



Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger:

Technische Hochschule Ostwestfalen-
Lippe, Fachbereich 8, Wasser- und
Abwassertechnologie

Förderbereich 6 des Programms:

Ressourceneffiziente Abwasser-
beseitigung NRW II

Vorhabensbezeichnung:

**Erfassung und weitergehende Charakterisierung der Fraktion
AFS-fein im Zu- und Ablauf von dezentralen Anlagen zur Behandlung
des Niederschlagswassers von Verkehrsflächen
– AFS-fein Charakterisierung –**

Berichtszeitraum: 01.05.2018 – 30.04.2020

**Prof. Dr. Joachim Fettig
Prof. Dr. Martin Oldenburg
Dipl.-Ing. Volker Pick**

**Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe
FB Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik
FG Wassertechnologie**

Höxter, 24. Juli 2020

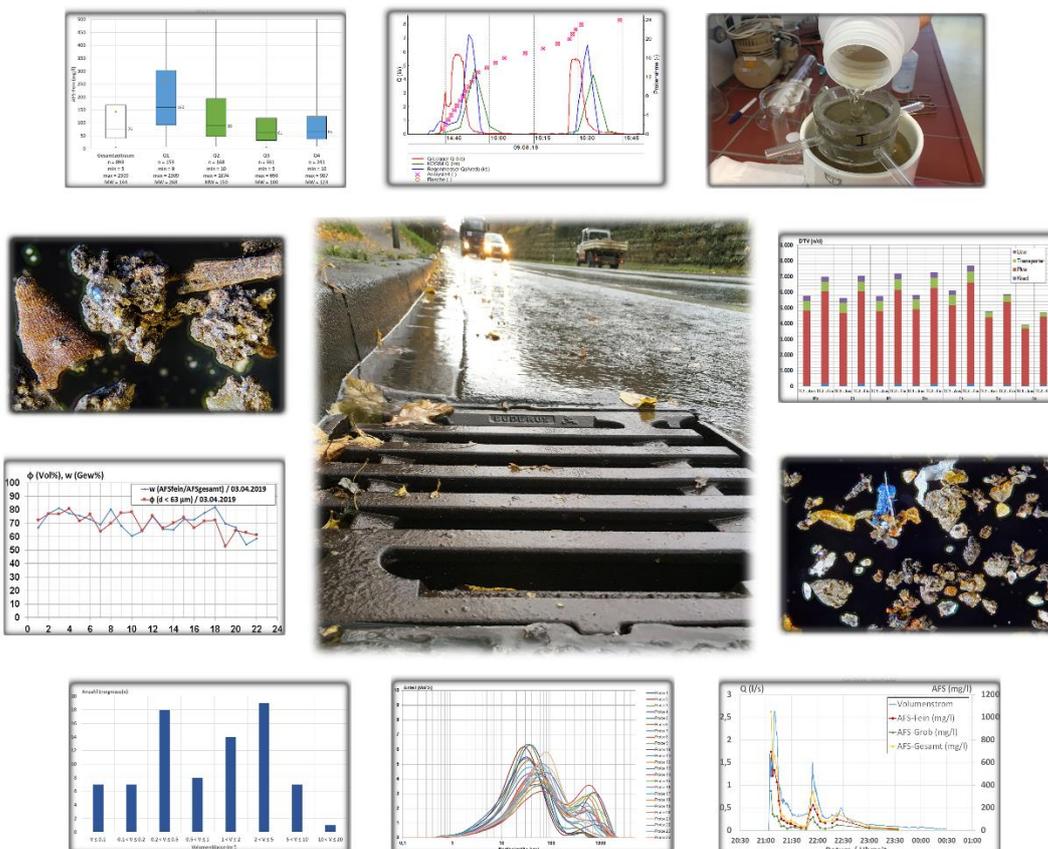
Danksagung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MULNV) des Landes Nordrhein-Westfalen im Rahmen des Programms Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW (ResA II) gefördert. Dafür möchte sich die Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe (TH OWL) ausdrücklich bedanken.

Ein weiterer Dank geht an Dipl.-Ing. Patrick Wilhelm und Prof. Dr.-Ing. Ulrich Müller aus dem Fachbereich 4 Life Science Technologies der TH OWL für ihre Unterstützung bei der Messung von Partikelgrößenverteilungen sowie an M.Sc. Paul Eisentraut von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) für die Untersuchung von Feststoffproben auf Reifenabrieb.

Darüber hinaus dankt die TH OWL der Stadt Höxter für ihre Unterstützung des praktischen Anlagenbetriebs am Versuchsstandort im Stadtgebiet.

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren.



Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellung, Veranlassung, Aufgabenstellung	1
2	Stand des Wissens	2
2.1	Partikuläre Stoffe im Niederschlagswasser von Verkehrsflächen	2
2.1.1	Erfassung und Eigenschaften	2
2.1.2	Verhalten in Abscheidern	3
2.2	Reifen- und Straßenabrieb	4
2.2.1	Menge und Eigenschaften	4
2.2.2	Analytik	6
3	Beschreibung des Standortes	8
4	Methodik	11
4.1	Datenerfassung und -verarbeitung	11
4.1.1	Instrumente, Geräte	11
4.1.1.1	Niederschlagsmessung	11
4.1.1.2	Durchflussmessung	11
4.1.1.3	Probenahme	13
4.1.1.4	Online-Trübungsmessung	14
4.1.1.5	Verkehrsmessung	14
4.1.1.6	Meteorologische Daten	16
4.1.2	Niederschlags-/Abflusssimulation	16
4.1.3	Datenspeicherung und -verarbeitung	17
4.2	Analytik	18
4.2.1	Allgemeines	18
4.2.2	Durchführung der AFS-Bestimmung	19
4.2.3	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	20
4.2.4	Korndichtebestimmung	23
4.2.5	Mikroskopische Untersuchungen	24
4.2.6	Mikroplastik, Reifenabrieb	25
4.2.6.1	Probenaufbereitung für die Raman-Spektroskopie	25
4.2.6.2	Probenaufbereitung für die Thermo-Extraktion-Desorption (TED)-GC-MS und die Pyrolyse-GC-MS	26
4.3	Probenahmestrategie	27
4.3.1	Beprobungsvolumen	27
4.3.2	Beprobungsauflösung	28
4.3.3	Datenaufzeichnung	30
4.3.4	Berücksichtigung des Laubfanges	31
4.4	Betriebs- und Wartungstätigkeiten	32

5	Ergebnisse	33
5.1	Erarbeitung eines Verfahrens zur Probenaufbereitung für die Mikroplastikbestimmung durch Raman-Spektroskopie	33
5.1.1	Vorversuche zur Oxidation der natürlichen Organik	33
5.1.2	Vorversuche zur Abtrennung der anorganischen Partikel	43
5.1.3	Aufbereitung realer Proben für die Raman-Spektroskopie	45
5.2	Hydrologie und Hydraulik	47
5.2.1	Summenwerte Niederschlag und Abfluss	47
5.2.2	Repräsentativität des Untersuchungszeitraumes	50
5.3	Meteorologie	52
5.4	Beprobte Ereignisse	54
5.4.1	Anzahl und Dauer	54
5.4.2	Darstellung ausgewählter Ereignisse	56
5.5	Verkehrsaufkommen DTV	58
5.6	Wasserqualitätsparameter	60
5.6.1	Allgemeine Parameter	60
5.6.1.1	pH-Wert	60
5.6.1.2	Leitfähigkeit	62
5.6.1.3	Trübung	63
5.6.2	Abfiltrierbare Stoffe	65
5.6.2.1	AFS _{gesamt}	65
5.6.2.2	AFS63	67
5.6.2.3	AFS _{grob}	68
5.6.2.4	Massenkonzentrationsanteil AFS63	69
5.6.2.5	Glühverlust und organische Trockensubstanz	70
5.6.3	Gesamter Organischer Kohlenstoff (TOC)	73
5.6.4	Partikelgrößenverteilung	74
5.6.4.1	Allgemeines	74
5.6.4.2	Mittlerer Korndurchmesser d_{50}	76
5.6.4.3	Korrelation zwischen massen- und volumenbezogener AFS63-Bestimmung	77
5.6.4.4	Korndurchmesser d_{10} , d_{90} und d_{95}	80
5.6.5	Korndichten	83
5.6.5.1	Korndichte von Siebfraktionen einer Nasssiebung	83
5.6.5.2	Korndichte von oxidierten Feststoffen	86
5.6.6	Mikroskopische Untersuchungen	87
5.6.6.1	Referenzaufnahmen	87
5.6.6.2	Bilder von Feststoffen in ausgewählten Proben	89
5.6.7	Mikroplastik, Reifenabrieb	94
5.6.7.1	Raman-Spektroskopie	94
5.6.7.2	Thermo-Extraktion-Desorption-GC-MS (TED GC-MS)	95
5.6.7.3	Pyrolyse-GC-MS	99
5.6.7.4	Diskussion	100
5.7	Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Proben	101
5.8	Korrelation zwischen Trübungswerten und AFS-Konzentrationen	103

5.9	Abflussgewichtete Konzentrationen und spezifischer Stoffabtrag	106
5.10	Empfehlungen für die Auswahl von Prüfmedien zur Prüfung von dezentralen Abscheidern	110
5.11	Schlussfolgerungen hinsichtlich der Leistungsgrenzen von Absetzsystemen	111
5.12	Ursache-Wirkungsbeziehungen ausgewählter Randbedingungen auf die stoffliche Belastung des Straßenabflusses.....	114
5.12.1	Festlegung der zu untersuchenden Randbedingungen	114
5.12.2	Beschreibung der statistischen Auswertung	115
5.12.3	Ergebnisse	115
5.12.4	Detaillierte Betrachtung ausgewählter Ursache-Wirkungsbeziehungen	119
5.12.4.1	Niederschlagshöhe.....	119
5.12.4.2	Maximaler Volumenstrom Q_{\max}	119
5.12.4.3	Kombination aus Dauer der Trockenphase und maximalem Volumenstrom	120
5.12.5	Diskussion	121
6	Zusammenfassung	125
6.1	Standort und apparative Ausrüstung	125
6.2	Allgemeine Wasserqualitätsparameter	125
6.3	Abfiltrierbare Stoffe AFS63 und AFS _{gesamt}	126
6.4	Organischer Anteil der abfiltrierbaren Stoffe.....	126
6.5	Partikelgrößenverteilungen	127
6.6	Korndichte und mikroskopische Bilder.....	127
6.7	Mikroplastik, insbesondere Reifenabrieb	128
6.8	Abschätzung des Stoffabtrags.....	129
6.9	Schlussfolgerungen bezüglich des Einsatzes dezentraler Abscheider.....	129
6.10	Analyse von Ursache-Wirkungs-Beziehungen.....	129
7	Literatur	131
	Anhang 1.....	137
	Anhang 2.....	138

