung sorgfältig mit VE-Wasser gespült und während der gesamten Analyse in verschlossenen Behältern aufbewahrt oder mit Alufolie abgedeckt. Um das Ausmaß der möglichen Kontamination von Proben abschätzen zu können, wurden zusätzlich Luftproben aus den Laborräumen analysiert. Im Labor des Instituts für Umweltsystemforschung wurde eine Akkumulationsprobe der Arbeitsplatzluft über vier Arbeitstage mit einem Gesamtvolumen von 46,2 m³ (Aktivprobe) genommen. Zusätzlich wurden Passivproben von verschiedenen Oberflächen genommen.

7.1 Probenahme und Auswertung

Aktivprobe

Es wurde über insgesamt 24 Stunden Luft aus dem Analyselabor des Instituts für Umweltsystemforschung mit einer Vakuumpumpe (ILMVAC GmbH, Ilmenau, Nennleistung: 2,5 m³/h) direkt über einen Glasfaserfilter (Porengröße: 2,7 µm) gesaugt. Die Probe wurde in vier Intervallen von je 6 Stunden während vier aufeinander folgender Labortage genommen und auf demselben Filter angereichert. In der Zeit zwischen den Probenahmen war die Apparatur mit Alufolie abgedeckt. Das beprobte Volumen wurde mit einem Gaszähler (Elster Handel GmbH, Mainz) zu 46,2 m³ gemessen. Die Menge der auf dem Filter akkumulierten Luftverunreinigungen wurde gravimetrisch bestimmt und der Filter visuell unter einem Binokular-Mikroskop (Leica Wild 3Mz) bei 15-facher Vergrößerung inspiziert.

Passivprobe

Von ausgewählten Oberflächen im Labor (Fensterbank, Schreibtischplatte, Laborarbeitsplatte, Kühlschrankoberfläche) wurden sog. Abklatschproben genommen. Dazu wurde ein mit VE-Wasser befeuchteter Glasfaserfilter (Ø 5,5 cm) jeweils an drei nebeneinander liegenden Stellen vorsichtig auf die Oberfläche gedrückt, um die dort befindlichen Ablagerungen aus der Laborluft zu akkumulieren. Die beprobte Fläche ergibt 71,3 cm² (dreimal Kreisfläche des Filters). Die Filter wurden 24 Stunden lang bei 105°C getrocknet und die Menge an Verunreinigungen gravimetrisch bestimmt. Auch hier folgte eine visuelle Inspektion der Filter unter dem Binokular-Mikroskop (Leica Wild 3Mz) bei 15-facher Vergrößerung.

7.2 Ergebnisse

Die mögliche Kontamination von Proben mit Mikrofasern direkt aus der Laborluft ist anhand einer Luftprobe untersucht worden. 46,2 m³ Laborluft wurden während der Arbeitszeit auf einem Glasfaserfilter der Porengröße 2,7 µm angereichert. Das Gewicht der abfiltrierten Partikel war mit 0,3 mg sehr gering. Der niedrige Wert ist realistisch, da die Laborluft während der Arbeitszeit ständig durch den Betrieb von drei Abzügen ausgetauscht und somit gereinigt wird. Bei einer Messungenauigkeit von 0,2 mg ist die Angabe einer Massenkonzentration nicht sinnvoll. Die mikroskopische Analyse der Luftprobe zeigte ungefähr 60 überwiegend schwarze Fasern mit Längen von 200 µm bis 1,5 mm. Die beobachteten Faserlängen stimmen gut mit Daten aus Depositionsuntersuchungen von *Dris et al. (2016)* überein. Die Faserlängen in

dieser Untersuchung lagen im gleichen Größenbereich, wobei die kürzeren Fasern (200 – 600 µm) den Hauptanteil ausmachten. Ergänzend wurden von verschiedenen Oberflächen (Arbeitsplatte, Schreibplatz, Fensterbank, Kühlschrank) in den Laborräumen des Instituts für Umweltsystemforschung sog. Abklatschproben von einer Fläche von je ca. 70 cm² genommen. Die gravimetrische Bestimmung ergab Mengen zwischen 2,3 mg und 6,7 mg. Die mikroskopische Analyse der Proben der Arbeitsplatte wies mit ca. 25 schwarzen Fasern unterschiedlicher Länge (400 µm – 2 mm) eine starke Ähnlichkeit mit der Luftprobe auf. Auf dem Schreibplatz wurden zusätzlich zu ca. 25 schwarzen Fasern mehrere rote Fasern ähnlicher Länge identifiziert. Die Probe der Fensterbank zeigte dagegen ein völlig anderes Bild: Die Anzahl schwarzer Faser war deutlich höher als in den beiden anderen Proben und zusätzlich waren größere Mengen an bunten vorwiegend roten, grünen und blauen Fasern vorhanden. Die Gesamtanzahl an Fasern in dieser Probe betrug etwa 700 – 1000 Stück. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund ist die Tatsache, dass die im Laufe des Projekts gewaschenen Textilien für längere Zeit auf der Arbeitsplatte vor der Fensterbank gelagert worden waren. Es ist bekannt, dass ein großer Teil des Hausstaubs (50% - 85%) aus faserigen Bestandteilen von Kleidung, Handtüchern, Teppichen und Bettzeug besteht (*Soentgen, 2006*). Durch elektrostatische Anziehungskräfte verdichten sie sich häufig zu Knäueln. Im Labor kommen neben der Kleidung der Mitarbeiter auch die Textilproben aus dem Projekt als Quelle für die Luftverschmutzung in Frage. Da sich Staubpartikel auf Oberflächen ablagern, wo nur eine geringe Luftbewegung vorhanden ist, könnte die Fensterbank eine Akkumulationszone für Mikrofasern aus den Textilproben darstellen. Dieses Ergebnis zeigt einmal mehr, dass bei der Untersuchung von Proben auf Mikrofasern sehr sorgfältig gearbeitet werden muss, um mögliche Kontaminationen aus Sekundärquellen zu verhindern. Des Weiteren ist eine passive Kontamination von Textilien durch die vorhandene Hintergrundbelastung der Umgebungsluft mit Fasern und Staubpartikeln während des Gebrauchs oder der Lagerung relativ wahrscheinlich.

8 Ergebnisse der Waschversuche

Ziel des Projekts war eine erste Abschätzung der Textilfasermenge, die beim Waschen von Kleidung unter realistischen Waschbedingungen in das Haushaltsabwasser gelangt. Alle Waschgänge wurden deshalb unter Zusatz von Waschmittel unter den Waschbedingungen (Waschprogramm, Temperatur, Schleudern) ausgeführt, die für die jeweiligen Kleidungsstücke angegeben waren (siehe Abschnitt 4.2). Als Bezugspunkt für die Mengenangaben wurde nicht das Volumen des Waschmaschinenablaufs, sondern das Gewicht der gewaschenen Textilien gewählt.

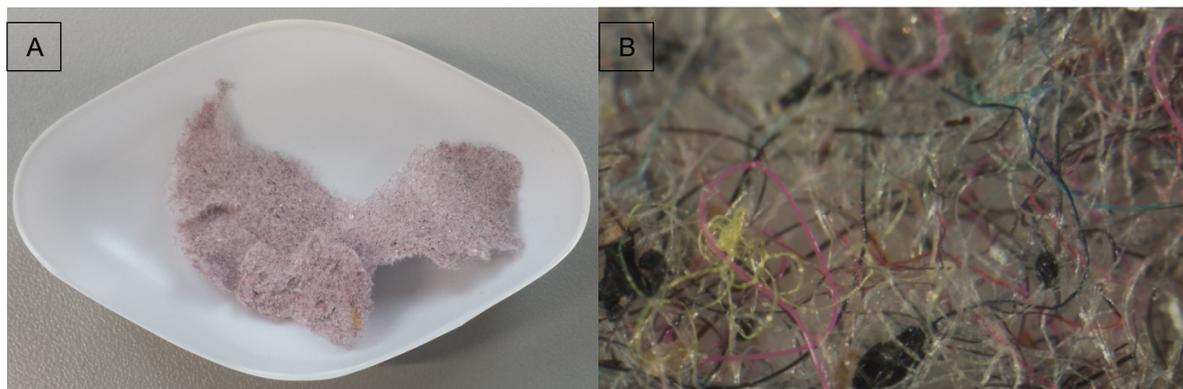
8.1 Ergebnisse der Leerwaschgänge

Bei den Voruntersuchungen waren insgesamt 20 Leerwaschgänge notwendig, bevor der Siebinhalt nach Filtrieren des Waschmaschinenablaufs keine Rückstände mehr enthielt. Offensichtlich werden die durch den Waschvorgang von den Textilien emittierten Fasern und Schmutzpartikel nicht bei jedem Waschgang vollständig mit dem Ablauf ins Abwasser transportiert. Dadurch war zu erwarten, dass während des Projekts eine Verschleppung von Waschgang zu Waschgang auftreten würde. Aus diesem Grund wurden nach jeder Serie von maximal fünf Waschgängen jeweils zwei Leerwaschgänge eingeschoben und die Rückstände untersucht. Die Ergebnisse dieser Leerwaschgänge bestätigten die Vermutung, dass auch ohne Beladung mit Wäsche Restpartikel aus vorherigen Waschgängen in der Waschlauge vorhanden sind. Die Auswaagen der jeweils ersten Leerwaschgänge betragen im Mittel 8,3 mg mit Werten von weniger als 1 mg bis 28 mg. Beim jeweils zweiten Leerwaschgang ging die Rückstandsmenge im Mittel auf ca. 4 mg (< 1 mg bis 8 mg) zurück. Aus praktischen Gründen wurde diese geringe Verschleppung im weiteren Verlauf des Projekts toleriert und vor jeder Beladung mit neuen Textilien immer zwei Waschgänge (90°C) ohne Beladung durchgeführt. Für die Gesamtmenge des Eintrags von Textilfasern ins häusliche Abwasser ist es ohnehin nicht von Bedeutung, ob die Fasern direkt mit dem Ablauf des aktuellen Waschgangs oder verzögert bei einem der folgenden Waschgänge in das Haushaltsabwasser gelangen. Genau genommen müssen Verschleppungen ins Ablaufwasser späterer Waschgänge bei der Abschätzung der Eintragsmengen sogar explizit berücksichtigt werden.

Bei der mikroskopischen Analyse der Rückstände der Leerwaschgänge wurden Textilfasern aus früheren Waschgängen eindeutig anhand der Farbe der Fasern identifiziert. Die jeweilige Rückstandsmenge enthält somit offensichtlich Textilfasern früherer Waschgänge. Insgesamt sechs Stichproben wurden mit Wasserstoffperoxid (35%) über Nacht oxidiert, um zu prüfen, inwieweit neben Textilfasern auch oxidierbare Verunreinigungen enthalten sein könnten. Der oxidierbare Anteil der Rückstandsmenge bei den Leerwaschgängen lag zwischen 15% und 45% und belief sich im Mittel auf ca. 25%, wobei aufgrund der relativ geringen absoluten Rückstandsmengen der Unsicherheitsbereich relativ groß ist.