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Photo des Anlagenstandortes; Blickrichtung stadteinwärts
- Abbildung 2: Standort für die Felduntersuchungen an der B 64 mit Kennzeichnung der abflusswirksamen Fläche
- Abbildung 3: Links: Modifiziertes dezentrales System während der Kalibrierung im Wasserbaulabor; Rechts: Schematische Darstellung des Systems mit Zwischenbehälter zur Beprobung des Zulaufes sowie installiertem Messkopf zur Ermittlung der Volumenströme
- Abbildung 4: Höhen-Abflussbeziehung des Systems W.A.S. Logger UFO-Ex zur Ermittlung des Durchflusses; der gestrichelt dargestellte Verlauf wurde extrapoliert
- Abbildung 5: Blick in den Schaltschrank mit den beiden Probenehmern und dem Q-Logger (Mitte)
- Abbildung 6: Verkehrszählgeräte (Traffic-Counter) in Messrichtung stadtauswärts (links) und stadteinwärts (rechts)
- Abbildung 7: Vereinfachte schematische Darstellung des Datenmanagements
- Abbildung 8: Abscheidung der Fraktion AFS_{grob} mittels aufgesetztem Sieb
- Abbildung 9: Beispiel für aussortierte Bestandteile der Fraktion AFS_{grob}
- Abbildung 10: Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung; Malvern Mastersizer 2000 (links) mit Dispersionsmodul 2000 G (rechts)
- Abbildung 11: Probenhandling bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung; Links: Pipette mit abgeschnittener Pipettenspitze (nicht zu erkennen); Mitte: Sieb; Rechts: Magnetrührer mit Probe
- Abbildung 12: Verwendetes Sieb (Maschenweite ca. 2 mm) bei der Vorbereitung der Probe für die Messung mittels Laserbeugung
- Abbildung 13: Nasssiebung ausgewählter Proben
- Abbildung 14: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Aufbereitung von Proben aus dem Ablauf von Kläranlagen für die Raman-Spektroskopie nach IUVT
- Abbildung 15: Häufigkeitssummen der abflusswirksamen Volumina im Zeitraum 2005–2018 für unterschiedliche Volumenklassen, berechnet aus Regenmesseraufzeichnungen unter Annahme eines Abflussbeiwertes von $\psi = 0,7$; die durchgezogene Ellipsenlinie kennzeichnet den im Rahmen der Standardprobenahme festgelegten Volumenbereich; die gestrichelt dargestellte Ellipsenlinie kennzeichnet den im Rahmen kurzfristiger Anpassungen abgedeckten Volumenbereich
- Abbildung 16: Beispiele für die Programmierung der Probenehmer und die dabei beprobten Mindestabflussvolumina
- Abbildung 17: Mit Sechseckdraht ausgekleideter Laubfang
- Abbildung 18: Temperierbad mit Proben der Oxidationsversuche
- Abbildung 19: Links: Sedimentprobe vor der Oxidation bei 50 °C; Rechts: Sedimentprobe nach der Oxidation

- Abbildung 20: Schematische Darstellung des Verfahrens der TH OWL zur Aufbereitung von Proben aus dem Niederschlagswasser von Verkehrsflächen für die Raman-Spektroskopie; die gestrichelt dargestellten Bearbeitungsschritte dienen zur Gewinnung von Material für weitergehende Untersuchungen und können bei einer Vorbereitung für die Raman-Spektroskopie entfallen
- Abbildung 21: Quartalssummenwerte der Niederschlagshöhen am Standort Höxter im Zeitraum 2018 – 2020 im Vergleich zum langjährigen Mittel (2005 – 2017)
- Abbildung 22: Volumensummen der einzelnen Betriebsphasen
- Abbildung 23: Durch Laub verstopfter Straßeneinlauf infolge des Starkregenereignis vom 15.10.2019
- Abbildung 24: Häufigkeitssummen der abflusswirksamen Volumina im Zeitraum 07/2018 – 03/2020 für unterschiedliche Volumenklassen im Vergleich zum langjährigen Mittel, berechnet aus Regenmesseraufzeichnungen unter Annahme eines Abflussbeiwertes $\psi = 0,7$
- Abbildung 25: Prozentuale Verteilung der Niederschlagsvolumina innerhalb von 5 Zeitklassen, bezogen auf das Gesamtvolumen eines Niederschlagsereignisses, im Zeitraum 07/2018 – 03/2020 im Vergleich zum langjährigen Mittel
- Abbildung 26: Prozentuale Windrichtungsverteilung für unterschiedliche Windgeschwindigkeitsklassen am Standort der TH OWL im Zeitraum 01.01.2018 – 31.03.2020, berechnet aus Zehnminutenmittelwerten
- Abbildung 27: Verteilung der Windgeschwindigkeiten für unterschiedliche Windgeschwindigkeitsklassen am Standort der TH OWL im Zeitraum 01.01.2018 – 31.03.2020, berechnet aus Zehnminutenmittelwerten
- Abbildung 28: Anzahl der beprobten Niederschlagsereignisse, verteilt auf 8 Volumenklassen
- Abbildung 29: Anzahl der beprobten Niederschlagsereignisse, verteilt auf 8 Zeitklassen für die Ereignisdauer
- Abbildung 30: Niederschlag und gemessene sowie berechnete Durchflüsse mit Kennzeichnung der Probenahme für ein Regenereignis am 28.05.2019
- Abbildung 31: Niederschlag und gemessene sowie berechnete Durchflüsse mit Kennzeichnung der Probenahme für zwei Regenereignisse am 11.07.2019
- Abbildung 32: Durchschnittliches tägliches Verkehrsaufkommen für beide Fahrtrichtungen innerhalb der vier detektierten Fahrzeugklassen am Beprobungsstandort für das Jahr 2019
- Abbildung 33: Statistische Auswertung des Parameters pH-Wert für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 34: Verlauf des Abflussvolumenstromes und des Parameters pH während eines Ereignisses; ausgewählte Beispiele Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019
- Abbildung 35: Statistische Auswertung des Parameters Leitfähigkeit für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 36: Verlauf des Parameters Leitfähigkeit während eines Ereignisses; ausgewählte Beispiele; Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019
- Abbildung 37: Statistische Auswertung des Parameters Trübung für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

- Abbildung 38: Verlauf des Parameters Trübung während eines Ereignisses; ausgewählte Beispiele; Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019
- Abbildung 39: Statistische Auswertung des Parameters AFS_{gesamt} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 40: Verlauf der Parameter AFS_{63} , AFS_{grob} und AFS_{gesamt} während eines Ereignisses; ausgewählte Beispiele; Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019
- Abbildung 41: Statistische Auswertung des Parameters AFS_{63} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 42: Statistische Auswertung des Parameters AFS_{grob} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 43: Statistische Auswertung des Massenkonzentrationsanteils AFS_{63} an AFS_{gesamt} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 44: Statistische Auswertung des Glühverlustes für die Fraktion AFS_{63} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 45: Statistische Auswertung des Glühverlustes für die Fraktion AFS_{grob} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 46: Statistische Auswertung des gewichteten Glühverlustes für den Parameter AFS_{gesamt} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 47: Statistische Auswertung des Parameters organische Trockensubstanz (oTS) für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 48: Statistische Auswertung des Parameters Gesamter Organischer Kohlenstoff (TOC) für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 49: Messwerte aus der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung eines Niederschlagsereignisses vom 04.04.2019; Links: Dichteverteilungskurve; Rechts: Summenverteilungskurve
- Abbildung 50: Messwerte aus der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung eines Niederschlagsereignisses vom 11.07.2019; Links: Dichteverteilungskurve; Rechts: Summenverteilungskurve
- Abbildung 51: Statistische Auswertung des Korndurchmessers d_{50} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 52: Statistische Auswertung des Volumenanteils ϕ von Partikeln mit einem Korndurchmesser von $d < 63 \mu m$;
- Abbildung 53: Statistische Auswertung des Verhältnisses aus Massenanteil an AFS_{63} zum Volumenanteil von Partikeln mit einem Korndurchmesser von $d < 63 \mu m$
- Abbildung 54: Massenanteile AFS_{63}/AFS_{gesamt} und Volumenanteile der Partikel mit einem Durchmesser von $d < 63 \mu m$ während eines Niederschlagsereignisses; ausgewählte Beispiele; Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019
- Abbildung 55: Statistische Auswertung des Korndurchmessers d_{10} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 56: Statistische Auswertung des Korndurchmessers d_{90} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

- Abbildung 57: Statistische Auswertung des Korndurchmessers d_{95} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale
- Abbildung 58: Verteilung der ermittelten Korndichten für die einzelnen Siebschnitte aus vier verschiedenen Nasssiebungen
- Abbildung 59: Getrocknete Siebrückstände (Abdampfschalen in oberer Reihe) und Glührückstände (Tiegel in unterer Reihe) für die Nasssiebung vom 14.01.2020
- Abbildung 60: Glühverlust in Abhängigkeit von der der Korndichte
- Abbildung 61: Sand (Vergrößerung 100x); Links: Siebschnitt 125 μm ; Rechts: Siebschnitt 63 μm , beide erfasst mittels Fokus-Stacking
- Abbildung 62: Sedimentprobe aus einem Abscheider; Fraktion 500 $\mu\text{m} < d < 1.000 \mu\text{m}$ (Vergrößerung 50x); erfasst mittels Fokus-Stacking
- Abbildung 63: Materialproben aus einer Straßendecke (links) und aus der Lauffläche eines PKW-Reifens (rechts); Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking
- Abbildung 64: Feststoffe aus Niederschlagswasserproben auf 10 μm -Sieb (Vergrößerung 50x)
- Abbildung 65: Oxidierte Feststoffe aus Niederschlagswasserproben auf 10 μm -Sieb; Links Vergrößerung 50x; Rechts Vergrößerung 100x
- Abbildung 66: Beispiele für Reste natürlicher Organik nach Oxidation (Vergrößerung 100x)
- Abbildung 67: Sedimentprobe aus dem Abscheider; Links: Vor der Oxidation; Rechts: Nach der Oxidation; Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking
- Abbildung 68: Proben nach der Dichteseperation; Links: Schwere Fraktion; Rechts: Leichte Fraktion; Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking
- Abbildung 69: Fraktionen aus der Nasssiebung einer Niederschlagswasserprobe; Links: Fraktion $d > 125 \mu\text{m}$; Rechts: Fraktion $63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$; Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking
- Abbildung 70: Fraktionen aus der Nasssiebung einer Niederschlagswasserprobe; Links: Fraktion $25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$; Rechts: Eindampfrückstand aus Fraktion $d < 25 \mu\text{m}$; Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking
- Abbildung 71: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes und Sauerstoffgehaltes in den Proben
- Abbildung 72: Zeitlicher Verlauf der TOC- und DOC-Konzentrationen in den Proben
- Abbildung 73: AFS₆₃ und AFS_{gesamt} in Abhängigkeit von der Trübung im Wertebereich bis 500 FNU
- Abbildung 74: Korrelation der Trübungswerte aus der Online-Messung mit den im Labor bestimmten Werten; Wertebereich auf < 500 FNU reduziert.
- Abbildung 75: Abflussgewichtete mittlere Konzentrationen an AFS₆₃ und AFS_{grob} für die einzelnen Quartale und den Gesamtzeitraum
- Abbildung 76: Abflussgewichtete mittlere Konzentrationen an AFS₆₃ und AFS_{grob} im Zulauf eines dezentralen Behandlungssystems für zwei Betriebsphasen; Daten aus dem vorangegangenen F+E-Vorhaben (Fkz. N-01/12-Hx); die Konzentrationen beinhalten nicht die im Laubfang zurückgehaltene Masse an AFS
- Abbildung 77: Mittlere Partikelgrößenverteilungen in den einzelnen Quartalen und im gesamten Zeitraum

- Abbildung 78: Berechnete Wirkungsgrade einer Absetzeinheit für AFS_{gesamt} bei $10^{\circ}C$
- Abbildung 79: Berechnete Wirkungsgrade einer Absetzeinheit für AFS63 bei $10^{\circ}C$
- Abbildung 80: Berechnete Wirkungsgrade eines Absetzsystems für AFS, AFS63 und Millisil W4 bei $10^{\circ}C$
- Abbildung 81: Scatterplot-Histogramm-Korrelationsmatrix der ausgewählten Parameter
- Abbildung 82: Massensummen an AFS_{gesamt} im Straßenablauf in Abhängigkeit von der Dauer der vorangegangenen Trockenphase; Links: Alle Ereignisse; Rechts: Ereignisse ohne unmittelbar vorangegangene Straßenreinigung
- Abbildung 83: Massensummen an AFS63 (links) und AFS_{gesamt} (rechts) in Abhängigkeit von der Niederschlagshöhe des Ereignisses
- Abbildung 84: Masse an AFS_{gesamt} für das Gesamtereignis (links) und AFS_{gesamt} im Zeitfenster ± 10 Minuten (rechts) in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom Q_{max} .
- Abbildung 85: Masse an AFS_{gesamt} im Zeitfenster ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{max} in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom Q_{max} für unterschiedliche Längen der vorangegangenen Trockenphase; Links: Dauer Trockenphase 4 – 10 h; Rechts: Dauer Trockenphase 10 – 24 h
- Abbildung 86: Masse an AFS_{gesamt} im Zeitfenster ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{max} in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom Q_{max} für unterschiedliche Längen der vorangegangenen Trockenphase; Links: Dauer Trockenphase 24 – 48 h; Rechts: Dauer Trockenphase > 48 h
- Abbildung 87: Verlauf des Parameters AFS_{gesamt} während eines Ereignisses vom 07.01. – 09.01.2019
- Abbildung 88: Verlauf des Parameters AFS_{gesamt} während eines Ereignisses vom 19.06.2019