8.2 Ergebnisse der visuellen Untersuchung

Eine Möglichkeit der Erkennung von Fasern ist die mikroskopische Untersuchung der Waschrückstände. Um festzustellen, ob die in den Rückständen vorhandenen Fasern und Partikel aus der Waschwäsche stammen, kann zunächst eine Zuordnung über die Farbe der gewaschenen Textilien hilfreich sein. Insbesondere die Leibchen aus Polyamid und Polyester standen dazu in verschiedenen leuchtenden Farben zur Verfügung, die im Rückstand leicht zu identifizieren waren. Der aus der Waschlauge filtrierte Rückstand bildete auf dem Glasfaserfilter oft einen gräulich gefärbten Filterkuchen (Abbildung 16A). Unter dem Mikroskop waren größere Knäuel aus miteinander verdrillten bzw. verhakten Fasern mit daran anhaftenden oder darin eingeschlossenen Fasern anderer Farbe und Form zu erkennen.



**Abbildung 16: Rückstand aus der Waschlauge einer Polyamidwäsche (Leibchen, Feinstrumpfhosen)
(A) Filterkuchen nach Glasfaserfiltration, (B) Ausschnitt in 35-facher Vergrößerung**

Abbildung 16 (A) zeigt den Rückstand nach dem Waschen von Leibchen der Farbe pink und grün sowie Feinstrumpfhosen aus Polyamid. Im rechten Bild (B) erkennt man ein „Gerüst“ aus gräulich transparenten Fasern, die miteinander verwoben sind. Deutlich zu sehen sind auch schwarze Fasern und kleinere Stückchen, die höchstwahrscheinlich von der Strumpfhose stammen. Zusätzlich sind einzelne farbige Fasern (rot, blau, neon-gelb) im Rückstand zu erkennen, die ganz offensichtlich nicht aus den zuletzt gewaschenen Textilien stammen, da weder rote noch neon-gelbe Textilien in der Trommel waren. Prinzipiell sind zwei Erklärungen für diese Beobachtung denkbar:

- (1) Die gewaschenen Textilien wurden während der Tragezeit oder während der Lagerung durch Kontakt mit anderen Textilien oder durch die Hintergrundbelastung in der Luft mit Fasern kontaminiert.
- (2) Beim Waschen setzen sich größere Mengen Fasern in der Waschmaschine ab, die durch die Leerwaschgänge nicht vollständig ausgewaschen werden. Die Rückstände können dann bei der nächsten Wäsche mit Fasern der in der Maschine befindlichen Textilien agglomerieren und so mit der Waschlauge leichter herausgespült werden.

Es ist zu betonen, dass für die Abschätzung der Einträge von Mikrofasern die Gesamtmenge an Fasern, die mit der Waschlauge ins Abwasser transportiert wird, berücksichtigt werden muss – unabhängig davon, wann sie aus der Waschmaschine ins Abwasser gelangt. Wenn ein Bezug zur Menge der gewaschenen Textilien hergestellt werden soll, ergibt sich daraus allerdings eine nicht unerhebliche Schwierigkeit, da es streng genommen nicht ausreicht, den Rückstand aus der aktuellen Waschlauge zu bestimmen. Insofern sind alle erhobenen Werte mit einem nicht eindeutig quantifizierbaren Fehler behaftet. Einerseits könnten die Rückstandsmengen je Waschlauge unterschätzt werden, da nicht alle Mikrofasern unmittelbar ausgespült werden, andererseits kann aber auch eine Kompensation oder gar Überschätzung durch Rückstände früherer Waschgänge erfolgen. Einen Anhaltspunkt liefern die Rückstandsmengen der Leerwaschgänge, die bis auf wenige Ausnahmen weniger als 10 mg betragen. Dies entspricht, je nachdem welche Textilien unmittelbar vorher gewaschen wurden, einem Anteil von 5% bis zu 20% der Rückstandsmenge der vorherigen Textilwäsche.

Wie aus Abbildung 16 (B) zu erkennen ist, ist die Länge der Fasern in den Rückstandsproben zum einen sehr unterschiedlich und zum anderen auch schwer bestimmbar, da viele Fasern miteinander verflochten sind. Die visuelle Auswertung von Proben mit geringeren Rückstandsmengen ergab, dass die Länge der Fasern zwischen weniger als 50 µm bis 5 mm betrug. In den meisten Waschrückständen dominierten Fasern von mehr als 500 µm Länge, allerdings war die Länge miteinander verwobener Fasern in den Proben nicht eindeutig bestimmbar. *Pirc et al. (2016)* konnten aus Waschrückständen von Polyester-Decken einzelne Fasern entwirren, die bis zu 25 mm lang waren. Zur Umrechnung von Rückstandsmenge auf Faseranzahl wurde eine mittlere Länge 2 mm aus den mikroskopischen Analysen geschätzt.

Anteil an Fremdfasern

Die mikroskopische Analyse der Waschrückstände legt den Schluss nahe, dass der Waschrückstand nicht nur Fasern aus der zuletzt gewaschenen Waschlade, sondern auch Fremdfasern aus früheren Waschgängen oder durch passive Kontamination der Textilien während des Tragens enthält. An drei ausgewählten Rückstandsproben von Waschwäsche aus Polyamid wurde dies näher untersucht, in dem der Rückstand nachträglich mit konzentrierter Ameisensäure behandelt wurde. Dadurch werden Fasern aus Polyamid vollständig gelöst, während alle anderen Textilfasern beständig sind (siehe Abschnitt 5.4). Durch Differenzwägung wurde der Anteil an Polyamid bezogen auf den gesamten Rückstand (nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid) bestimmt. Alle drei Rückstandsproben wiesen maximal 50% Polyamid-Fasern auf, obwohl die Waschwäsche ausschließlich Kleidungsstücke aus Polyamid (Sport-Leibchen, Feinstrumpfhosen) enthielt. Der geringste Anteil an Polyamid in einer der Proben betrug nur 15%. Diese Ergebnisse bestätigen eindeutig, dass eine nähere Untersuchung des Waschrückstands notwendig ist, wenn spezifisch der Eintrag synthetischer Mikrofasern über Waschmaschinenablauf ermittelt werden soll.

8.3 Oxidierbarer Anteil und sonstige Fremdstoffe

In der Waschlauge sind vermutlich nicht nur Rückstände aus den gewaschenen Textilien sondern auch organische Verunreinigungen und Fasern aus anderen Quellen enthalten, die sich während des Gebrauchs auf den Textilien abgelagert haben. Dies kann auch durch Übertragung von einem Kleidungsstück auf ein anderes geschehen, wenn diese übereinander getragen werden (*Robertson et al., 1982*). Neben Mikrofasern können auch an der gewaschenen Kleidung anhaftende und vom Waschmittel gelöste Schmutz- und Fremdpartikel (Haare, Staubpartikel) enthalten sein. Diese Anteile sollten bei der Abschätzung des Eintrags von Textilfasern in die Umwelt nicht berücksichtigt werden, was in der Literatur bisher nicht explizit diskutiert wurde (*Pirc et al., 2016; Hartline et al., 2016*). Sie können durch chemische Behandlung der Rückstände zumindest teilweise entfernt werden.

Behandlung mit Natriumhypochlorit

Durch Behandlung der Rückstandsproben mit Natriumhypochlorit können menschliche und tierische Haare, die als Verunreinigung auf den Textilien vorhanden gewesen sein können, selektiv entfernt werden (siehe Abschnitt 5.2). Insgesamt vier Proben zeigten unter dem Mikroskop eindeutig das Vorhandensein von Haaren als Verunreinigung in den Rückstandsproben. Nach der Behandlung mit Natriumhypochlorit war eine durchschnittliche Gewichtsreduktion von 4% mit einem maximalen Anteil von 8% zu beobachten. Da durch vereinzelt vorhandene Haare demzufolge keine grobe Überschätzung der Rückstandsmengen zu befürchten war, wurde auf die entsprechende Behandlung bei den übrigen Proben verzichtet.

Behandlung mit Wasserstoffperoxid

Der größte Teil der Rückstandsproben (51/74) wurde zur Entfernung oxidierbarer Anteile mit Wasserstoffperoxid behandelt (siehe Abschnitt 5.3), da diese bei der Abschätzung des Mikrofasereintrags nicht berücksichtigt werden sollten. Alle untersuchten Textilmaterialien sind gegenüber Wasserstoffperoxid stabil. Im Mittel lag der oxidierbare Anteil der behandelten Rückstandsproben bei etwa 7%, der höchste Anteil einer einzelnen Probe betrug 21%. Bei insgesamt siebzehn Proben waren die Rückstandsmengen geringer als 15 mg. Da die Wägegenauigkeit von ± 1 mg als nicht ausreichend angesehen wurde, um die zu erwartende Gewichtsreduktion durch die Oxidation mit hinreichender Genauigkeit quantifizieren zu können, wurde bei diesen Proben auf die Oxidation verzichtet. Sechs Proben waren nicht auswertbar, weil beim Filtrieren bzw. Trocknen der oxidierten Proben nicht quantifizierbare Verluste aufgetreten sind. In allen Fällen, in denen keine explizite Bestimmung gemacht wurde, wurde pauschal der mittlere Anteil von 7% an oxidierbaren Fremdstoffen bei der Auswertung abgezogen. Soweit nicht anders angegeben, sind alle Rückstandsmengen in den folgenden Kapiteln um den mit Wasserstoffperoxid oxidierbaren organischen Anteil reduziert.

9 Ergebnisse der Rückstandsmengenbestimmung

Da eine Zählung einzelner Fasern in den Rückständen aufgrund der großen Menge und dem häufigen Auftreten von Faserknäueln nicht möglich ist, ist die Rückstandsmenge nach der Entfernung der genannten Kontaminationen die einzige Möglichkeit eine quantitative Abschätzung des Eintrags von Textilmaterial (Mikrofasern) über die Waschlauge in das Haushaltsabwasser zu erhalten. Gravimetrisch erfasst wurden die Rückstandsmengen nach dem Waschen unter haushaltsüblichen Bedingungen (siehe Abschnitt 4.2) mit Waschmittel, die mit einem Bodensieb der Maschenweite 63 µm aus der Waschlauge filtriert worden waren und zur Entfernung oxidierbarer Verunreinigungen mit Wasserstoffperoxid behandelt worden waren. Als Bezugspunkt für die Mengenangaben wurde nicht das Volumen des Waschmaschinenablaufs, sondern das das Gewicht der gewaschenen Textilien gewählt. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt im Folgenden in Rückstandsmenge je Trockengewicht Waschwäsche.

9.1 Einfluss der Maschenweite des Siebes

Aus praktischen Gründen wurde die Extraktion der Waschlauge im laufenden Betrieb durch Siebung mit einem Bodensieb der Maschenweite 63 µm durchgeführt. Dadurch wird erreicht, dass auch bei Verwendung von Waschmittel die komplette Waschlauge extrahiert werden kann, ohne dass es zu Problemen durch Verstopfung der Filtrationseinheit kommt. Dieses Vorgehen ist zwar gegenüber der Analyse einer nur wenige Liter umfassenden Teilprobe vorteilhaft, hat aber den Nachteil, dass kürzere Textilfasern als 63 µm in der Waschlauge nicht vollständig erfasst werden können, weil sie durch das Sieb nicht zurückgehalten werden. Die Fasermenge in der Waschlauge wird durch dieses Vorgehen mehr oder weniger stark unterschätzt. Um das Ausmaß dieser möglichen Unterschätzung festzustellen, wurde die Waschlauge von vier Waschgängen einer Stichprobe (Fleece-Pullover und Decken aus Polyester) zusätzlich über einen 10 µm Kerzenfilter filtriert, mit Wasserstoffperoxid oxidiert und die Rückstandsmenge getrennt nach Größenfraktionen ermittelt.

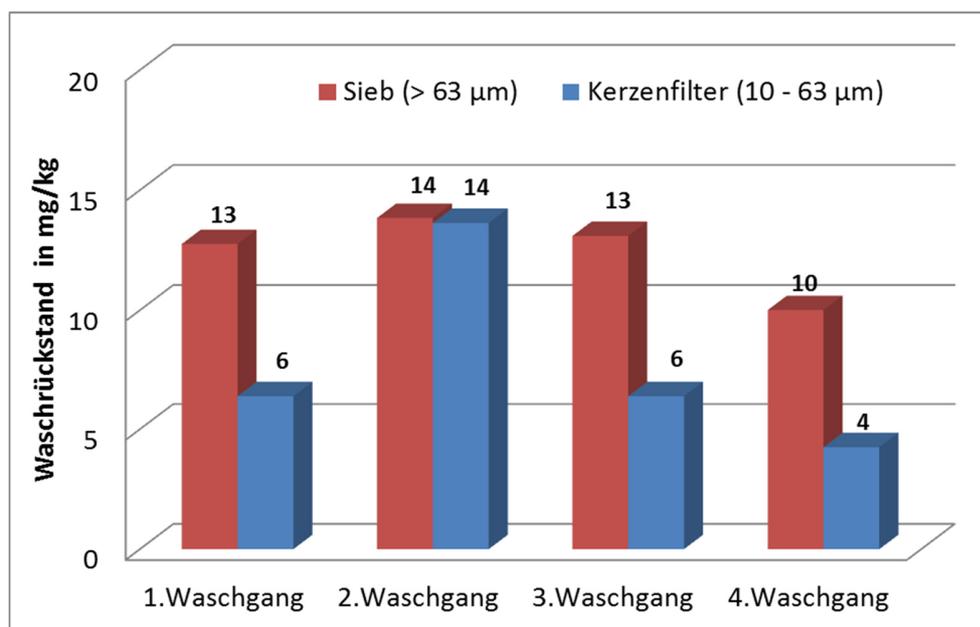


Abbildung 17: Waschrückstand von Polyester Textilien nach Größenklassen

Die Rückstandsmengen in der Fraktion > 63 µm (Siebproben) nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid waren bis auf eine Ausnahme mehr als doppelt so groß wie in der Fraktion 10 - 63 µm (Kerzenfilter). Der Anteil an oxidierbaren Fremdstoffen in der gesiebten Waschlauge (Kerzenfilter-Fraktion) war mit ca. 50% aber

deutlich erhöht. Offenbar sind in der kleineren Größenfraktion wesentlich mehr Fremdstoffe enthalten. Die Ergebnisse zeigen, dass die Waschlauge auch Fasern in der Größenfraktion zwischen 10 µm und 63 µm enthält, dieser Anteil aber in der Regel deutlich geringer ist als der der längeren Fasern. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von *Hartline et al. (2016)*, die bei ihren Versuchen in der Größenfraktion > 333 µm im Mittel mehr als doppelt so viel Faserrückstand identifizierten wie in der Fraktion 20 µm bis 333 µm. Obwohl in der mit dem Bodensieb abfiltrierten Teilprobe nicht die gesamte Menge an Textilfasern erfasst wird, wurde aufgrund des unverhältnismäßig hohen Aufwands der zusätzlichen Kerzenfilter-Filtration im Rahmen dieses Projektes darauf verzichtet, die Fraktion 10 µm – 63 µm in allen Proben zu erfassen. Im Folgenden werden – soweit nicht anders angegeben – die Rückstandsmengen in den Siebproben nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid zur weiteren Auswertung herangezogen. Insofern stellen die erhobenen Daten eine untere Abschätzung des Eintrags von Textilfasern aus dem Waschen von Textilien in den Abwasserpfad dar.

9.2 Reproduzierbarkeit und Repräsentativität der Ergebnisse

Eine Abschätzung des durchschnittlichen Mikrofaser-Eintrags ins Abwasser durch das Waschen von Textilien setzt voraus, dass die Rückstandsmenge im Waschmaschinenablauf repräsentativ und reproduzierbar für die gewaschenen Textilien ist. Es wurde deshalb die Reproduzierbarkeit der Rückstandsmengen beim Waschen identischer Textilien getestet, in dem eine Waschlauge Fleece-Jacken (Polyester) im Abstand von drei Monaten jeweils insgesamt dreimal nacheinander unter völlig identischen Bedingungen gewaschen wurden. Die Rückstandsmengen in der Waschlauge nach der Oxidation mit Wasserstoffperoxid sind in Abbildung 18 zu sehen.

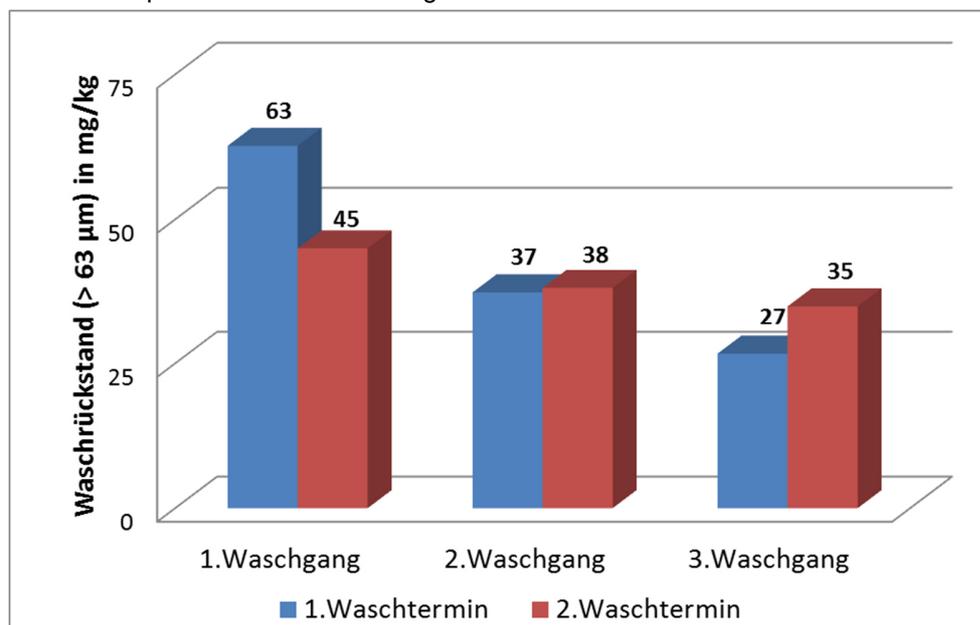


Abbildung 18: Rückstandsmengen beim wiederholten Waschen gebrauchter Fleece-Jacken aus Polyester

Bei beiden Versuchen ist ein abnehmender Trend während der drei aufeinanderfolgenden Waschgänge aufgetreten. Dieser Rückgang ist nach dem ersten Waschgang der ersten Wäsche am stärksten ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass die Jacken aus ihrem vorherigen Gebrauch leicht mobilisierbare Anteile auf der Oberfläche trugen, die beim ersten Waschgang weitgehend entfernt wurden. Die Ergebnisse der übrigen Waschgänge liegen mit Werten zwischen 27 mg/kg und 45 mg/kg deutlich näher beieinander. Die ermittelten Rückstandsmengen der Fleece-Jacken zeigen an den beiden drei Monate auseinander liegenden Waschtagen eine ausreichende Reproduzierbarkeit. Es deutet sich allerdings an, dass beim

jeweils ersten Waschen nach längerem Gebrauch oder Lagerung erhöhte Mengen an Waschrückstand in der Waschlauge auftreten können. Es wurden deshalb drei weitere Wäscheprobe (Polyester-Decken, Fleece-Jacken aus Polyester und T-Shirts aus Baumwolle) jeweils dreimal hintereinander gewaschen, ohne dass die Wäsche zwischenzeitlich aus der Waschmaschine entnommen oder getrocknet wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 19 zu sehen.

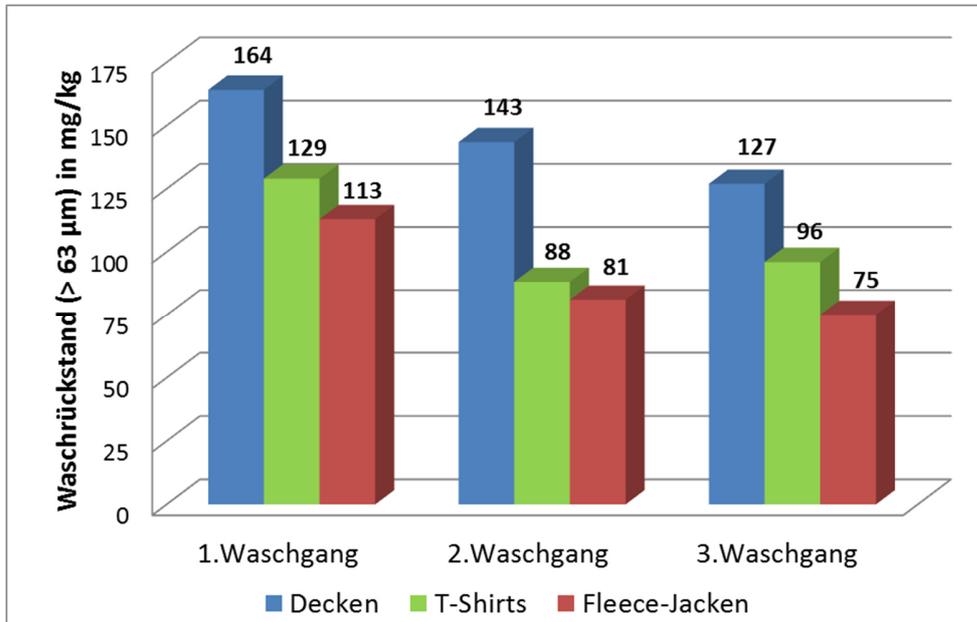


Abbildung 19: Rückstandsmengen beim Waschen gebrauchter Textilien mit rauer Oberfläche

Es muss erwähnt werden, dass es sich bei den Fleece-Jacken aus Polyester um andere Textilien handelt als im vorigen Versuch. Die Rückstandsmengen nach dem Waschen liegen mit 75 mg/kg bis 164 mg/kg höher als bei der vorherigen Charge von Fleece-Jacken. Dies zeigt, dass selbst bei gleichartigen Kleidungsstücken mit einer gewissen Variabilität in Abhängigkeit von Parametern wie Alter, Tragezeit und Vorbehandlung zu rechnen ist. Die Rückstandsmengen bei den Decken aus Polyester sind bei allen drei Waschgängen höher als bei den Fleece-Jacken. Dies bestätigt, dass das Material alleine nicht entscheidend für den Faserabrieb sein dürfte.