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Verkehrszählungsdaten für 2010 (Straßen NRW)
- Tabelle 2: Fahrzeugklassen und zugeordnete Längenbereiche
- Tabelle 3: Untersuchungsparameter und Analysenmethoden für die Wasserproben
- Tabelle 4: Ausgangswerte für den Glühverlust und den Glührückstand der Sedimentproben
- Tabelle 5: Ergebnisse der Versuchsreihe zur Oxidation mit Wasserstoffperoxid
- Tabelle 6: Ergebnisse der Versuchsreihe zur Oxidation mit Natriumhypochlorit
- Tabelle 7: Ergebnisse der Versuche zur Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Natriumhypochlorit
- Tabelle 8: Ergebnisse der Versuche zur Oxidation mit Fentons Reagenz
- Tabelle 9: Ergebnisse des Versuches zur Schwimm-/Sinktrennung
- Tabelle 10: Ergebnisse des Versuches zur Trennung mittels Zentrifuge
- Tabelle 11: Zusammenfassende Übersicht über die hydrologischen und hydraulischen Daten der einzelnen Betriebsphasen
- Tabelle 12: Übersicht über die Anzahl der Niederschlagsereignisse und der Ereignisbeprobungen sowie der jeweiligen Volumina für den gesamten Untersuchungszeitraum 07/2018 – 03/2020
- Tabelle 13: Verwendete Fahrzweckgruppen für die Auswertung der Daten aus den Verkehrszählungen, nach Kathmann et al., 2005
- Tabelle 14: Verkehrszählungsdaten aus 2019 und 2010
- Tabelle 15: Ergebnisse der Korndichtebestimmung von Siebfraktionen einer Nasssiebung
- Tabelle 16: Ergebnisse der Korndichtebestimmung von oxidierten Feststoffen
- Tabelle 17: Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie
- Tabelle 18: Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung mittels TED GC-MS **ohne** Berücksichtigung des Salzgehaltes in den Trockenrückständen
- Tabelle 19: Zusammensetzung der Mischproben und berechnete Salzanteile (Werte gerundet)
- Tabelle 20: Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung mittels TED GC-MS **mit** Berücksichtigung des Salzgehaltes in den Trockenrückständen
- Tabelle 21: Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung mittels TED GC-MS, umgerechnet in Konzentrationswerte in den wässrigen Proben
- Tabelle 22: Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung mittels TED GC-MS für Siebschnitte aus der Nasssiebung einer Mischprobe vom 26.12.2019 und 14.01.2020
- Tabelle 23: Ergebnisse der Bestimmung von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) mittels Pyrolyse-GC-MS für Siebschnitte aus der Nasssiebung einer Mischprobe vom 26.12.2019 und 14.01.2020
- Tabelle 24: Ergebnisse der Eingangsanalytik für die beiden Referenzproben aus dem Niederschlagsereignis vom 28.01.2020
- Tabelle 25: Zeitklassen für die Dauer der Trockenphase vor dem Niederschlagsereignis

1 Problemstellung, Veranlassung, Aufgabenstellung

Mehrere Studien zur Behandlung des Niederschlagsabflusses von Verkehrsflächen in dezentralen und semizentralen Systemen haben gezeigt, dass diese unter realen Bedingungen nur eine begrenzte Wirksamkeit für die Abtrennung partikulärer Stoffe aufweisen (Barjenbruch und Kober, 2015; Fettig et al., 2017; Grotehusmann und Kornmayer, 2018). Als Ursachen werden einerseits die Art und Größenverteilung der Partikel und andererseits die Dynamik der Abflussereignisse angesehen.

Mit diesem Projekt sollte der Kenntnisstand über die Art und Größenverteilung der in Straßenabflüssen vorkommenden Feststoffe, insbesondere der Fraktion AFS-fein, verbessert werden. Dazu erfolgte eine zeitproportionale, hoch aufgelöste Entnahme von Proben aus einem Straßeneinlauf, verbunden mit einer Messung des Durchflusses in Zeitschritten von 10 sec. Die Feststoffe wurden zunächst mit den Parametern AFS und AFS-fein und weitergehend über ihre Größenverteilung und die Parameter Dichte und organischer Anteil charakterisiert. Dies sollte einen Vergleich mit den bei Laboruntersuchungen eingesetzten Prüfmedien ermöglichen, und es sollten Hinweise für die weitere Optimierung von Abscheidern gewonnen werden.

Darüber hinaus sollte für die Bestimmung von anthropogenen organischen Partikeln (insbesondere Reifenabrieb) in Straßenabflüssen eine Methodik erarbeitet und angewendet werden, um den Abtrag dieser Feststoffe von Verkehrsflächen besser zu verstehen.

Es wurde außerdem angestrebt, Ursache-Wirkungs-Beziehungen zwischen der stofflichen Belastung des Straßenabflusses und der Intensität und Häufigkeit des Niederschlags sowie weiteren meteorologischen Parametern zu ermitteln. Auch die Verkehrsstärke am Untersuchungsstandort wurde kontinuierlich gemessen und in die Auswertung einbezogen.

Auf die ursprünglich vorgesehene Beprobung eines dezentralen Abscheiders wurde in Absprache mit dem Auftraggeber verzichtet, um mit den vorhandenen Probenehmern eine höhere zeitliche Auflösung zu erreichen und auch längere Regenereignisse erfassen zu können. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in diesem Bericht zusammenfassend dargestellt.

2 Stand des Wissens

2.1 Partikuläre Stoffe im Niederschlagswasser von Verkehrsflächen

2.1.1 Erfassung und Eigenschaften

Von Verkehrsflächen abfließendes Niederschlagswasser enthält eine Vielzahl an ungelösten Stoffen, die aus unterschiedlichen Herkunftsbereichen stammen. Neben den verkehrsbedingten Quellen (Abrieb von Fahrbahnen, Reifen und Bremsen sowie Korrosionsprodukte von Fahrzeugen und Verbrennungsrückstände aus den Motoren) sind hier die Belastungen mit Staub und Pflanzenresten (Blättern, Pollen etc.) zu nennen. Einige der Partikel neigen zur Bildung von Agglomeraten, wobei dieser Effekt in Gegenwart von Streusalzen offensichtlich geringer ist (Hilliges, 2007).

Zur summarischen Erfassung der ungelösten Stoffe im Niederschlagswasser von Verkehrsflächen wird üblicherweise der für die Abwassercharakterisierung entwickelte Parameter „Abfiltrierbare Stoffe“ (AFS) verwendet, dessen Bestimmung in der DIN 38409-2 genormt ist. Wie Broß et al. (2020) gezeigt haben, können dabei allerdings die Filterart (Papier, Glasfaser oder Membran) und das filtrierte Probenvolumen das Ergebnis beeinflussen. Deshalb schlagen sie vor, immer auch Art und Hersteller des Filters gemäß DIN EN 872 zu nennen und außerdem das filtrierte Probenvolumen anzugeben, um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung der Arbeits- und Merkblattreihe DWA-A/M 102 ist der Feinkornanteil $d < 63 \mu\text{m}$ als Parameter AFS-fein oder AFS63 in den Fokus gerückt. Hierfür gibt es bislang kein genormtes Bestimmungsverfahren, erst im Frühjahr 2020 wird sich ein Arbeitskreis zur Erarbeitung einer Norm konstituieren. Welker et al. (2019) haben in methodischen Untersuchungen mit dispergiertem Straßenstaub gefunden, dass feine organische Partikel aus dieser Matrix zur Agglomeration neigen und die Ergebnisse deshalb von der Art des Dispergierens beeinflusst werden. Daher wird auch dieser Aspekt bei der Normung zu berücksichtigen sein, ein Umstand, der von den Autoren dieses Berichtes nach der Teilnahme an einer Vergleichsuntersuchung in NRW bestätigt werden kann.

Die AFS-Konzentrationen in Straßenabflüssen können älteren Untersuchungen zufolge in einem Bereich von 30-700 mg/l variieren (Dierschke, 2014). Der AFS63-Anteil wurde dabei i.d.R. aber nicht getrennt bestimmt; erst in jüngeren Studien wird er mit erfasst. So geben Grotehusmann und Kornmayer (2018) auf der Basis von Messdaten aus der Literatur, die hohen Anforderungen an die Datenqualität genügten, folgende Mittelwerte an: $C_{\text{AFS}} = 160 \text{ mg/l}$ und $C_{\text{AFS},63} = 110 \text{ mg/l}$ entsprechend einem Anteil AFS63/AFS von 69%. Rommel und Helmreich (2018) ermittelten für eine Straße in München zwar niedrigere (Median)-Werte von $C_{\text{AFS}} = 82 \text{ mg/l}$ und $C_{\text{AFS},63} = 73 \text{ mg/l}$, dafür aber mit 89% einen noch höheren Feanteil, der im Jahresverlauf variierte und im Winter am höchsten war. Siejak (2018) fand für den Abfluss von einer Autobahnbrücke ebenfalls nur eine mittlere AFS-Konzentration von 77 mg/l mit einem Anteil AFS63/AFS von 95% und einem organischen Anteil von 28%. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Abflussmenge und AFS63-Konzentration wurde nicht festgestellt, allerdings war die Probenahme (qualifizierte Stichprobe aus einem Fallrohr) auch nicht als repräsentativ anzusehen.

Polukarova et al. (2020) bestimmten Partikelgrößenverteilungen von Straßenstaub, der mit einer Kehrmaschine gesammelt worden war, und fanden AFS63/AFS-Anteile von lediglich 0,9-8,1%. Es gibt jedoch Hinweise, dass es bei der Straßenreinigung zu einer Fraktionierung kommt, d.h. grobe Partikel werden besser entfernt als sehr feine (Butler und Clark, 1995). Außerdem kann es im Sammelbehälter zu Agglomerationsvorgängen kommen, so dass diese Ergebnisse als nicht repräsentativ anzusehen sind. Dagegen ermittelten Winston und Hunt (2017) in Straßenablaufproben Partikelgrößen im Bereich 31 – 144 μm mit einem Medianwert von $d_{50} = 65 \mu\text{m}$. Herr und Sansalone (2015) bestimmten den Medianwert aus mehreren Proben zu $d_{50} = 85 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von $\pm 76 \mu\text{m}$. Währenddessen lag der d_{50} -Wert bei Messungen von Charters et al. (2015) zwischen 12 μm und 103 μm .

Der sogenannte First-Flush Effekt, d.h. das Auftreten hoher AFS-Konzentrationen zu Beginn eines Abflussereignisses, wurde in älteren Literaturstellen durchaus umstritten diskutiert (Sun et al., 2015). Dagegen beobachteten Liu et al. (2019) einen deutlichen First-Flush Effekt bei fünf untersuchten Ereignissen, bei denen die mittlere AFS-Konzentration 149 mg/l betrug. Einen solchen Effekt bestätigen auch Daten von Grüning und Schmitz (2018) aus der Untersuchung von Filtersystemen zur Behandlung von Straßenablaufwasser mit Hilfe von Online-Trübungsmessungen.

Wie Dierschke (2014) aus Literaturdaten folgerte, sollte es einen Zusammenhang zwischen der Verkehrsstärke und der stofflichen Belastung von Verkehrsflächen geben. Dagegen hängt die Mobilisierung der partikulären Stoffe durch Niederschlagswasser von einer Reihe von standortspezifischen Randbedingungen ab. Systematische Untersuchungen von Straßenabflüssen mit dem Ziel, Ursache-Wirkungs-Beziehungen zu ermitteln, liegen bisher kaum vor. Die publizierten Daten beziehen sich in erster Linie auf die Akkumulation von Zink im Oberboden von Straßenrändern (Kocher, 2011; Helmreich, 2012), wenn die Straßenabflüsse hierüber versickert worden sind.

2.1.2 Verhalten in Abscheidern

Bezüglich der Wirksamkeit der Abtrennung von Partikeln aus Straßenabflüssen sind sowohl Absetz- als auch Filtersysteme untersucht worden, wobei Absetzanlagen den überwiegenden Anteil darstellen. Dabei zeigte sich, dass die Wirkungsgrade von semi- und dezentralen Behandlungsanlagen unter realen Bedingungen erheblich geringer waren, als es die Ergebnisse von Laboruntersuchungen der Anlagen mit verschiedenen Prüfmedien wie beispielsweise Millisil W 4 nach dem DIBt-Verfahren erwarten ließen. So fanden Fettig et al. (2017) für einen dezentralen Lamellenabscheider einen mittleren Wirkungsgrad für den Parameter AFS von $\eta = 30\%$, während die DIBt-Testmethode einen Wert von $\eta = 88\%$ ergeben hatte. Zur Beurteilung von Abscheideleistungen unter realen Bedingungen sollten daher nur die Daten aus Felduntersuchungen herangezogen werden.

Kemper et al. (2015) ermittelten für ein mit einem Lamellenklärer ausgerüstetes Regenüberlaufbecken mittlere Frachtwirkungsgrade für AFS63 von 75%, 48% und 34% bei Werten für die Oberflächenbeschickung von $q_A = 2, 4$ und 6 m/h . Aus der Auswertung von Daten verschiedener Regenklärbecken wurden für die Konzentrationswirkungsgrade Medianwerte von 50% bzw. 37,5% für die Parameter AFS bzw. AFS63 abgeleitet

(Grotehusmann und Kornmayer, 2018), allerdings variierte die Oberflächenbeschickung hier im Bereich von $q_A = 0,6 - 19$ m/h. Eine ähnliche Auswertung von Voßwinkel und Mohn (2020) für den Parameter AFS63 in Regenklärbecken mit und ohne Dauerstau ergab bei Oberflächenbeschickungen bis zu $q_A = 10$ m/h ein breites Spektrum an Wirkungsgraden von $\eta > 80\%$ bis in den negativen Bereich. Währenddessen ermittelten Rommel und Helmreich (2018) für den AFS63-Wirkungsgrad einen Medianwert von $\eta = 37\%$ bei einer Oberflächenbeschickung von lediglich $q_A = 0,4$ m/h.

Ein Grund für die begrenzten Wirkungsgrade unter realen Bedingungen könnten die Größe und Dichte der Partikel sein. Nyström et al. (2019) zeigten in Laborversuchen, dass der Wirkungsgrad für die AFS-Abtrennung von 40% auf über 90% erhöht werden kann, wenn dem Straßenablauf ein Flockungsmittel zugegeben wird. Eine Umsetzung in die Praxis ist allerdings noch nicht erfolgt. Dierschke et al. (2019) untersuchten die im Dauerstau betriebene Kombination eines semizentralen Lamellenklärers mit nachfolgender Filterstufe. Der Wirkungsgrad der Absetzstufe für den Parameter AFS ging von 70% auf 36% zurück, wenn sich die Oberflächenbeschickung von $q_A = 0,5$ m/h auf $q_A = 2$ m/h erhöhte. Die Gesamtwirkungsgrade der Anlage lagen, bedingt durch die Filterstufe, zwischen 88% und 68%.

2.2 Reifen- und Straßenabrieb

2.2.1 Menge und Eigenschaften

Wie die Konsortialstudie des Fraunhofer-Instituts UMSICHT gezeigt hat, stellt Reifenabrieb mit ca. 101.500 t/a den größten Anteil der Mikroplastikmenge von schätzungsweise 330.000 t/a dar, die in Deutschland jedes Jahr in die Umwelt eingetragen wird (Bertling et al., 2018). Dieser Wert liegt eher im oberen Bereich der in früheren Studien genannten Spannbreite von 60.000 – 110.000 t/a (Roos-Majewsky, 2018). Unter Berücksichtigung der Abschätzung von Kole et al. (2017), die für das Jahr 2013 auf 125.000 t/a kommt, muss ein Wert von > 100.000 t/a als plausibel gelten. Bezüglich der Definition besteht allerdings ein Dissens darüber, ob Reifenabrieb als primäres oder sekundäres Mikroplastik anzusehen ist. Während Hartmann et al. (2019) alle Teilchen, die erst beim Gebrauch oder durch die Zersetzung von Kunststoffen gebildet werden, als sekundäres Mikroplastik bezeichnen, schlagen Bertling et al. (2018) den Begriff „Primäres Mikroplastik Typ B“ für Teilchen wie Reifenabrieb vor, die beim Gebrauch entstehen.

Reifen bestehen aus Kunst- und Naturkautschuk und enthalten 35 – 40% Füllstoffe (vor allem Ruß), 5 – 9% Mineralöle, 1 – 1,5% Schwefel und 1 – 2,5% Zinkoxid (Baumann und Ismeier, 1998). Die Dichte von Gummiteilchen wird mit $1,15 - 1,18$ g/cm³ angegeben (Kole et al., 2017), allerdings weisen verschiedene Autoren darauf hin, dass Reifenabrieb sehr rasch Aggregate mit Fahrbahnabrieb und anderen Partikeln auf der Fahrbahn bildet (Panko et al., 2012; Hartmann et al., 2019). Deshalb wird von Unice et al. (2019) ein Dichtewert von $1,80$ g/cm³ für Modellrechnungen zur Verfrachtung von Reifenabrieb angenommen. Neuere Abschätzungen von Schmitz et al. (2020) zur Sedimentierbarkeit von Reifenabrieb, bei denen eine Dichte von $1,10$ g/cm³ verwendet wird, sind daher in Zweifel zu ziehen.

Bezüglich der Partikelgrößen von Reifenabrieb liegen unterschiedliche Daten vor: Nach Kole et al. (2017) existiert eine Größenklasse im Bereich 1 – 25 μm und eine Klasse ultrafeiner Teilchen im Bereich 30 – 60 nm, wobei letztere vor allem aus den Füllstoffen Rußteilchen und Mineralöl besteht. Auch Dühring et al. (2004) und Lee et al. (2013) geben als Größenklasse 2,5 – 10 μm bzw. 0,5 – 8 μm an, während Kreider et al. (2010) einen Größenbereich von 5 – 120 μm mit einem Medianwert von $d_{50} = 75 \mu\text{m}$ nennen. Ntziachristos und Boulter (2016) geben d_{50} -Werte von 65 μm für PKWs und 80 μm für LKWs an. Daran orientieren sich auch die Modellrechnungen von Unice et al. (2019), bei denen als Größenbereich 0,5 – 200 μm und als Mittelwert 105 μm angenommen werden.

Verschiedene Arbeiten haben sich mit dem Verbleib des Reifenabriebs befasst. Nach Wagner et al. (2018) soll der Reifenabrieb auf deutschen Autobahnen bei ca. 48.000 t/a liegen und in die Kompartimente Straßenbankette, Oberflächengewässer (direkter Abfluss), Behandlungssystem für Straßenabläufe und Luft (Verfrachtung als Staub) eingetragen werden. Die Belastung der Oberflächengewässer wird mit 3.200 – 10.800 t/a abgeschätzt. In Siedlungen mit einer Mischkanalisation sollte Reifenabrieb auch in der Kläranlage zu finden sein. Dies konnten Enfrin et al. (2019) jedoch nicht bestätigen.

Wik und Dave (2009) erstellten einen Überblick über Konzentrationen von Reifenabrieb in Straßenablaufwasser, die anhand verschiedener Markierungssubstanzen ermittelt worden waren. Die Daten variieren stark und liegen im Bereich 12 – 179 mg/l. Allerdings sind die in dieser Arbeit verwendeten Bestimmungsverfahren teilweise als nicht repräsentativ anzusehen. Reifenpartikel sind aber auch in der Straßenbankette mit Mengen von 0,1 – 10 g/kg mit einem Mittelwert von 1,9 g/kg Trockenmasse gefunden worden (Panko et al., 2012). Sie konnten in bis zu 30 m Abstand zur Straße nachgewiesen werden, was für einen Transport nicht nur mit dem Straßenablaufwasser, sondern auch über den Luftweg spricht (Wik und Dave, 2009).

Für den innerörtlichen Bereich, in dem ca. 26% der Fahrleistung auf deutschen Straßen stattfinden und auf den ca. 30% des Reifenabriebs entfallen (Wagner et al., 2018), ist als weitere Senke für Reifenabrieb die Straßenreinigung zu berücksichtigen. Deren Beitrag ist allerdings schwierig zu quantifizieren, da die eingesetzten Maschinen und die Reinigungsfrequenz eine wichtige Rolle spielen. Unice et al. (2019) gehen hier von einem maximalen Anteil von 14% aus, der mit dem Straßenkehrer entfernt wird.

Neben dem Reifen- führt auch der Bremsabrieb zur Akkumulation von Partikeln auf der Straßenoberfläche. Nach Hillenbrand et al. (2005) liegt die Menge an Bremsabrieb in Deutschland bei 12.350 t/a. Die Partikel haben jedoch überwiegend eine anorganische Zusammensetzung (Kole et al., 2017) und sind von der Größe mit $d < 10 \mu\text{m}$ eher dem Feinstaub zuzurechnen (Grigoratos und Martini, 2015; Gulia et al., 2019), so dass ein nennenswerter Anteil über den Luftweg verfrachtet werden dürfte. Als Leitparameter für Bremsabrieb ist Antimon vorgeschlagen worden (Dühring et al., 2004), allerdings fehlen bislang noch systematische Untersuchungen zum Verbleib dieser Feststoffe.

Auch der Abrieb von der Fahrbahnoberfläche trägt zur Feststofffracht im Straßenablauf bei. Hierbei spielt die Art des Materials und die Beanspruchung, beispielsweise durch Brems- und Beschleunigungsvorgänge oder Kurvenfahrten, eine wesentliche Rolle. Ein Leitparameter ist bislang nicht identifiziert worden (Dühring et al., 2004). Bertling et al. (2018) geben den Anteil an Bitumenabrieb in Deutschland mit 18.800 t/a an. Nach

Ntziachristos und Boulter (2016) besteht der Abrieb von Asphaltstraßen zu 5 – 10% aus Bitumen und zu 90 – 95% aus Gestein, d.h. die Gesamtmenge an Fahrbahnabrieb ist demnach erheblich größer. Zusammen mit anderen Partikeln aus der atmosphärischen Deposition, deren Hintergrundwerte in der Größenordnung $67 - 81 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ liegen (UMEG, 2004), stellen sie auch mengenmäßig einen geeigneten Partner für die bereits erwähnte Heteroagglomeration von Reifenabrieb dar.

Mehrere Arbeiten haben sich mit der Frage befasst, wie hoch die spezifischen Abriebsmengen pro Fahrzeugkilometer (Fkm) sind. Dühring et al. (2004) nennen die folgenden Wertebereiche: Reifenabrieb $28 - 421 \text{ mg}/\text{Fkm}$, Bremsabrieb $0,6 - 27,5 \text{ mg}/\text{Fkm}$ und Fahrbahnabrieb $6 - 76 \text{ mg}/\text{Fkm}$. Die Schwankungen werden vor allem auf unterschiedliche Fahrzeugklassen und Fahrweisen sowie die Straßenbeschaffenheit zurückgeführt. Andere Untersuchungen kommen bei Reifenabrieb auf $69 - 107 \text{ mg}/\text{Fkm}$ für PKWs und $371 \text{ mg}/\text{Fkm}$ für LKWs, bei Bremsabrieb auf $6 - 9 \text{ mg}/\text{Fkm}$ für PKWs und $32 \text{ mg}/\text{Fkm}$ für LKWs und bei Fahrbahnabrieb auf $4 - 150 \text{ mg}/\text{Fkm}$ für PKWs und bis zu $783 \text{ mg}/\text{Fkm}$ für LKWs (Nielsen et al., 2003; Luhane et al., 2004; Ntziachristos und Boulter, 2016). In einer neueren Arbeit beziffern Gehrke und Bertling (2020) den spezifischen Reifenabrieb auf $53 - 200 \text{ mg}/\text{Fkm}$ für PKWs und $1500 \text{ mg}/\text{Fkm}$ für schwere LKWs. Diese Daten sind in der Vergangenheit für Abschätzungen der Luftbelastung verwendet worden, sollten aber auch für die Betrachtung der Emissionen durch das Straßenablaufwasser herangezogen werden können.