Die Rückstandsmenge zeigt für alle drei Waschladungen einen mehr oder weniger rückläufigen Trend. Nach dem dritten Waschgang beträgt der Abrieb beim Waschen der Polyestertextilien nur noch 66% (Fleece) bzw. 77% (Decken) der Menge nach dem ersten Waschgang. Bei den T-Shirts aus Baumwolle ist der Rückstand nach dem zweiten Waschen um 32% geringer, steigt aber nach dem dritten Waschgang wieder geringfügig auf 74% des ersten Waschgangs an. Ein ähnlicher Rückgang der Mengen im Waschrückstand wurde auch von *Pirc et al. (2016)* beim Waschen von fabrikneuen Polyester-Decken beobachtet, der sich nach etwa fünf bis sieben Waschgängen stabilisierte. Die Ergebnisse zeigen, dass für den im Waschrückstand gefundenen Faserabrieb vermutlich mehrere verschiedene Prozesse verantwortlich sind:

- (1) Die gewaschenen Textilien wurden während der Tragezeit oder während der Lagerung durch Kontakt mit anderen Textilien oder durch die Hintergrundbelastung in der Luft mit Fremdfasern kontaminiert, die beim ersten Waschen weitgehend abgewaschen werden.
- (2) Während der Tragezeit wird die Oberfläche der Textilien mechanisch beansprucht, wodurch Fasern an der Oberfläche „abgerieben“ werden. Diese werden beim Waschen relativ leicht abgespült und sind zum größten Teil in der ersten Wäsche zu finden mit abnehmender Tendenz bei weiteren Waschgängen.

- (3) Bei jedem Waschvorgang werden die Textilien in der Waschtrommel mechanisch stark belastet, so dass weitere Fasern von der Oberfläche abgerieben werden und mit der Waschlauge ausgespült werden. Die Rückstandsmenge beim wiederholten Waschen ohne zwischenzeitlichen Gebrauch sollte repräsentativ für diesen Anteil sein.

Die Bedeutung des mechanischen Abriebs während des Waschvorgangs wurde von *Hartline et al. (2016)* durch einen Vergleich der Rückstandsmengen zwischen Waschmaschinen verschiedenen Typs gezeigt. Nach dem Waschen in den in Westeuropa üblichen Waschmaschinen mit Frontbeladung war die Rückstandsmenge um etwa Faktor 8 geringer als beim Waschen in den in Nordamerika gebräuchlicheren „Topladern“. Die Autoren führen dieses Ergebnis auf eine geringere abrasive Wirkung der Waschtrommeln in den Frontladern zurück. Da in der täglichen Praxis das wiederholte Waschen von Textilien ohne zwischenzeitliches Tragen praktisch nicht vorkommt, erlauben die Ergebnisse der jeweils ersten Waschgänge vermutlich eine realistischere Einschätzung der Emission von Mikrofasern ins Abwasser als die geringeren Werte nach wiederholtem Waschen. Für die weitere Auswertung wurde trotzdem jeweils der Mittelwert aller Waschgänge der einzelnen Proben verwendet.

9.3 Einfluss des Textilmaterials

In diesem Projekt wurden zum ersten Mal Textilien verschiedener Fasermaterialien und Textilarten unter gleichen Bedingungen im Hinblick auf die Emission von Mikrofasern über Waschmaschinenablauf und Haushaltsabwasser untersucht. In Tabelle 3 sind alle Ergebnisse getrennt nach Material und Textilart aufgelistet.

Tabelle 3: Rückstandsmengen in Siebproben (> 63 µm) der Waschlauge

Material	Textilie	Waschrückstände in mg/kg		
		Mittelwert	n ¹	min – max
Polyamid (PA)	Leibchen (orange, blau)	32	7	16 - 47
	Leibchen (pink, grün)	16	3	9,4 - 27
	Leibchen (pink)	9,0	3	7,0 – 10
	Damenstrumpfhosen (schwarz, hautfarben)			
Polyester (PES)	Leibchen (gelb, grün)	50	1	
	Leibchen (neongelb, blau, rot)	16	4	8,1 -32
	Fleece-Jacken (blau, rosa, lila)	41	6	27 - 63
	Fleece-Jacken (grau, rot, schwarz)	90	3	75 - 113
	3 Fleece-Jacken, 1 Decke	18 (± 5,8) ²	10	10 - 28
	Wohndecke (groß)	156	4	127 - 191
	Wohndecken	137 (± 45) ²	10	53 – 181
Polyacrylnitril (PAN)	Schals, Mützen	39	3	30 – 56
	Strickjacke	145	1	
Baumwolle	Badetücher (blau, grün)	38	5	25 - 45
	Handtücher (alt)	108 (± 36) ²	10	49 - 145
	Laborkittel	34	1	
	T-Shirts	104	3	88 - 129

¹ Anzahl der Waschgänge je Probe; ² Standardabweichung (Angabe nur bei n ≥ 10)

Die Waschrückstände enthielten bis zu 21% durch Wasserstoffperoxid oxidierbare Fremdstoffe (im Mittel 7%), die in den aufgelisteten Ergebnissen nicht enthalten sind, da es sich nicht um Mikrofasern handeln kann (siehe Abschnitt 5.3). Bei den Proben, bei denen eine Oxidation aus experimentellen Gründen nicht möglich war, wurde pauschal der mittlere Anteil von 7% abgezogen. Die Spannbreite der Werte geht von 7 mg/kg bis 191 mg/kg. Es fällt auf, dass auch bei gleichartigen Textilien (z.B. Fleece-Jacken aus Polyester)

ein Unterschied von bis zu Faktor 10 bei den Waschrückständen zu beobachten ist. Die Rückstandsmengen in einem 63 µm Sieb nach dem Waschen von Textilien aus Polyester lagen zwischen 8 mg/kg und 191 mg/kg, wobei die niedrigen Werte vor allem beim Waschen von Sport-Leibchen und die höheren Werte bei Fleece-Jacken und Decken aus Polyester sowie einer Strickjacke aus Polyacryl auftraten. Die Ergebnisse der Decken aus Polyester stimmen gut mit den Ergebnissen von *Pirc et al. (2016)*, überein, die Rückstandsmengen zwischen 10 mg/kg und 202 mg/kg mit einem 200 µm Filter berichten. Es muss aber erwähnt werden, dass in dieser Studie mögliche Anteile oxidierbarer Fremdstoffe weder experimentell entfernt noch rechnerisch abgezogen wurden. *Hartline et al. (2016)* gehen zwar auf diese Problematik ebenfalls nicht ein, verwenden aber eine spezifische Detektionsmethode, die auf Fremdstoffe nicht ansprechen sollte. Trotzdem erscheinen die deutlich höhere Werte von bis zu 3000 mg Abrieb pro kg Fleece-Jacke angesichts der in diesem Projekt gewonnenen Daten deutlich überhöht.

Die Rückstandsmengen bei den Leibchen aus Polyester liegen durchgehend im niedrigeren Bereich zwischen 8 mg/kg und maximal 50 mg/kg. Dies ist auf die wesentlich glattere Oberfläche dieser Textilien im Vergleich zu den Fleece-Jacken und Decken zurückzuführen. Bei Baumwolle betrug die Spanne 25 mg/kg bis 145 mg/kg mit relativ hohen Werten für eine Charge älterer Handtücher, die deutliche Gebrauchsspuren aufwies. Dies wird durch die Ergebnisse von *Hartline et al. (2016)* bestätigt, die im Mittel 25% mehr Faserrückstände detektierten, wenn die gewaschene Kleidung vorher einem künstlichen Alterungsprozess unterzogen worden war.

Eine Abhängigkeit der Menge an Waschrückstand vom Fasermaterial kann aus den Ergebnissen somit aber nicht abgeleitet werden. Die Daten in Tabelle 3 zeigen stattdessen, dass die relativen Rückstandsmengen beim Waschen von Textilien offenbar nicht alleine durch das Fasermaterial bestimmt werden. Obwohl in allen Versuchen jeweils nur Textilien aus dem gleichen Material gewaschen wurden, ist eine Angabe der Eintragsmengen von Textilfasern getrennt nach Naturfasern und synthetische Fasern nicht möglich. Für die Waschrückstände konnte eindeutig gezeigt werden, dass sie bezüglich des Materials heterogen zusammengesetzt waren und neben Fasern aus der aktuellen Waschwäsche auch andere Fasern enthielten. Für drei ausgewählte Polyamid-Proben wurde exemplarisch ein Anteil von 15% bis maximal 48% Polyamid-Fasern im Waschrückstand ermittelt (siehe Abschnitt 8.3).

9.4 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit

Die Leibchen aus Polyester bzw. Polyamid zeichnen sich ebenso wie Feinstrumpfhosen (PA 6.6) durch eine glatte Oberfläche ohne sichtbare Rauigkeiten aus. Bei diesen Proben wurden im Vergleich zu den anderen Textilien nur geringe Rückstandsmengen von 7 mg/kg bis maximal 50 mg/kg festgestellt. Im Mittel ergaben sich bei den Leibchen aus Polyester ebenso wie bei Polyamid Rückstandsmengen von 23 mg/kg. Nach der oben geäußerten Hypothese stammt ein Teil des Rückstandes nicht aus den Textilien selbst, sondern stellt Verunreinigungen aus der Umgebung dar, die auf der Oberfläche haften und beim Waschen leicht wieder abgelöst werden können. Die Sport-Leibchen zeigten unabhängig vom Material (PA, PES) bei drei aufeinanderfolgenden Waschgängen keinen erkennbar abnehmenden Trend der Rückstandsmengen (siehe Abbildung 20).

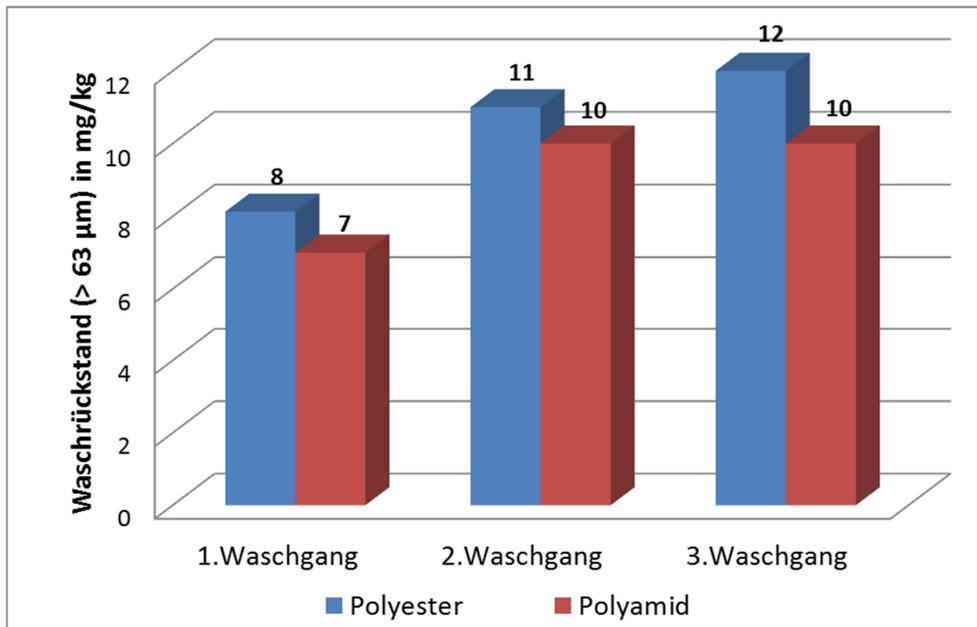


Abbildung 20: Rückstandsmengen beim Waschen von Sportkleidung (Leibchen mit glatter Oberfläche)

Die glattere Oberfläche der Sporttrikots bietet wesentlich geringeren Halt für Verunreinigungen durch Fremdfasern als die übrigen Textilproben, was diese Beobachtung erklären würde. Alle anderen gewaschenen Textilien hatten dagegen keine glatte Oberfläche. Bereits mit bloßem Auge waren Flusen und Fasern an der Oberfläche der T-Shirts, Handtücher, Fleece-Jacken und Decken erkennbar. Am deutlichsten tritt dieser Effekt bei den untersuchten Textilien aus Polyester auf. Der Vergleich der Rückstandsmengen nach dem Waschen von Fleece-Jacken und Decken mit rauer Oberfläche (Abbildung 19) und von Sportkleidung mit glatter Oberfläche (Abbildung 20) zeigt eindeutig den großen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit. Dies wird auch durch Untersuchungen zur Haftung von Fremdfasern auf Kleidung bestätigt, bei denen Textilien mit glatter Oberfläche eindeutig geringere Kapazitäten zeigten als vergleichbare Kleidungsstücke mit rauer Oberfläche (Lepot et al., 2015).

9.5 Hochrechnung der jährlichen Emissionsmenge

In diesem Abschnitt soll eine erste Hochrechnung der durch das Waschen von Textilien jährlich emittierten Mengen an Faserrückständen über Haushaltsabwasser in die kommunalen Kläranlagen erfolgen. Diese Abschätzung ist zurzeit noch mit einigen Unsicherheiten behaftet, weil eine Reihe von Annahmen gemacht werden müssen.

Abschätzung des Faserabriebs

Die Ergebnisse der Waschversuche zeigten, dass die festen Rückstände im Waschmaschinenablauf nicht nur Fasern der aktuellen Waschwäsche sondern auch Fremdfasern und Verunreinigungen enthalten können. Diese können entweder von Rückständen in der Waschmaschine aus früheren Waschgängen stammen oder von den Textilien abgewaschen worden sein. Für den Gesamteintrag von Mikrofasern in das Haushaltsabwasser ist es unerheblich, ob die Fasern aus der Wäsche unmittelbar mit dem Waschmaschinenablauf des aktuellen Waschgangs oder erst bei einem späteren Waschgang emittiert werden. Insofern können die in diesem Projekt bestimmten Rückstandsmengen durchaus für eine erste Abschätzung der Gesamteintragsmengen verwendet werden.

Es zeigte sich auch, dass nicht der gesamte Waschrückstand aus Textilfasern besteht. Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid reduzierte die Rückstandsmenge um durchschnittlich 7%, bei einigen Proben betrug

der Rückgang bis zu 21%. Dabei handelt es sich offenbar um oxidierbare Fremdstoffe vorwiegend organischen Ursprungs, die vermutlich als Verunreinigungen durch das Tragen der Textilien auf diese gelangt sind. Durch den Behandlungsschritt der Oxidation mit Wasserstoffperoxid wurde eine realistischere Aussage über die Faserrückstände ermöglicht.

Fasereintrag nach Textilkategorien

Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die beobachteten Unterschiede in den Rückstandsmengen vor allem auf der Oberflächenstruktur der gewaschenen Textilien und nicht alleine auf dem Textilmaterial beruhen. Dadurch ist es nicht ohne weiteres möglich, generelle Aussagen über die Eintragsmenge von Fasern getrennt nach Materialien abzuleiten. Aus diesem Grund wurde für die Abschätzung der mittleren Einträge eine Kategorisierung vorgenommen, die sowohl das Material als auch die Oberflächenbeschaffenheit der Textilien berücksichtigt. Es wird zwischen normaler Tageskleidung (T-Shirts, Unterwäsche, Hosen, Hemden), modischer Oberbekleidung (Blusen, Hemden, Pullover), Funktionswäsche (Sportbekleidung), Winterkleidung sowie Heimtextilien (Handtücher, Bettwäsche) unterschieden. Aus den Ergebnissen der Waschversuche wurde für diese Kategorien eine Abschätzung der durchschnittlichen Menge an Faserabrieb abgeleitet (Tabelle 4).

Tabelle 4: Durchschnittliche Rückstandsmengen beim Waschen nach Textilkategorien

Textilkategorie	Material	Proben	Oberfläche	Rückstand ¹
Funktionskleidung modische Oberbekleidung	PA / PES	Leibchen, Sportkleidung	glatt	18 mg/kg (5)
Winterkleidung	PES PAN	Fleece-Jacken, Wohndecken Schals, Mützen, Strickjacke	rau	89 mg/kg (7)
Heimtextilien	Baumwolle	Handtücher, Badetücher	strukturiert	73 mg/kg (2)
Tageskleidung	Baumwolle	T-Shirts, Laborkittel	glatt / strukturiert	69 mg/kg (2)

¹ Durchschnitt der Mittelwerte der Proben; in Klammern: Anzahl der Proben

Sportkleidung, Hosen und modische Oberbekleidung (außer Mänteln) haben eine eher glatte Oberfläche mit entsprechend geringerem Faserabrieb. Normale Tageskleidung und Heimtextilien haben eine glatte bis leicht strukturierte Oberfläche, was den erhöhten Abrieb erklärt. Eine Sonderrolle nehmen Fleece-Jacken, Decken und Winterkleidung (Mäntel, Mützen, Schals) mit besonders rauer Oberfläche ein. Die Rückstandsmengen in dieser Kategorie waren folgerichtig am höchsten. Für die Kategorie modische Oberbekleidung standen während des Projektes keine geeigneten Textilien für die Waschversuche zur Verfügung. Aus Kosten- und Nachhaltigkeitsgründen wurde auf den Ankauf entsprechender Neuware verzichtet. Es kann aber angenommen werden, dass diese Kleidung sich in ihrem Verhalten in der Waschmaschine bezüglich des Faserabriebs nicht wesentlich von der synthetischen Funktionskleidung unterscheidet. Als durchschnittliche Rückstandsmenge für diese Kategorie wird deshalb bei den folgenden Abschätzungen der für Funktionskleidung ermittelte Wert verwendet.

Waschhäufigkeit von Textilien

Für die jeweiligen Kategorien werden des Weiteren Annahmen zur Waschhäufigkeit benötigt. In einem durchschnittlichen Haushalt (drei Personen) werden etwa 4,5 Waschladungen pro Woche gewaschen (*Stamminger & Goerdeler, 2005*). Nimmt man eine durchschnittliche Beladung von 4 kg Wäsche an, entspricht dies 312 kg pro Jahr und Person, was konsistent mit allgemeinen Angaben zum Anfall von etwa 300 kg Maschinenwäsche pro Jahr und Person ist. Etwa die Hälfte aller in Deutschland zu Textilien verarbeiteten Fasern sind aus Polyester, ein Viertel aus Baumwolle und das restliche Viertel teilen sich Polyamid, Polyacryl, Viskose und Wolle (siehe auch Abbildung 1).

Die Waschhäufigkeit von normaler Tageskleidung und Heimtextilien wird als etwa doppelt so hoch angesetzt wie bei den übrigen Textilien (modische Kleidung, Winterkleidung). Pro Jahr und Person sind somit etwa 200 kg Waschwäsche Tageskleidung und Heimtextilien zu erwarten. Darüber hinaus wird angenommen, dass nur etwa $\frac{3}{4}$ davon aus Baumwolle ist, während der Rest aus synthetischem Material mit eher glatter Oberfläche besteht. Für die restlichen 100 kg jährliche Waschwäsche wird angenommen, dass sie zur Hälfte aus wärmender Bekleidung (Fleece, Mantel, Schal, Mützen) mit besonders rauer Oberfläche besteht und zur anderen Hälfte aus modischer Oberbekleidung und Funktionskleidung mit glatter Oberfläche und eher geringem Faserabrieb (siehe Tabelle 6).

Abschätzung der Eintragsmengen und Faseranzahlen

In Umweltproben (Abwasser, Oberflächenwasser, Sediment) wird die Belastung mit Mikrofasern oft als Anzahl und nicht als Masse Fasern angegeben, weil die in Umweltproben gefundenen Mengen von Mikrofasern oft zu gering sind, um die Masse in Gewichtseinheiten gravimetrisch bestimmen zu können. Stattdessen wird die Anzahl der Fasern in einer Probe durch Auszählen unter dem Mikroskop bestimmt und auf das Volumen bzw. die Einwaage der analysierten Probe bezogen. Dabei wird aus pragmatischen Gründen nicht zwischen verschiedenen langen Fasern unterschieden. Bei einer großen Anzahl von Fasern in der Probe ist eine solche Zählung unter dem Mikroskop praktisch nicht mehr möglich. Stattdessen erfolgt die Angabe in Rückstandsmenge pro Probe, Gewichtseinheit oder Volumen. Für die Abschätzung der Eintragsmengen wurden die Mittelwerte der einzelnen Kategorien aus Tabelle 4 verwendet. Die Durchschnittswerte für die beiden Kategorien von Baumwoll-Textilien (Heimtextilien und Tageskleidung) sind allerdings nahezu gleich, weswegen sie für die Abschätzung zusammengelegt wurden und eine durchschnittliche Rückstandsmenge von 71 mg/kg Waschwäsche als repräsentativ für Baumwoll-Textilien angenommen wird.

Eine grobe Abschätzung der Fasermenge aus der gravimetrischen Mengenbestimmung ist möglich, wenn gut begründete Annahmen über die durchschnittliche Faserlänge und Faserfeinheit möglich sind. Mikrofasern aus Polyester, Polyamid und Polyacryl für Textilien haben eine Feinheit von $0,6 - 1 \text{ dtex}$, während Baumwolle in der Regel etwas höhere Werte aufweist ($1 - 4 \text{ dtex}$). Bei einer durchschnittlichen Länge von 2 mm würde 1 mg Baumwollfasern von 2 dtex einer Anzahl von etwa 2500 Fasern entsprechen, während bei Kunstfasern mit 1 dtex die gleiche Masse etwa doppelt so viele Fasern beinhalten würde (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Kenngrößen ausgewählter Textilfasern

Material	mittl. Dichte g/cm³	Faserfeinheit dtex (g/10 km)	Faseranzahl je mg (L = 2 mm)	Oberfläche je mg Fasern (cm²)
Baumwolle, Viskose	1,52	2 (1–4)	2500 (1250 – 5000)	2,03
Wolle	1,32	5 (3–10)	1000 (500 – 1667)	1,38
Polyester (PES)	1,38	1 (0,6–1)	5000 (5000 – 8333)	3,02
Polyamid (PA)	1,14	1 (0,8–1)	5000 (5000 – 6250)	3,32
Polyacrylnitril (PAN)	1,16	1 (0,6–1)	5000 (5000 – 8333)	3,29

In der letzten Spalte ist zusätzlich die Oberfläche angegeben, die die Gesamtzahl der Fasern mit einem Gewicht von 1 mg unter den gemachten Annahmen haben würde. Das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis von Mikroplastik und Mikrofasern gibt Anlass zu der Befürchtung, dass eine verstärkte Adsorption von organischen Umweltschadstoffen an diese Materialien auftreten könnte.