2.2.2 Analytik

Vor der analytischen Bestimmung von Mikroplastik müssen die Schritte Probenahme und Probenaufbereitung mit großer Sorgfalt durchgeführt werden, damit es nicht zu einer Kontamination der Proben und somit Verfälschung der Ergebnisse kommt (Li et al., 2018). So sollten als Materialien, mit denen die Proben in Kontakt kommen, nur Edelstahl, Glas und Silikonschläuche verwendet werden (Braun et al., 2018).

Für die Probenahme aus wässrigen Medien sind u.a. Kerzenfilter (Lenz und Labrenz, 2018) bzw. Feinsiebe (Simon et al., 2019) aus Edelmetallgeweben mit Maschenweiten von $10 \mu\text{m}$ entwickelt worden. Durch die Verwendung von Siebsätzen mit Trenngrenzen von $500 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ ist auch eine Fraktionierung der zu analysierenden Teilchen möglich (Bannick et al., 2019).

Je nach angewendetem Analysenverfahren müssen natürliche organische Stoffe und ggf. Bestandteile der anorganischen Matrix aus den Proben entfernt werden. Hierbei ist es erforderlich, alle relevanten Parameter (Sorte der Chemikalien oder Enzyme, Konzentration bzw. Enzymaktivität, Einwirkungszeit, Temperatur, pH-Wert) umfassend zu dokumentieren (Braun et al., 2018).

Zur Bestimmung der Art, Anzahl und Größe von Mikroplastikteilchen kann auf spektroskopische Methoden zurückgegriffen werden. Hier kommen insbesondere die Raman-Spektroskopie (Kerpen, 2017; Araujo et al., 2018) und die FTIR-Spektroskopie (Fischer et al., 2019) zum Einsatz, die allerdings den Nachteil sehr langer Messzeiten und einer unteren Erfassungsgrenze von derzeit $10 - 20 \mu\text{m}$ haben. Schneller und von der Probenvorbereitung einfacher sind thermoanalytische Methoden wie die Pyrolyse-

GC-MS (Puype und Samsonek 2015) oder die Thermo-Extraktion-Desorption-GC-MS (Eisentraut et al., 2018; Duemichen et al., 2018). In beiden Fällen werden die Proben unter inerten Bedingungen pyrolysiert und danach spezifische Zersetzungsprodukte der einzelner Polymere detektiert. Es können so Aussagen zur Art und Gesamtmasse der Mikroplastikteilchen (untere Erfassungsgrenze bei ca. 0,5 µg) getroffen werden; eine Anzahl- oder Größenzuordnung ist dagegen nur bei vorhergehender Fraktionierung möglich.

In Bezug auf Reifenabrieb liegen bisher kaum Erfahrungen mit den o.a. analytischen Methoden vor. In einer dänischen Studie wurde die FTIR-Spektroskopie im ATR-Modus (Attenuated-Total-Reflection; abgeschwächte Totalreflexion) zumindest bei künstlich erzeugten Gummiteilchen erfolgreich eingesetzt (Vollertsen und Hansen, 2017). Neue Veröffentlichungen belegen, dass die FTIR-Methode im Reflexions-Modus für die Erfassung von Reifenabrieb ungeeignet ist, weil die Rußteilchen im Gummi das IR-Licht offensichtlich weitgehend absorbieren (Borg Olesen et al., 2019). Eisentraut et al. (2018) konnten zeigen, dass Reifenabrieb mit der Thermo-Extraktion-Desorption-GC-MS bis zu einer unteren Erfassungsgrenze von 0,23 µg als Gesamtmasse bestimmt werden kann. Der Ansatz, Reifenabrieb anhand der Leitsubstanzen Zink oder Schwefel zu erfassen, war bislang nicht erfolgreich; möglicherweise, weil die Selektivität in den vorliegenden Matrices nicht ausreichend ist.

3 Beschreibung des Standortes

Die Probenahme des von der Verkehrsfläche abfließenden Niederschlagswassers erfolgte an einem Straßeneinlauf an der B64, Ortsausfahrt Höxter Richtung Godelheim in Höhe des Kreuzungsbereiches Godelheimer Straße/Stummrige Straße. Die Koordinaten des Straßeneinlaufes im Bezugssystem ETRS89 lauten: Rechtswert = 32U 526131; Hochwert = 5735536. Der Standort wurde im Rahmen der beiden Projektphasen des F+E-Vorhabens „Verbesserung der Feststoffabscheidung in dezentralen Systemen zur Behandlung des von Verkehrsflächen abfließenden Niederschlagswassers“ (Förderkennzeichen N-01/12-Hx) eingerichtet und wies somit bereits einen Großteil der notwendigen Infrastruktur für die Durchflussmessung und die Probenahme auf. Für die Erfassung der aktuellen Verkehrsbelastung in beiden Fahrtrichtungen wurden zusätzlich zwei Verkehrszählgeräte (Traffic-Counter) installiert.

In Abbildung 1 ist ein Photo des Kreuzungsbereiches in Blickrichtung stadteinwärts mit Kennzeichnung des Schaltschrankes und des Straßeneinlaufes dargestellt. Der gesamte Bereich weist beidseitig Bewuchs mit Büschen und kleineren Bäumen auf, der zu einem entsprechenden Eintrag natürlicher organischer Substanz führt. Die an den Straßeneinlauf angeschlossene Fläche beginnt in Blickrichtung hinter der rechts im Ampelbereich zu erkennenden Verkehrsinsel.

Abbildung 2 zeigt ein Satellitenbild des Straßenbereiches, wobei die eingezeichneten Pfeile die Abflussrichtungen des Niederschlagswassers kennzeichnen, die auf der Grundlage einer hochpräzisen GPS-Vermessung ermittelt wurden. Die Straßeneinläufe sind als blaue Kästchen eingetragen. Der als Anlagenstandort gewählte Straßeneinlauf befindet sich etwas unterhalb der Bildmitte. Für seinen Einzugsbereich, der im Bild rot dargestellt ist, wurde eine Fläche von $A_{red} = 420 \text{ m}^2$ ermittelt, die auf der Basis der gemessenen Höhendaten der Neigungsgruppe 3 gemäß DWA-Arbeitsblatt A 118 zuzuordnen ist.



Abbildung 1: Photo des Anlagenstandortes; Blickrichtung stadteinwärts

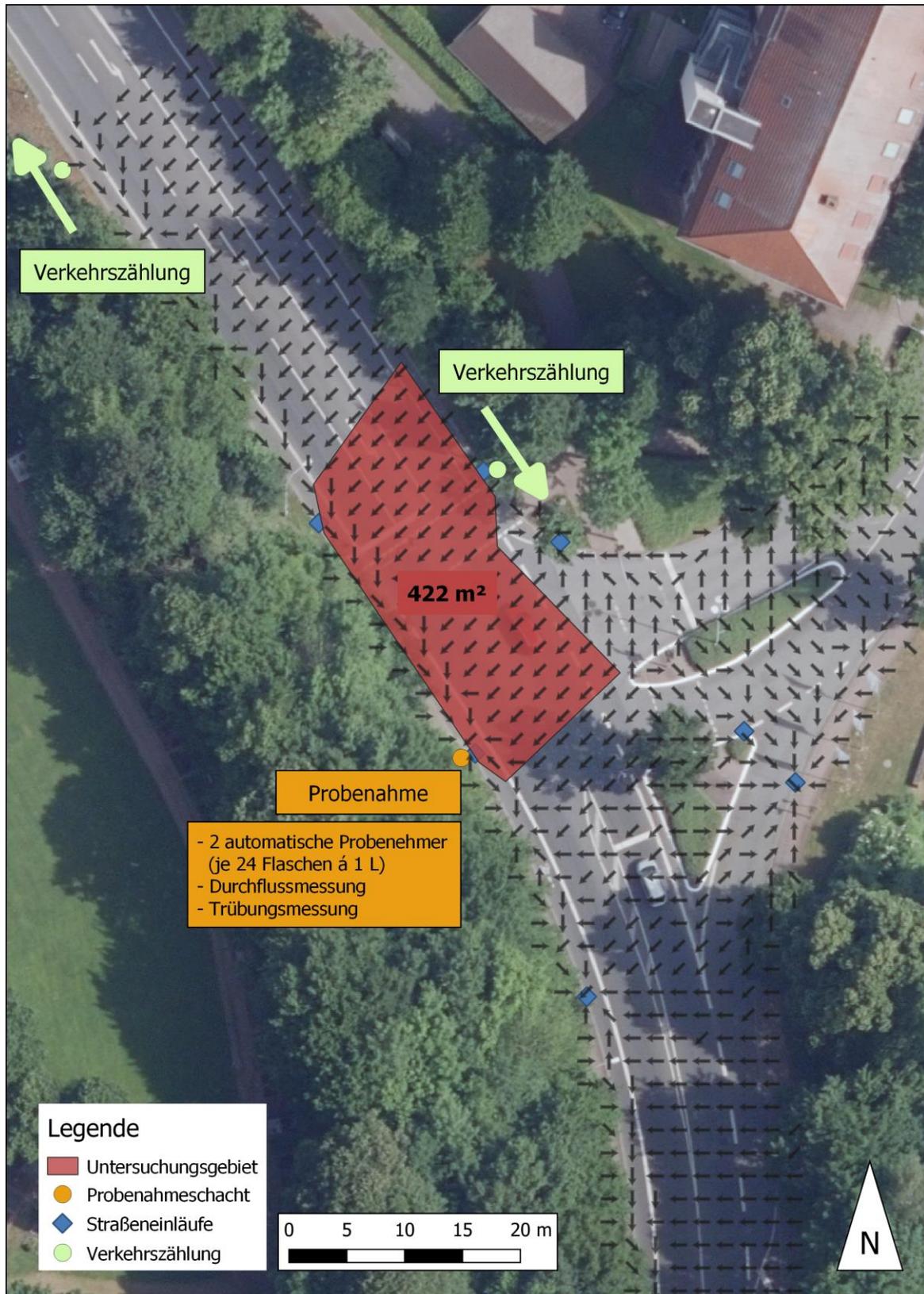


Abbildung 2: Standort für die Felduntersuchungen an der B 64 mit Kennzeichnung der abflusswirksamen Fläche

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Verkehrszählungen für das Jahr 2010 aufgeführt, die von Straßen NRW zur Verfügung gestellt worden waren. Demnach beträgt der durchschnittliche tägliche Verkehr (DTV) rund 12.100 Kraftfahrzeuge, und die Fläche ist gemäß DWA – A 102 der Belastungskategorie II „mäßig belastet“, Gruppe V2b „Verkehrsflächen außerhalb von Misch-, Gewerbe- und Industriegebieten mit mittlerem Verkehrsaufkommen“ zuzuordnen. Bedingt durch Verzögerungs- und Beschleunigungsvorgänge aufgrund des Ampelbetriebes ist in diesem Bereich mit erhöhtem Abrieb von Reifen und Bremsbelägen zu rechnen. Straßenreinigungen mittels Kehrmaschinen finden in der Regel morgens an Montagen und Donnerstagen statt.

Tabelle 1: Verkehrszählungsdaten für 2010 (Straßen NRW)

Straße	Fahrzweckgruppe	KFZ 2010 (KFZ/d)	Personen- verkehr	Güter- verkehr (KFZ/d)	Schwer- verkehr	(KFZ/d)						
						Rad	Krad	PKW	LfW	Bus	LoA	Lzg
B64	Mo-So	12.102	10.874	1.228	1.072	15	268	10.524	238	82	267	723
	Werktags	12.806	11.380	1.426	1.252	12	242	11.042	270	96	320	836
	Urlaubszeit	12.807	11.303	1.504	1.334	6	190	11.041	242	72	303	959
	Sonn- / Feiertage	8.592	8.449	143	72	38	463	7.943	114	43	25	4

4 Methodik

4.1 Datenerfassung und -verarbeitung

4.1.1 Instrumente, Geräte

4.1.1.1 Niederschlagsmessung

Die im Rahmen des F+E-Vorhabens verwendeten Niederschlagsdaten stammen von einem Regenmesser (Stationsnummer 422220042), der vom LANUV auf dem Gelände der Hochschule in Höxter betrieben wird. Die Entfernung zum Beprobungsstandort beträgt rund 835 Meter in südwestlicher Richtung. Die Aufzeichnung der Niederschlagshöhen erfolgt in Form von 1-Minuten-Summenwerten.