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Abschätzung der Eintragsmengen und Faseranzahlen in den einzelnen Kategorien basierend auf den zugrundeliegenden Annahmen. Daraus errechnet sich ein jährlicher Gesamteintrag von 16,9 g Textilfasern (Baumwolle und Synthetik) pro Person, wovon 6,25g (37%)

synthetische Mikrofasern wären. Obwohl angenommen wird, dass Kleidung aus synthetischem Material etwa die Hälfte der jährlichen Waschwäsche ausmacht, macht aufgrund der deutlich geringeren Rückstandsmengen in der Kategorie Funktionskleidung/Oberbekleidung (glatte Oberfläche) der Anteil synthetischer Mikrofasern am Gesamteintrag bezogen auf das Gewicht des Faserabriebs nur etwa ein Drittel des gesamten Mikrofasereintrags aus.

Tabelle 6: Abschätzung der Eintragsmengen von Mikrofasern über Waschmaschinenablauf

	<i>Heimtextilien und Tageskleidung</i>	<i>Winterkleidung</i>	<i>Funktionskleidung und Oberbekleidung</i>
Material	Baumwolle	Synthetik	
Repräsentiert durch	T-Shirts, Handtücher	Fleece, Decken, Schals, Mützen	Sportkleidung, Feinstrumpfhosen
Waschmenge pro Person	150 kg/a	50 kg/a	100 kg/a
Rückstandsmenge	71 mg/kg	89 mg/kg	18 mg/kg
Fasereintrag pro Person ²	10,65 g/a (63%)	4,45 g/a (26%)	1,80 g/a (11%)
Faseranzahl pro Person ²	73.290 / d (46%)	60.960 / d (38%)	24.660 / d (16%)
Faseranzahl im Abwasser ¹	523 / L	612 / L	

¹ Annahme eines Wasserverbrauchs von 140 Litern pro Tag; ² in Klammern: prozentualer Anteil der Kategorie

Aus den Einträgen der Kategorien Winterkleidung sowie Funktions- und Oberbekleidung ergibt sich für eine hypothetische Kläranlage mit 100.000 angeschlossenen Einwohnern unter den Annahmen ein **Eintrag von 1,71 kg synthetische Mikrofasern pro Tag**. Alleine für die Kategorie Winterkleidung errechnen sich bei 50 kg jährlicher Waschwäsche Einträge von 4,45 g synthetische Textilfasern pro Jahr und Person bzw. 1,22 kg je 100.000 Einwohner täglich. *Pirc et al. (2016)* kamen unter Annahme einer jährlichen Wäschemenge von 5,4 kg für Fleece-Jacken aus Polyester aus ihren Daten auf einen Eintrag von lediglich 70 mg Textilfasern pro Person und Jahr. Die Diskrepanz von Faktor 60 liegt einerseits in der Annahme einer zehnfach höheren Wäschemenge in der Kategorie „Winterkleidung“ (50 kg/a) und andererseits den um Faktor sechs höheren mittleren Rückstandsmengen begründet. Letzteres liegt vermutlich daran, dass bei den hier durchgeführten Versuchen ein 63 µm Sieb verwendet wurde, um die Waschlauge zu filtrieren, während *Pirc et al. (2016)* mit Filtern einer größeren Porenweite von 200 µm gearbeitet haben. Auf einen näheren Vergleich mit den Daten von *Hartline et al. (2016)* wird verzichtet, da die in dieser Untersuchung ermittelten Rückstandsmengen beim Waschen von Fleece-Jacken ohne erkennbaren Grund deutlich zu hoch erscheinen.

Unter Berücksichtigung der Annahmen aus Tabelle 5 ist eine grobe Abschätzung der Faseranzahlen aus den Rückstandsmengen möglich. Für eine mittlere Faserlänge von 2 mm könnte der tägliche Eintrag pro Person bei etwa 85.000 synthetischen Mikrofasern und ca. 73.000 Naturfasern (Baumwolle) liegen (Tabelle 6). Aufgrund der getroffenen Annahme, dass Baumwollfasern in Textilien etwa die doppelte Stärke wie synthetische Mikrofasern haben (siehe Tabelle 5), wird der relative Anteil der Kunstfasern bei Betrachtung der Faseranzahlen mit insgesamt 54% höher geschätzt als der der Baumwollfasern. Legt man einen täglichen Wasserverbrauch von 140 L pro Person zugrunde, würden die Faserzahlen einer Konzentration von ca. 610 synthetischen Mikrofasern und 520 Naturfasern je Liter Haushaltsabwasser entsprechen.

10 Abwasser- und Oberflächenwasserproben

10.1 Probenahme und Probenaufarbeitung

Übersichtsbeprobung

Abwasserproben wurden an zwei Stellen von der Oberfläche des Nachklärteiches der Kläranlage Osnabrück-Eversburg und direkt aus dem Ablauf in den Vorfluter (Fluss Hase) genommen. Um eine erste Einschätzung der Mengen an Mikrofasern im Abwasserpfad und im Fließgewässer zu bekommen, wurden jeweils 50 Liter Wasser von der Oberfläche des Nachklärteiches (P₁ und P₂ in Abbildung 21) entnommen. Die Stelle P₁ wurde im Abstand von 10 Tagen zweimal beprobt. Im Fluss Hase wurden vor und nach der Einleitung des gereinigten Abwassers Oberflächenwasserproben genommen (P₄ und P₅ in Abbildung 21). Für die Probenahme wurde eine Schöpfkelle (Fassungsvermögen: 1 L) verwendet. Die Proben wurden direkt vor Ort über ein Bodensieb der Maschenweite 63 µm filtriert. Die Siebe wurden mit Alufolie abgedeckt, der Rückstand im Labor mit etwa 30 mL Wasserstoffperoxid (35%) in einen Erlenmeyerkolben gespült und zur Oxidation störender organischer Verunreinigungen über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde die Lösung für die weitere Analyse durch einen Glasfaserfilter (2,7 µm) filtriert.

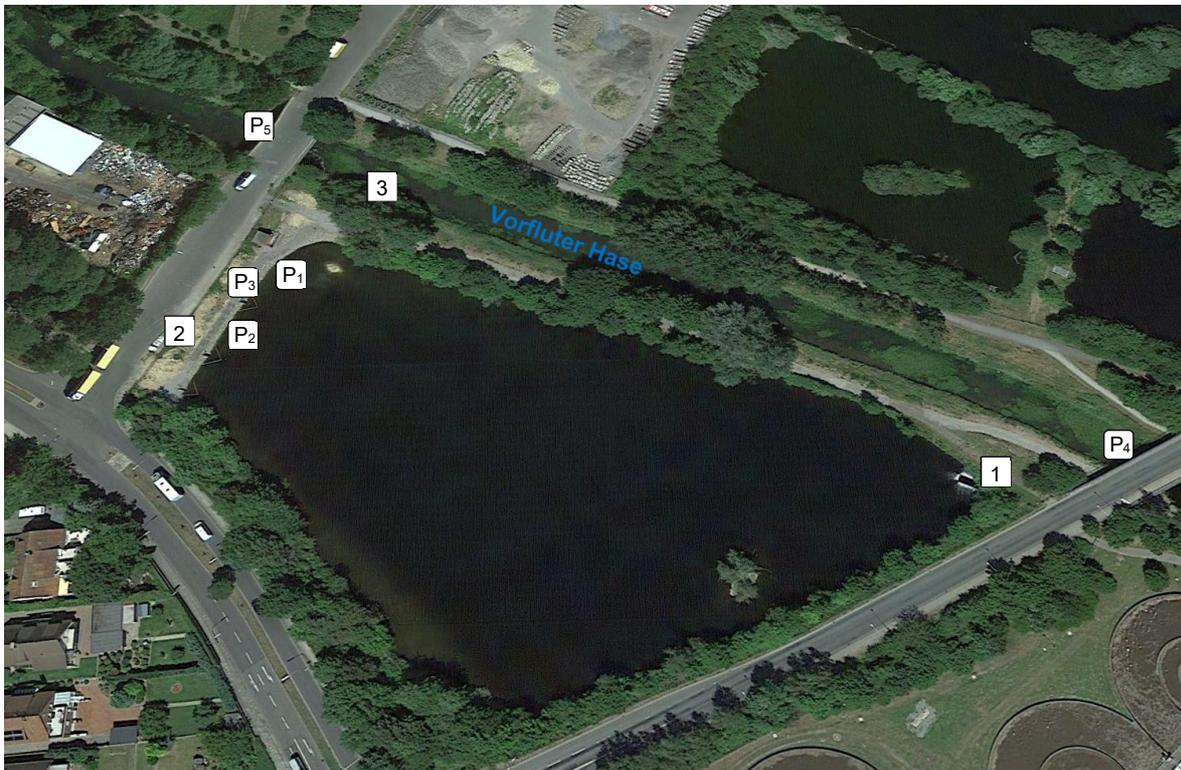


Abbildung 21: Beprobung an der Kläranlage Osnabrück-Eversburg und im Vorfluter (© Google earth)

1 – Zulauf; 2 – Abläufe; 3 – Einleiterstelle Vorfluter (Hase)

P₁, P₂, P₃ – Probenahmestellen Kläranlage; P₄, P₅ – Probenahmestellen Fluss (Hase)

Beprobung des gereinigten Abwassers

Die Emission von Mikroplastik und Mikrofasern, die über den Abwasserpfad in die Kläranlage gelangt sind, geschieht lokal an der Einleiterstelle des gereinigten Abwassers in den Vorfluter. Es wurden deshalb zwei Wasserproben direkt aus dem vorderen Ablauf (P₃) des Nachklärteiches der Kläranlage Osnabrück-Eversburg zur genaueren Ermittlung der Belastung des Abwassers entnommen und analysiert.

Die Proben wurden mit einer 4-fach Membranpumpe Flojet (VIP Tech GmbH, Grossbettlingen) mit einer maximalen Pumpleistung von 720 Liter pro Stunde über Kerzenfilter mit einer Porengröße von 100 µm bzw. 10 µm (Wolftechnik Filtersysteme GmbH & Co. KG, Weil der Stadt) filtriert. Es wurden insgesamt vier Proben vom Ablauf des Nachklärteiches untersucht, je zwei unter Einsatz eines 10 µm Kerzenfilters und eines 100 µm Kerzenfilters. Das Probenvolumen ist insofern limitiert als durch die in der Probe enthaltenen Schwebstoffe nach einer gewissen Zeit eine Verstopfung der Filterkerze eintritt. Die Probennahmen wurden beendet, wenn die Pumpleistung auf weniger als 100 Liter pro Stunde (ca. 15% der maximalen Leistung) zurückgegangen war. Bei Verwendung der 100 µm Filterkerze konnten 500 Liter Wasserprobe filtriert werden, während bei der 10 µm Filterkerze die Pumpleistung bereits deutlich eher zurückging und nur Probenvolumina von 120 Liter erlaubte.

Die 100 µm Filterkerze wurde im Labor durch Umstecken der Wasseranschlüsse am Kerzengehäuse mit etwa 50 L VE-Wasser rückgespült und direkt über ein 63 µm Bodensieb filtriert. Danach wurde die Filterkerze aus dem Gehäuse entnommen und die restlichen anhaftenden Partikel mit VE-Wasser aus einer Spritzflasche auf das Bodensieb gespült und filtriert. Der Siebrückstand wurde mit Wasserstoffperoxid in einen Erlenmeyerkolben gespült, über Nacht oxidiert und über einen Glasfaserfilter filtriert. Die 10 µm Filterkerze wurde direkt aus dem Gehäuse entnommen und die anhaftenden Partikel wurden mit Wasserstoffperoxid (35%) in einen Erlenmeyerkolben abgespült. Dadurch wurde erreicht, dass die extrahierten Partikel im Größenbereich 10 – 100 µm nicht bei Filtration durch das grobmaschigere Bodensieb teilweise wieder verloren gehen. Auch diese Probe wurde über Nacht zur Oxidation stehengelassen und dann über einen Glasfaserfilter filtriert.

Die auf den Filtern konzentrierten Rückstände der Flusswasserproben und der Abwasserproben wurden mikroskopisch untersucht. Soweit möglich wurde die Anzahl der Fasern in den Proben durch Zählung ermittelt. Aussehen und Form der gefundenen Fasern wurden auf Fotos mit entsprechender Vergrößerung dokumentiert. Aufgrund der relativ geringen Faseranzahlen war eine Gewichtsbestimmung nicht sinnvoll. Auf weiter gehende Analysen nach der Zählung wurde deshalb verzichtet.

10.2 Ergebnisse

Übersichtsbeprobung des Abwassers

Die Schöpfproben vom Schönungsteich der Kläranlage Osnabrück enthielten 15 bis zu über 100 farbige Partikel mit Durchmessern von 500 µm bis 5 mm in den Farben gelb, grün, rot und blau. FTIR-Analysen zeigten, dass es sich eindeutig um Partikel aus Polypropylen handelte, deren Herkunft nicht geklärt werden konnte. Es konnte allerdings ausgeschlossen werden, dass die Partikel über den Abwasserpfad in den Nachklärteich gelangt sind. Zum einen konnten in den vorgeschalteten Reinigungsstufen (Belebung, Schönungsteich, Sammelbecken) keine solchen Partikel gefunden werden und zum anderen würde die geringe Dichte in Verbindung mit der Größe der Partikel dafür sorgen, dass sie bereits im Fettabscheider der Vorklärung praktisch vollständig zurückgehalten werden würden. Eine Auswertung dieser Proben in Bezug auf die Kontamination mit Mikrofasern war aufgrund der großen Anzahl an farbigen Polypropylen-Partikeln allerdings nicht möglich.

Flusswasserproben

Die Flusswasserproben und die mit den Kerzenfiltern gewonnenen Abwasserproben konnten erfolgreich durch Zählung der Fasern unter dem Mikroskop bei 10-facher Vergrößerung ausgewertet werden. Eine gravimetrische Bestimmung der Rückstände erwies sich hier aber als nicht sinnvoll, da auch in diesen Proben ein großer Teil des jeweiligen Rückstands nicht durch Textilfasern sondern durch Fremdpartikel verursacht wurde. In den Flusswasserproben vor der Einleitung der Kläranlage wurden keine farbigen Polypropylenpartikel gefunden. In den Flusswasserproben nach der Einleiterstelle wurde in jeder Probe ein

farbiges Partikel detektiert, das mit hoher Wahrscheinlichkeit mit dem gereinigten Abwasser aus dem Nachklärbecken in den Fluss gelangt war. Da die Partikel auf der Oberfläche des Beckens sich vorwiegend im Uferbereich akkumuliert hatten, ist es nicht verwunderlich, dass immer nur ein geringer Anteil der Partikel von der Strömung in Richtung Beckenauslass erfasst wird. Somit sind in den Abwasserproben und im Vorfluter immer nur vereinzelt Partikel zu erwarten, was durch die ersten Analysen bestätigt wird.

Eine Zählung der Fasern in den Proben erwies sich in der Praxis als schwierig, was auch daran zu erkennen ist, dass unterschiedliche Bearbeiter zu unterschiedlichen Ergebnissen kamen. In Tabelle 7 ist in der Spalte Faseranzahl die Spannweite der von drei Beobachtern gezählten Fasern eingetragen. Für den Vergleich mit den Daten von 12 niedersächsischen Kläranlagen (*Mintening et al., 2015*) wurden die gezählten Fasern auf m³ Probe umgerechnet. Die Zählungen von Fasern in den Flusswasserproben vor und nach der Kläranlage ergaben ähnliche Werte. Der größte Teil der detektierten Fasern war im Größenbereich 500 µm bis 3 mm und von schwarzer Farbe. Bereits vor der Einleitung der Kläranlage sind die Faseranzahlen pro m³ Wasser höher als im Schönungsteich der Kläranlage selbst. Die Mengen in den Proben vor und nach der Kläranlage sind nicht signifikant verschieden. Dies deutet darauf hin, dass die Bedeutung des Kläranlagenabwassers für die Mikrofasern-Kontamination im Fluss Hase geringer sein könnte als allgemein angenommen. Ergebnisse von *Murphy et al. (2016)* zeigten, dass mehr als 98% der Eintragsfracht von Mikroplastik und Mikrofasern in Kläranlagen zurückgehalten werden können, was durch die Ergebnisse zumindest nicht entkräftet wird. Auch weisen die in den Flusswasserproben detektierten Fasern größtenteils keine Ähnlichkeit mit den typischen Mikrofasern aus Textilien auf, was ebenfalls dafür spricht, dass der größte Teil der Textilfasern, die mit dem Waschmaschinenablauf ins Haushaltsabwasser emittiert werden, im Kanalsystem und bei der Abwasser-Reinigung in Kläranlagen sehr effektiv entfernt werden könnte.

Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der Wasser- und Abwasserproben

Probe	Bemerkung	Volumen	Faseranzahl	Anzahl je m ³	Farben
Nachklärung KA Osnabrück (P₃)					
Probe 3-1	10 µm	120 L	15 - 17	125 - 142	schwarz, rot, blau
Probe 3-2	10 µm	120 L	6 - 9	50 - 75	schwarz, blau
Probe 3-3	100 µm	500 L	16 - 23	32 - 46	schwarz, rot, blau
Probe 3-4	100 µm	500 L	20 - 36	40 - 72	schwarz
Flusswasser Hase vor Kläranlage (P₄)					
Probe 4-1	63 µm	50 L	12 - 15	240 - 300	vorwiegend schwarz
Probe 4-2	63 µm	50 L	6 - 10	120 - 200	
Probe 4-3	63 µm	50 L	6 - 8	120 - 160	
Flusswasser Hase nach Kläranlage (P₅)					
Probe 5-1	63 µm	50 L	5 - 11	100 - 220	vorwiegend schwarz
Probe 5-2	63 µm	50 L	10 - 12	100 - 240	
Probe 5-3	63 µm	50 L	4 - 6	80 - 120	

Kerzenfilterproben des Abwassers

In den Abwasserproben aus dem Nachklärteich der Kläranlage Osnabrück dominierten kurze Fasern von 500 µm bis etwa 3 mm, wovon die meisten schwarz waren. Fasern mit mehr als 3 mm Länge waren ebenso wie farbige Fasern deutlich seltener. Die Ergebnisse für das Abwasser im Nachklärteich der Kläranlage Osnabrück liegen am unteren Ende der Daten von *Mintening et al. (2015)*, die zwischen 100 und 1.500 Fasern pro m³ gefunden hatten. Ein Grund hierfür liegt sicherlich darin, dass die visuelle Auswertung unter dem Mikroskop für die Detektion kürzerer Fasern (< 100 µm) nicht geeignet ist. Auf der anderen Seite ist zu erkennen, dass mit dem 10 µm Kerzenfilter etwa doppelt so viele Fasern aus dem Abwasser filtriert werden konnten wie mit dem 100 µm Filter. Viele der in den 10 µm Proben detektierten kürzeren Fasern weisen eine tiefschwarze Farbe auf und haben unter dem Mikroskop kaum Ähnlichkeit mit den in den Waschrückständen vorhandenen Mikrofasern. Dies deutet darauf hin, dass für die im Schönungsteich befindlichen Fasern zumindest zum Teil noch eine weitere Quelle verantwortlich sein könnte.

Abschätzung der Retention von Mikrofasern in der Kläranlage

Die Abschätzung des Eintrags von Mikrofasern über Waschmaschinenablauf ins Haushaltsabwasser in Abschnitt 9.5 ergab Werte von ca. 610 Kunstfasern und ca. 520 Naturfasern je Liter Abwasser (Tabelle 6). Für die Abschätzung der Rückhaltung im Kanalsystem und der Kläranlage können die aus den Zählungen im Nachklärteich der Kläranlage Osnabrück abgeleiteten Werte herangezogen werden. Für eine Abschätzung der Retention von Textilfasern in der Kläranlage Osnabrück muss dabei die Gesamtmenge an Fasern (Natur- und Kunstfasern) berücksichtigt werden, da weder in den Waschmaschinenproben noch in den Abwasserproben mit vertretbarem Aufwand eine separate Quantifizierung der Fasern nach Material erfolgen konnte. Das Verhalten der Mikrofasern in der Abwasserreinigung wird durch das Fasermaterial höchstwahrscheinlich auch nicht beeinflusst. In den Abwasserproben des Nachklärteiches wurden 34 – 142 Mikrofasern je Kubikmeter Abwasser gezählt. In einem Kubikmeter Haushaltsabwasser können sich nach den in Abschnitt 9.5 erläuterten Abschätzungen etwa 1,1 Millionen Mikrofasern befinden. Selbst wenn die tatsächliche Fasermenge im Nachklärteich um bis zu Faktor 10 unterschätzt worden sein sollte, ist aufgrund dieser Daten eine Reduktion der Mikrofasern aus dem Waschen von Textilien um mindestens 99% im Kanalsystem und während der Abwasserreinigung zu erwarten.