4.1.1.2 Durchflussmessung

Die Durchflussmessung erfolgte über eine Höhen-Abflussbeziehung (H/Q – Beziehung) mit dem System UFO-Ex (Ultrasonic Flow Observer, Typ /S) der Firma W.A.S. Wasser Abwasser Systemtechnik GmbH. Das Gerät verfügt über einen Druckmesskopf für die Wasserstandmessung sowie einen weiteren Messkopf zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit nach dem Ultraschallprinzip, der hier aber nicht zum Einsatz kam. Die Messrate des Q-Loggers wurde auf 1 Messwert / 10 s eingestellt. Der Signalausgang wurde für die mengenproportionale Steuerung der Probenehmer verwendet.

Für die praktische Umsetzung der Messung mittels H/Q – Beziehung wurde ein kleines dezentrales System (Volumen ca. 33 Liter) verwendet, welches als dauerhaft eingestauter Schlammfang zur Behandlung des von Verkehrsflächen abfließenden Niederschlagswassers konzipiert ist (Abbildung 3).

Vor dem Feldeinsatz wurde das System zur Anpassung der H/Q – Beziehung durch das Einbringen zusätzlicher Bohrungen modifiziert. Anschließend wurde die Beziehung zwischen dem Wasserstand und dem Volumenstrom ermittelt und dafür eine programmierbare H/Q – Beziehung aufgestellt, die in Abbildung 4 aufgetragen ist. Man erkennt einen gleichmäßig ansteigenden Verlauf des Abflusses bis zu einem Volumenstrom von 3 l/s. Ab diesem Wert wird der Bypass aktiviert, und der Wasserstand nimmt erheblich langsamer zu.

Um auch Starkregenereignisse mit resultierenden Volumenströmen außerhalb des dargestellten Kalibrierungsbereiches automatisiert auswerten zu können, wurde der weitere Kurvenverlauf extrapoliert (gestrichelt gezeichnet). Die hierfür ermittelten Werte sind deshalb mit etwas höheren Ungenauigkeiten behaftet.

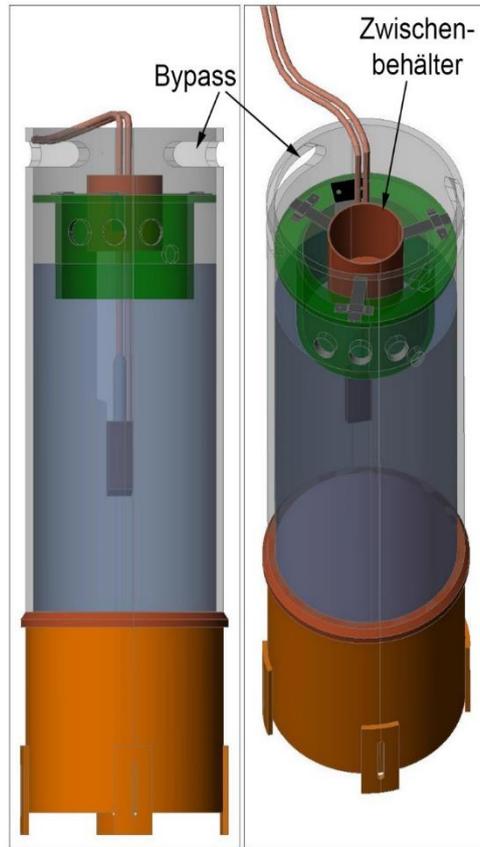


Abbildung 3: Links: Modifiziertes dezentrales System während der Kalibrierung im Wasserbaulabor; Rechts: Schematische Darstellung des Systems mit Zwischenbehälter zur Beprobung des Zulaufes sowie installiertem Messkopf zur Ermittlung der Volumenströme

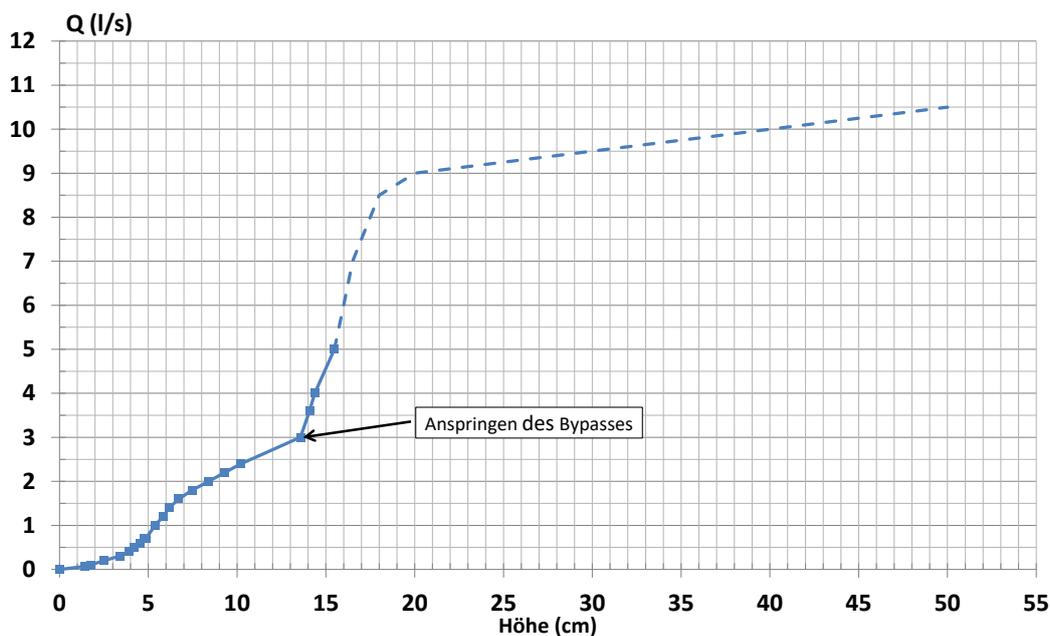


Abbildung 4: Höhen-Abflussbeziehung des Systems W.A.S. Logger UFO-Ex zur Ermittlung des Durchflusses; der gestrichelt dargestellte Verlauf wurde extrapoliert

4.1.1.3 Probenahme

Für die Probenahme kamen zwei automatische, programmierbare Probenehmer vom Typ MAX TP 5 zum Einsatz, von denen jeder mit 24 Probeflaschen à 1 l ausgerüstet ist. Die Steuerung erfolgte mengenproportional über den Q-Logger, welcher nach einer Durchflussmenge von jeweils 20 Litern einen Impuls auslöste, der als kleinster Teiler innerhalb der Programmierung der Probenehmer weiterverarbeitet wurde. So konnte flexibel eine Anpassung an das real zu beprobende Abflussvolumen (Inkrementvolumen) erzielt werden (z.B. 5 Impulse pro Probe = 100 Liter beprobtes Volumen). Die höchste erzielbare zeitliche Auflösung bei der Probenahme betrug 1 Probe pro Minute. Detaillierte Angaben zu der Probenahmestrategie und den verwendeten Programmierungen sind in Abschnitt 4.3 aufgeführt. In Abbildung 5 ist die Installation der Komponenten im Schaltschrank dargestellt.



Abbildung 5: Blick in den Schaltschrank mit den beiden Probenehmern und dem Q-Logger (Mitte)

Die Entnahme der Wasserproben erfolgte über Schläuche durch Ansaugen aus einem kleinen Zwischenbehälter mit einem Volumen von ca. 1,2 Litern, der oberhalb des Systems für die Durchflussmessung installiert wurde (vgl. Abbildung 3). Eine regelmäßige Sichtprüfung im Betrieb ergab, dass keine Sedimentation von Feststoffen in diesem Zwischenbehälter erkennbar war.

4.1.1.4 Online-Trübungsmessung

Im Zeitraum 08/2019 – 03/2020 erfolgte der Einsatz einer Online-Trübungsmessung während der Niederschlagsereignisse, um eine höhere Auflösung (1 Messwert / 10 s) zu erzielen. Die gewonnenen Daten wurden später mit den im Labor bestimmten Messwerten aus den einzelnen Probenflaschen verglichen. Der Einbau der Sonde erfolgte in den Zwischenbehälter, der für die Beprobung verwendet wurde.

Die Ausrüstung zur Messung und Speicherung der Daten bestand aus den folgenden Komponenten:

- Feststoffgehaltssensor Endress + Hauser TurbiMax W CUS 41
- Messumformer Endress + Hauser Liquisys M CUM223/253, eingestellter Messbereich 0 – 5.000 FNU
- Elektronischer Schreiber (Logger) Endress + Hauser Ecograph T RSG30, Messrate 1 Messwert / 10 s

4.1.1.5 Verkehrsmessung

Das Verkehrsaufkommen am Beprobungsstandort wurde in beiden Fahrtrichtungen kontinuierlich mit zwei radartechnischen Verkehrszählgeräten vom Typ wavetec Traffic Counter (WTC) der Firma wavetec Solutions GmbH in der Version 2 (low power Variante) erfasst. Neben der Bestimmung der durchschnittlichen täglichen Verkehrsstärke sollte eine Basis zur Ermittlung eventueller Korrelationen zwischen dem Verkehrsaufkommen und den Konzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen im abfließenden Niederschlagswasser geschaffen werden.

Da die Messwerte für die Gegenfahrbahn nur dann genau sind, wenn auf der anliegenden Fahrbahnseite kein Fahrzeug passiert, mussten für eine hinreichend genaue Erfassung beider Fahrbahnen zwei Geräte eingesetzt werden.

Die Installation erfolgte in beiden Fahrtrichtungen (stadtauswärts und stadteinwärts) am Fahrbahnrand in ca. 3 m Höhe (Abbildung 6). Bei der Montage wurde die Ausrichtung der Horizontal- und Vertikalwinkel der Geräte anhand der herstellerseitig gelieferten Tabellenwerke und mittels Laserdistanzmesser vorgenommen. Anschließend erfolgte vor Ort eine Überprüfung der Längswerte anhand bekannter Fahrzeugklassen.



Abbildung 6: Verkehrszählgeräte (Traffic-Counter) in Messrichtung stadtauswärts (links) und stadteinwärts (rechts)

Die Traffic-Counter zeichnen für jedes einzelne erfasste Kraftfahrzeug folgende Parameter auf:

- Zeitpunkt (sekundengenau)
- Geschwindigkeit
- Länge
- Richtung (ankommend, abgehend = Gegenfahrbahn)

Für die automatisierte Auswertung der aufgezeichneten Messdaten wurden die in Tabelle 2 dargestellten Fahrzeugklassen mit ihren jeweiligen Längenbereichen verwendet. Die Festlegung erfolgte analog der Auswertungssoftware „wavetec User Assistant 3“ der Herstellerfirma.

Bedingt durch das Messprinzip mittels Radareinsatz kann bei den Fahrzeugen keine weitergehende verfeinerte Klassifizierung erzielt werden, wie dies z.B. bei Einsatz von Zählpersonal oder Kameras der Fall ist. Eine Unterscheidung in Individual- und öffentlichen Verkehr ist somit nur näherungsweise über die Fahrzeugklassen möglich.