11 Fazit

Bei allen Waschgängen zeigte sich, dass der Waschmaschinenablauf große Mengen an Rückständen aufweist, die mit einem 63 µm Bodensieb herausgefiltert werden können. Bezogen auf das Trockengewicht der Textilien ergaben sich Werte zwischen 10 und 200 mg/kg. Die Rückstände enthalten die während des Waschvorgangs von der Wäsche emittierten Fasern und Mikrofasern, bestehen zum Teil aber auch aus Fremdfasern und Fremdpartikeln. Die FTIR-Analyse der Waschrückstände zeigte allerdings, dass diese nicht nur Fasern aus den gewaschenen Textilien enthielt, sondern auch solche aus anderen Quellen. Aus den bisherigen Ergebnissen erscheint es wahrscheinlich, dass sowohl Rückstände früherer Waschgänge als auch Luftverunreinigungen, die sich auf den gewaschenen Textilien abgelagert haben, dafür verantwortlich sind. Neben Mikrofasern aus anderem Material als dem der gerade gewaschenen Textilien enthalten die Rückstände auch Haare und organische Partikel. Haare können durch Behandlung der Proben mit Natriumhypochlorit entfernt werden und machen in der Regel nur einen geringen Anteil des Rückstandsgewichts (< 5 %) aus. Organische Fremdstoffe können mit 35%-iger Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert werden. Je nach Verschmutzungsgrad der Wäsche sind bis zu 20% oxidierbare Fremdstoffe aufgetreten. Im Mittel ist eine Gewichtsreduktion der Rückstände um 7% durch die Oxidation aufgetreten. Die Methode ermöglicht somit eine Aussage über die Gesamtmenge an Textilrückständen in der Waschlauge. Die Rückstände umfassen aber sowohl Naturfasern (vorwiegend aus Baumwolle) als auch synthetische Mikrofasern. Eine Unterscheidung ist mit der mikroskopischen Analyse praktisch nicht möglich, sodass die Zahlenangaben immer die Gesamtbelastung mit Mikrofasern angeben.

Analysen von Wasserproben aus dem Ablauf der Kläranlage Osnabrück ergaben relativ geringe Mengen an Fasern, die im mikroskopischen Bild wenig Ähnlichkeit mit den Textilfasern in den Waschrückständen hatten. Erste orientierende Analysen von Wasserproben aus dem Vorfluter der Kläranlage zeigten keinen erkennbaren Einfluss der Einleitung des Abwassers der Kläranlage auf die Belastung mit Fasern. Auch hier war die Ähnlichkeit der identifizierten Fasern mit den Textilfasern eher gering. In einem nächsten Schritt müsste eine Gesamt-Bilanzierung des Verbleibs der Mikrofasern im Pfad Haushaltsabwasser – Abwasserkanal – Kläranlage erfolgen, um die Bedeutung des kommunalen Abwassers für die Mikrofaserverbelastung von Fließgewässern besser beurteilen zu können. Es ist zu erwarten, dass ein großer Teil der Mikrofasern im Klärschlamm angereichert wird und somit über den Umweg der Ausbringung auf landwirtschaftlichen Nutzflächen in die Umwelt gelangen könnte.

Aus den Ergebnissen sollten Eingangswerte für ein einfaches Simulationsmodell zur Eintragsabschätzung in die aquatische Umwelt abgeleitet werden. Aufgrund der beträchtlichen noch vorhandenen Unsicherheiten wurde auf die vorgesehene Umrechnung der Ergebnisse mit Bezug auf angeschlossene Einwohner jedoch bewusst verzichtet. Mit Hilfe eines solchen Modells könnte der mögliche Entlastungseffekt für die Umwelt durch die technische Nachrüstung von Waschmaschinen mit entsprechender Filtertechnik vorhergesagt werden. Da die Ergebnisse allerdings die in der Literatur postulierte hohe Rückhaltung von mindestens 99 % der über Haushaltsabwasser in die Kläranlage eingeleiteten Textilfasern bestätigen, erscheint diese Maßnahme zurzeit ohnehin nicht von oberster Priorität.

12 Literatur

- Andrady A.L., 2011. Plastics in the Marine Environment, *Marine Poll. Bull.* **62 (8)**, 1596-1605.
- Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **364**, 1985-1998.
- Bobeth W. (Hrsg.), 1993. Textile Faserstoffe, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Bode A., Pöhlig M., Rauch W., Tausch M.W., Tiedemann W., Uppenkamp M., Vielfort A., 2007. Informationsserie Textilchemie, Fonds der Chemischen Industrie (FCI), Frankfurt/Main.
- Browne M.A., Crump P., Niven S., Teuten E.L., Tonkin A., Galloway T., Thompson, R. C., 2011. Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 9175–9179.
- Browne M.A., Underwood A.J., Chapman M.G., Williams R., Thompson R.C., van Franeker J.A., 2015. Linking effects of anthropogenic debris to ecological impacts, *Proc. R. Soc B* **282**, 1-10.
- Claessens M., van Cauwenberghe L., Vanderveghuchte M.B., Janssen C.R., 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar. Pollut. Bull.* **70 (1-2)**, 227-233.
- Dekiff J., Remy D., Klasmeier J., Fries E., 2014. Occurrence and spatial distribution of micorplastics in sediments from Norderney, *Environ. Pollut.* **186**, 248-256.
- Dris R., Gaspari J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B., 2015. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem.* **12 (5)**, 592-599.
- Dris R., Gasperi J., Saad M., Mirande C., Tassin B., 2016. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Mar. Pollut. Bull.* **104 (1-2)**, 290-293.
- EU, 2008. Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL). Richtlinie 2008/56/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt. *ABI EG Nr. L 164/19*, 25. Juni 2008.
- VCI, 2007. Informationsserie Textilchemie. Textheft in Zusammenarbeit mit dem Fonds der chemischen Industrie (FCI) und dem Verband Tegawa e.V., Verband der chemischen Industrie, Frankfurt/Main.
- Fries E., Dekiff J.H., Willmeyer J., Nuelle M.-T., Ebert M., Remy D., 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **15**, 1949-1956.
- Gregory M.R., 2009. Environmental implications of plastic debris in marine settings – Entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions, *Phil. Trans. R. Soc. B* **364**, 2013-2025.
- Habib D., Locke D.C., Cannone L.J., 1998. Synthetic Fibers as Indicators of Municipal Sewage Sludge, Sludge Products and Sewage Treatment Plant Effluents. *Water, Air & Soil Pollut.* **108**, 1-8.
- Hartline N.L., Bruce N.J., Karba S.N., Ruff E.O., Sonar S.U., Holden P.A., 2016. Microfiber Masses Recovered from Conventional Machine Washing of New and Aged Garments. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 11532-11538.
- IVC, 2016. Chemiefasern 2015, Branchendaten - Verarbeitung. Industrievereinigung Chemiefaser e.V., Online-Dokument, <https://www.ivc-ev.de/>, zuletzt aufgerufen am 28.08.2016.

- Klasmeier J., Ehling C., Remy D., Fries E., 2014. Microplastics in the marine environment – How can we identify potential risks? In: Marine litter in the Mediterranean and Black Seas. *CIESM Workshop Monograph n° 46* (F. Briand, ed.), CIESM Publisher, Monaco, 107-114.
- Koelmans A.A., Besseling E., Foekema E.M., 2014. Leaching of plastic additives to marine organisms, *Environ. Pollut.* **187**, 49-54.
- Koelmans A.A., Besseling E., Wegner A., Foekema E.M., 2013. Plastic as a Carrier of POPs to Aquatic Organisms: A Model Analysis, *Environ. Sci. Technol.* **47**, 7812-7820.
- Ladewig S.M., Bao S., Chow A.T., 2015. Natural Fibers: A Missing Link to Chemical Pollution Dispersion in Aquatic Environments, *Environ. Sci. Technol.* **49** (21), 12609-12610.
- Lepot L., van den Driessche T., Lunstroot K., Gason F., de Wael K., 2015. Fibre persistence on immersed garments – Influence of knitted recipient fabrics. *Science and Justice* **55**, 248-253.
- Li L., Frey M., Browning K.J., 2010. Biodegradability Study on Cotton and Polyester Fabrics, *J. Eng. Fiber Fabr.* **5** (4), 42-52.
- Mally A., 1993. Verhalten bei Einwirkung von Chemikalien sowie Faseridentifizierung. In: Bobeth W. (Hrsg.): *Textile Faserstoffe*, Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Mani T., Hauk A., Walter U., Burkhardt-Holm P., 2015. Micorplastics profile along the Rhine River. *Scientific Reports* **5**: **17988**, 1-7.
- Mintening S., Int-Veen I., Löder M., Gerdts G. (2014). Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen. Studie im Auftrag des OOWV und des NLWKN, 37 S.
- Murphy F., Ewins C., Carbonnier F., Quinn B., 2016. Wastewater Treatment Works (WWTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci Technol.* **50**, 5800-5816.
- Nuelle M.-T., Dekiff J.H., Willmeyer J., Remy D., Fries E., 2013. A new analytical approach to monitor microplastics in marine sediments. *Environ. Pollut.* **184**, 161-169.
- Pirc U., Vidmar M., Mozer A., Krzan A., 2016. Emissions of microplastic fibers from microfiber fleece during domestic washing. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 22206-22211.
- Robertson J., Kidd C.B.M, Parkinson H.M.P., 1982. The Persistence of Textile Fibers Transferred During Simulated Contacts. *J. Forensic Sci. Soc.* **22**, 353-360.
- Rochman C.M., Hoh E., Kurobe T., Teh S.J., 2013. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress, *Scientific Reports* **3**, 1-7.
- Soentgen J., 2006. Staub – Spiegel der Umwelt. Oekom-Verlag München.
- Stamminger R., Goerdeler G., 2005. Waschen in Deutschland – Auswertung einer Verbraucherbefragung. *SOFW-Journal* **11-2015**, 59-68.
- Türk O., 2014. Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe – Grundlagen - Werkstoffe – Anwendungen, 1. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden.
- Wagner M., Scherer C., Alvarez-Muñoz D., Brennholt N., Bourrain X., Buchinger S., Fries E., Grosbois C., Klasmeier J., Marti T., Rodriguez-Mozaz S., Urbatzka R., Vethaak D., Winther-Nielsen M., Reifferscheid G., 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe* **26:12**, 1-9, 2014.

Wiegmann K., 2002. Dokumentation und Verarbeitung von Baumwolle – Dokumentation der GEMIS-Daten, Öko-Institut, Institut für angewandte Ökologie e.V., Freiburg.

Woodall L.C., Gwinnett C., Packer M., Thompson R.C., Robinson L.F., Paterson G.L.J., 2015. Using a forensic approach to minimize environmental contamination and to identify microfibers in marine sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **95**, 40-46.

Anhang: Fotos ausgewählter Textilproben

Kategorie 1: Funktionskleidung (Polyester, Polyamid)



Leibchen aus Polyester



Leibchen aus Polyamid



Damenstrumpfhosen aus Polyamid

Kategorie 2: Winterkleidung (Polyester, Polyacryl)



Fleece-Jacken und Wohndecke aus Polyester



Fleece-Jacke aus Polyester



Mütze und Schals aus Polyacryl

Kategorie 3: Tageskleidung und Heimtextilien (Baumwolle)



T-Shirts (Baumwolle)



Gebrauchte Handtücher (Baumwolle)



Laborkittel (Baumwolle)