Tabelle 2: Fahrzeugklassen und zugeordnete Längenbereiche

Fahrzeugklasse	Längenbereich
	(m)
Zweirad	$0 < L < 2,5$
PKW	$2,5 \leq L < 6,9$
Transporter / PKW mit Anhänger / kleine LKW	$6,9 \leq L < 13,3$
Große LKW / Sattelschlepper	$L \geq 13,3$

4.1.1.6 Meteorologische Daten

Die folgenden Daten zur Beschreibung der meteorologischen Situation wurden von der auf dem Gelände der Technischen Hochschule Ostwestfalen-Lippe in Höxter betriebenen Wetterstation in Form von 10 Minutenmittelwerten zur Verfügung gestellt:

- Windrichtung und –geschwindigkeit in 10 m Höhe (Ultraschallanemometer der Firma METEK)
- Lufttemperatur in 2 m und 10 m Höhe (Messfühler auf Basis Pt 100)

4.1.2 Niederschlags-/Abflusssimulation

Wie bereits in dem vorangegangenen F+E-Vorhaben wurde parallel zu den realen Durchflussmessungen auch eine Niederschlags-/Abflusssimulation mittels KOSIM durchgeführt, um einerseits bei eventuell auftretenden Ausfällen des Q-Loggers die Datenlücken füllen zu können und andererseits nachträglich (Basislinien-)Korrekturen an den aufgezeichneten Abflussmessungen zu ermöglichen, welche beispielsweise infolge von übermäßigem Laubeintrag in den für die H/Q-Beziehung verwendeten Nassschlammfang gelegentlich notwendig waren. Der Aufbau des KOSIM-Modells ist in Anhang 1 beschrieben.

4.1.3 Datenspeicherung und –verarbeitung

Für die Speicherung und Auswertung der erfassten Rohdaten wurden mehrere Datenbanken erstellt, die über eine sogenannte Steuerdatenbank adressiert werden. Eine stark vereinfachte schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 7 dargestellt. Zur Steigerung der Effizienz und Verarbeitungsgeschwindigkeit bei der Ausführung der Datenabfragen und -auswertungen wurden die je nach Messeinrichtung sehr umfangreichen Rohdatenbestände in geeigneter Weise ohne Auflösungsverlust verdichtet. Eine Ausnahme bilden hierbei die Verkehrsdaten, bei denen die Einzelaufzeichnungen in Form von 15-Minuten-Summenwerten aggregiert für die festgelegten vier Längenklassen der Kraftfahrzeuge abgespeichert wurden.

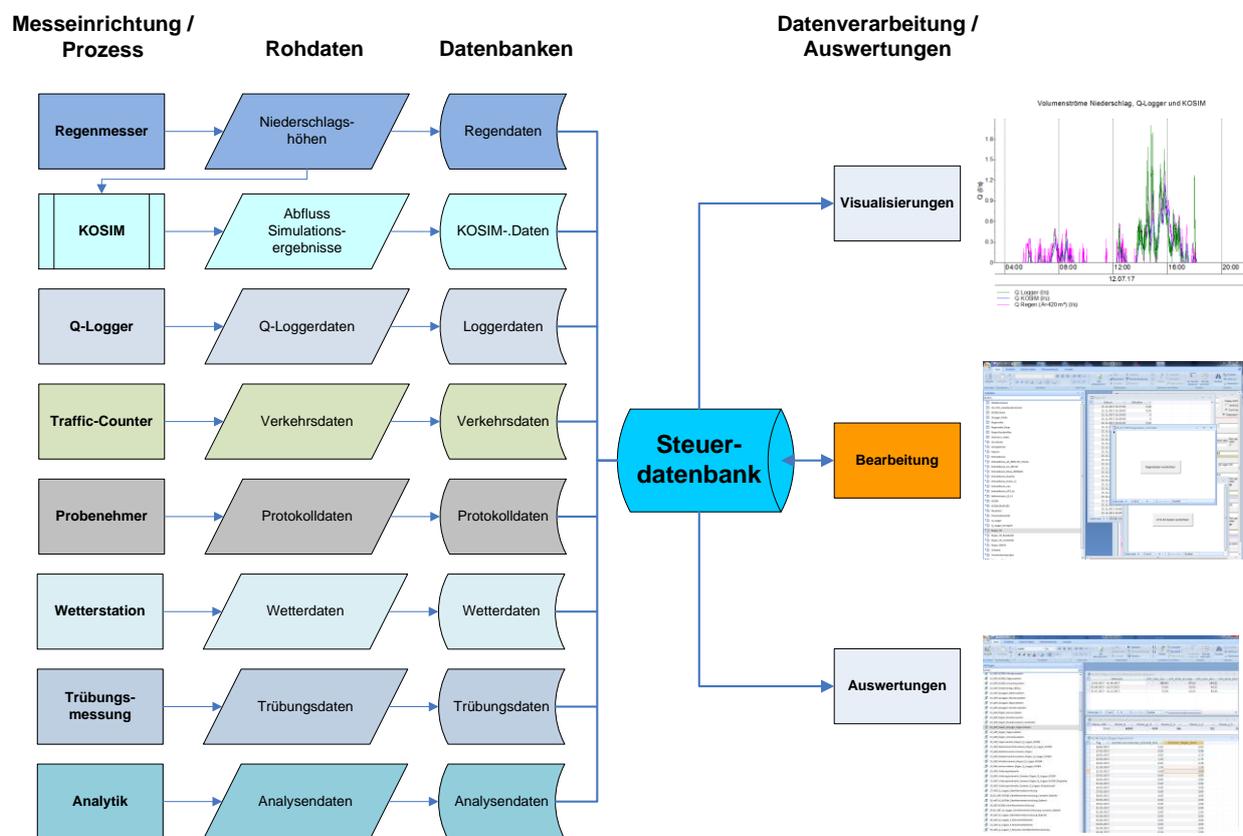


Abbildung 7: Vereinfachte schematische Darstellung des Datenmanagements

4.2 Analytik

4.2.1 Allgemeines

Alle analytischen Bestimmungen, mit Ausnahme der Mikroplastik-Untersuchungen, sind an der Technischen Hochschule Ostwestfalen-Lippe durchgeführt worden. In Tabelle 3 sind die Parameter mit den jeweils angewandten Methoden aufgelistet. In allen Proben wurden die Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung, AFS63 und AFS_{grob} bestimmt. Für ausgewählte Probenserien erfolgten darüber hinaus Untersuchungen auf die weiteren aufgeführten Parameter.

Tabelle 3: Untersuchungsparameter und Analysenmethoden für die Wasserproben

Parameter	Analysenmethode	Einheit	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	DIN 38404 C 5	-	-
Elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888	µS/cm	-
Trübung	DIN EN 27027	FNU	0,08
Abfiltrierbare Stoffe (AFS63, AFS _{grob})	DIN EN 872 (H33)	mg/l	2 mg/l
Glühverlust	DIN 38409 – H 2 – 3	mg/l bzw. %	-
TOC	DIN EN ISO 1484	mg/l	0,5 mg/l
Partikelgrößenverteilung (Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse)	ISO 13320-1	Partikelklassen Vol. %	0,02 – 2.000 µm

Für die Messungen an der Hochschule wurden die folgenden Geräte verwendet:

- **pH, Leitfähigkeit**
WTW Multi 340i mit pH-Elektrode SENTIX 41 und Leitfähigkeitszelle TETRACON 325
- **Trübung**
WTW Turb 555IR
- **Abfiltrierbare Stoffe**
 - Sieb nach DIN 4888 mit Maschenweite 63 µm zur Abtrennung der Fraktion AFS_{grob}
 - Glasfaserfilter VWR, Sorte 693, Durchmesser 90 mm, Stärke 0,26 mm, Partikelretention 1,2 µm
 - SARTORIUS Analysenwaage; Genauigkeit 0,1 mg
- **TOC**
Dimatec DIMATOC 2000
- **Partikelgrößenverteilung**
Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse; Malvern Mastersizer 2000 mit Dispersionsmodul 2000 G

4.2.2 Durchführung der AFS-Bestimmung

Die Aufbereitung der Proben für die Bestimmung des Parameters AFS₆₃ erfolgte durch Aufgabe auf ein 63 µm-Edelstahlsieb mit einem Innendurchmesser von $d_i = 55$ mm, welches bei dem Filtrationsvorgang als Aufsatz auf die Nutsche gelegt wurde (Abbildung 8). Der Siebdurchgang entspricht somit der Fraktion AFS₆₃. Der Siebrückstand wurde sorgfältig mit VE-Wasser nachgewaschen, um anhaftende feine Partikel auf den Filter zu überführen. Eventuell vorhandene sehr grobe Bestandteile, wie Grashalme, Blätter oder Fruchtkörper, wurden mittels Pinzette vom Sieb entnommen und der Vorgang protokolliert. Ein Beispiel für aussortierte Bestandteile ist in Abbildung 9 dargestellt.

Der Siebrückstand wurde anschließend durch Rückspülen ebenfalls auf einen weiteren Filter überführt und stellt die Fraktion AFS_{grob} dar. Die Summe aus beiden Fraktionen ergibt den Parameter AFS_{gesamt}.



Abbildung 8: Abscheidung der Fraktion AFS_{grob} mittels aufgesetztem Sieb



Abbildung 9: Beispiel für aussortierte Bestandteile der Fraktion AFS_{grob}

4.2.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels Laserbeugungsmessung (Laserbeugungsspektrometrie) und deren Auswertung nach der Fraunhofer-Theorie oder der Mie-Theorie. Das Messprinzip beruht auf einer unterschiedlich starken Beugung paralleler Laserstrahlen, abhängig von der Größe der gemessenen Partikel. Die Proben werden hierbei entweder in Luft (Proben in Pulverform) oder in einem passenden flüssigen Medium dispergiert und einer Durchflusszelle, die sich zwischen der Lichtquelle und einem Detektor (bzw. Detektor-Array) befindet, zugeführt. Das für die Messungen verwendete Gerät der Firma Malvern verfügt durch den Einsatz von zwei Lasern (Rot- und Blaulicht) über einen erweiterten Messbereich von 0,02 – 2.000 μm . Das Messergebnis wird als Partikelgrößenverteilung in Volumenprozent für die jeweils festgelegten Größenklassen ausgewiesen. Bei unregelmäßig geformten Teilchen entspricht die ermittelte Partikelgröße dem Äquivalentdurchmesser der beugungsgleichen Kugel. In Abbildung 10 ist ein Photo des Systems mit dem Dispergiermodul dargestellt.

Für besonders genaue Messergebnisse im Bereich der feinen Partikel mit einem Durchmesser kleiner 50 μm muss der Brechungs- und Absorptionsindex des Probenmaterials bekannt sein bzw. vorab bestimmt werden. Hierauf wurde im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen aufgrund des unverhältnismäßigen Mehraufwandes verzichtet und das Probenmaterial aus der Stoffdatenbank der Steuerungs- und Auswertungssoftware ausgewählt. Vergleichend wurde eine Probe mit den Vorgaben zum Material „Rubber powdered“ und anschließend „Cement“ gemessen. Die Ergebnisse wichen nur minimal voneinander ab. Aufgrund des vorwiegend anorganischen Anteils in den zu untersuchenden Proben wurde bei allen Analysen der Brechnungsindex für das Probenmaterial „Cement“ gewählt.

Die Messungen wurden mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

- Rührintensität Dispergiermodul 50%
- Pumpenleistung 50%
- Ultraschall 40%
- Probenmaterial Zement; Brechungsindex $R_i = 1,68$
- Dispergiermedium Wasser; Brechungsindex $R_i = 1,33$
- Analysenmodell Universal
- Partikelform Unregelmäßig

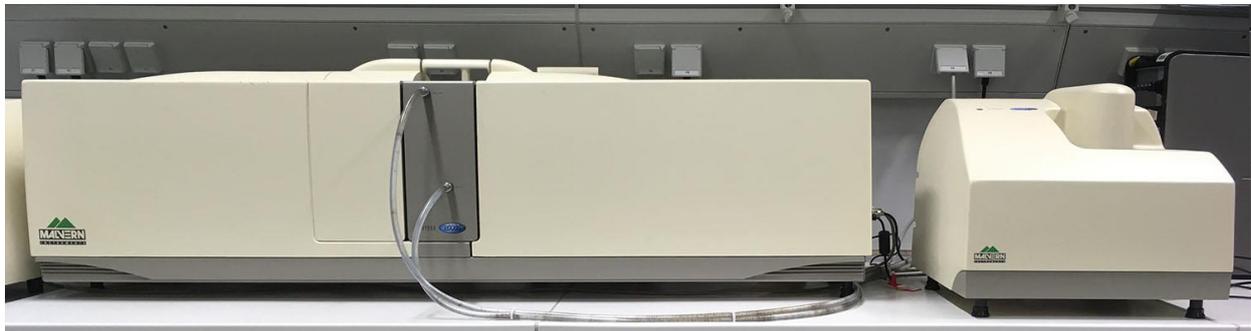


Abbildung 10: Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung; Malvern Mastersizer 2000 (links) mit Dispersionsmodul 2000 G (rechts)

Als Dispergiermedium wurde VE-Wasser verwendet, in das die jeweilige Niederschlagswasserprobe dosiert wurde, bis durch das System eine für die Messung ausreichende Verdunkelung des Laserstrahls angezeigt wurde. Für das Probenhandling hat sich während der Projektlaufzeit folgendes Verfahren bewährt:

- Leichtes Rühren der zu untersuchenden Probe mittels Magnetrührer (ca. 350 U/min) zur Gewährleistung einer ausreichenden Durchmischung bei der Entnahme der Aliquote
- (Mehrfache) Aliquotentnahme während des Rührens mittels Pipette ($V = 10 \text{ ml}$), deren Öffnung durch Abschneiden der Spitze erweitert wurde; bei der Entnahme Bewegung der Pipette durch den gesamten Probenhorizont, um sicherzustellen, dass schwere und leichte Partikel repräsentativ entnommen werden
- Überführung aller entnommenen Aliquote über ein Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm in ein Becherglas; dieses Vorgehen dient dem Schutz des Messsystems, welches durch größere Partikel verblockt werden kann.
- Zugabe der gesamten so vorbereiteten Probe in das Dispergiermodul, ggf. Nachspülen mit VE-Wasser
- Bei Nichterreichen der notwendigen Verdunkelung Wiederholen des oben beschriebenen Vorganges, bis Verdunkelung erreicht wird

Das beschriebene Verfahren war nach einer kurzen Einarbeitungszeit einfach umzusetzen. Nach der Handhabung weniger Proben konnte das benötigte Teilvolumen (Aliquot) bereits vor der Messung abgeschätzt werden. In Abbildung 11 ist der Aufbau für die Probenbearbeitung wiedergegeben, Abbildung 12 zeigt einen Blick auf das verwendete Sieb zur Vorabscheidung grober Teilchen.



Abbildung 11: Probenhandlung bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung;
Links: Pipette mit abgeschnittener Pipettenspitze (nicht zu erkennen);
Mitte: Sieb; Rechts: Magnetrührer mit Probe



Abbildung 12: Verwendetes Sieb (Maschenweite ca. 2 mm) bei der Vorbereitung der Probe für die Messung mittels Laserbeugung

4.2.4 Korndichtebestimmung

Für ausgewählte Proben erfolgte die Bestimmung der Korndichte nach einer Nasssiebung und anschließender Trocknung der Rückstände mittels Pyknometer. Dabei wurden die folgenden Siebschnitte betrachtet:

- $d > 125 \mu\text{m}$
- $63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$
- $25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$
- $d < 25 \mu\text{m}$ (Siebdurchgang)

Analog zum Vorgehen bei der Bestimmung der Fraktion AFS_{grob} wurden große Pflanzenteilchen (Blätter, Grashalme, Fruchtkörper) aus der Siebfraction $d > 125 \mu\text{m}$ aussortiert. Aus dem aufgefangenen Siebdurchgang (Suspension), der die Partikel mit Korndurchmessern von $d < 25 \mu\text{m}$ enthält, wurden nach einer zweitägigen Absetzzeit die Sedimente mittels Glasrohr und Schlauchpumpe abgesaugt, in ein Becherglas überführt und bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank eingengt. In Abbildung 13 ist die Siebmaschine mit dem Auffangbehälter für die Partikelfraktion $d < 25 \mu\text{m}$ dargestellt.



Abbildung 13: Nasssiebung ausgewählter Proben

Die getrockneten Siebrückstände wurden im Mörser zerkleinert und anschließend die Korndichten mittels Pyknometer unter Verwendung von iso-Propanol bestimmt. Aufgrund der relativ geringen Dichte des iso-Propanols von $\rho = 0,78 \text{ g/cm}^3$ konnte so ein Aufschwimmen von Teilchen mit geringen Korndichten verhindert werden, welches zu ungenauen Messergebnissen führen würde, wie dies beispielsweise bei dem Einsatz von Wasser der Fall wäre. Nach der Zugabe einer Teilmenge des iso-Propanols (ca. $\frac{3}{4}$ des Volumens) erfolgte vor der vollständigen Auffüllung des Pyknometers eine Entgasung im Ultraschallbad, um eingeschlossene Luftblasen auszutreiben.

4.2.5 Mikroskopische Untersuchungen

Anhand mikroskopischer Untersuchungen erfolgte eine visuelle Beurteilung der Partikel im Niederschlagswasser im Vergleich zu Referenzproben, die vorab hergestellt worden waren. Für die Mikroskopie wurden zwei Geräte der Firma Leica verwendet:

- Leica DM 5500 B mit Aufsatz zur Bildaufnahme
- Leica DMRB

Als Referenzproben kamen zum Einsatz:

- Sand
Das Originalmaterial war Wesersand aus dem Kieswerk in Höxter-Godelheim und wurde durch Siebung fraktioniert. Als Probenmaterial dienten die beiden Siebschnitte $d < 125 \mu\text{m}$ und $d < 63 \mu\text{m}$.
- Natürliche Organik
Laub, kleine Zweige und andere Partikel natürlichen Ursprungs wurden im Straßenbereich aufgesammelt, im Labor mit einer Schere vorzerkleinert und für 30 Minuten in einer Kugelmühle (Retsch S1) gemahlen. Anschließend wurde ein Teil der Probe mit Wasserstoffperoxid nach dem in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Verfahren oxidiert.
- Sediment aus einem Abscheider
Eine Sedimentprobe aus einem dezentralen Behandlungssystem für den Niederschlagsabfluss von Verkehrsflächen wurde durch Nasssiebung in einzelne Fraktionen unterteilt, die anschließend bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet wurden. Als Referenz diente der Siebschnitt mit einem Korndurchmesser von $500 \mu\text{m} < d < 1.000 \mu\text{m}$.
- Reifenabrieb
Das Material wurde mit einer Feile aus der Lauffläche eines handelsüblichen PKW-Reifens gewonnen.
- Asphalt
Die Asphaltreferenz wurde mittels Hammer und Meißel aus dem Seitenraum der von Bodelschwingh-Straße in Höxter entnommen, gewaschen und durch Hammerschlag zerkleinert.

Die Proben wurden in der Regel ohne Aufbringen eines Deckgläschens trocken mikroskopiert. In einigen Fällen erfolgte die Zugabe eines Tropfens VE-Wasser und Aufbringung eines Deckgläschens.

Für die Durchführung der Mikroskopie wurde überwiegend das Dunkelfeld verwendet, da hierdurch eine differenzierte Farbdarstellung erzielt werden kann. Bei Partikeln, deren Bild natürliche Organik vermuten ließ, wurde auf eine Hellfeld-Darstellung umgeschaltet, die Zellstrukturen besser sichtbar macht. Die Untersuchungen wurden in 40-, 50- und 100facher Vergrößerung durchgeführt.

4.2.6 Mikroplastik, Reifenabrieb

Die im Rahmen des F+E-Vorhabens durchgeführten Untersuchungen auf Mikroplastik erfolgten in ausgewählten Proben bzw. Probenserien unter Anwendung der Raman-Spektroskopie, der Thermo-Extraktion-Desorption-GC-MS und der Pyrolyse-GC-MS. Abhängig vom gewählten Verfahren sind unterschiedliche Schritte in der Probenvorbereitung notwendig, die nachfolgend beschrieben werden.

Um den Eintrag von Kunststoffen aus den Sammelflaschen der Probennehmer zu vermeiden, wurden jeweils die ersten fünf (Kunststoff-)Flaschen in beiden Geräten gegen Glasflaschen ausgetauscht und die Untersuchungen mit deren Inhalten durchgeführt.

4.2.6.1 Probenaufbereitung für die Raman-Spektroskopie

Die Untersuchung auf (anthropogene) Kunststoffpartikel in ausgewählten Proben erfolgte durch das Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (IUVT) an der Hochschule RheinMain in Rüsselsheim mittels Raman-Spektroskopie. Vor der eigentlichen Analyse bzw. Messung ist eine relativ aufwändige Probenaufbereitung erforderlich, um eine Aufkonzentrierung der Partikel zu erzielen und Substanzen, welche die Messung stören, im Vorfeld weitestgehend zu entfernen.

Für die Anwendung des Verfahrens auf den Niederschlagsabfluss von Verkehrsflächen gibt es hierzu bislang keine verbindliche Arbeitsanweisung, so dass auf das beim IUVT angewandte Verfahren zur Vorbereitung von Proben aus dem Ablauf von Kläranlagen zurückgegriffen und dieses an die neuen Randbedingungen angepasst wurde. Die grundlegenden Arbeitsschritte und die dabei einzusetzenden Materialien wurden im Rahmen eines Arbeitstreffens im Oktober 2018 in Rüsselsheim erörtert. Der Ablauf des Verfahrens zur Aufbereitung von Proben aus dem Ablauf von Kläranlagen ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Aufbauend darauf erfolgte im Rahmen des F+E-Vorhabens die Erarbeitung von angepassten Verfahren zur Probenvorbereitung, welches unter Abschnitt 5.1 beschrieben ist.

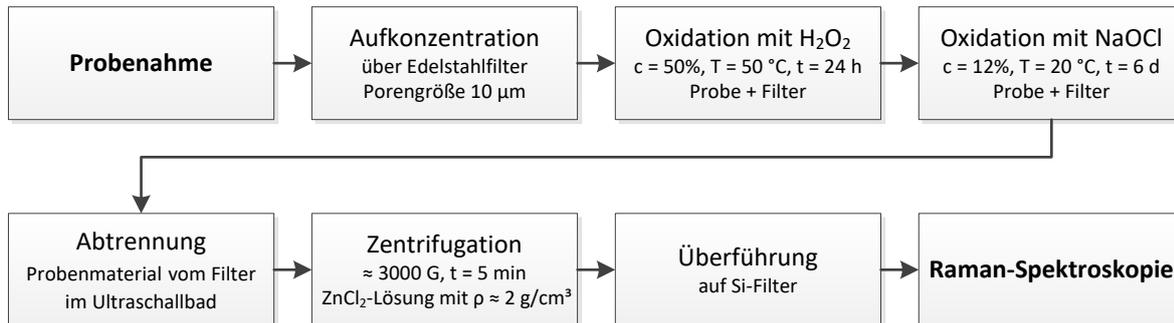


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Aufbereitung von Proben aus dem Ablauf von Kläranlagen für die Raman-Spektroskopie nach IUVT

Für den Probenversand wurden eigens dafür beschaffte Behältnisse aus PFA (Perfluoralkoxy-Polymer) verwendet, da dieser Kunststoff üblicherweise nicht in alltäglichen Gebrauchsgegenständen eingesetzt wird und eine ubiquitäre Verbreitung damit unwahrscheinlich ist.

4.2.6.2 Probenaufbereitung für die Thermo-Extraktion-Desorption (TED)-GC-MS und die Pyrolyse-GC-MS

Die Analytik auf Reifenabrieb mittels Thermo-Extraktion-Desorption (TED)-GC-MS erfolgte durch Herrn Paul Eisentraut an der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin im Arbeitskreis von Frau Dr. Ulrike Braun.

Untersuchungen durch Anwendung der Thermodesorptions-Pyrolyse nach physikalisch-chemischer und enzymatischer Aufreinigung wurden durch die Wessling Laboratorien GmbH durchgeführt.

Da das Verfahren der TED-GC-MS in Bezug auf die Hintergrundmatrix einer Probe weniger empfindlich ist als die Raman-Spektroskopie, kann eine Bestimmung entweder aus der unbehandelten Probe oder aus dem Trockenrückstand erfolgen.

Für die an der Bundesanstalt für Materialprüfung mit diesem Verfahren durchgeführten Messungen wurden aus den Proben vorab die Trockenrückstände isoliert. Dies wurde bei kleinen Volumina in Bechergläsern im Trockenschrank bei 105 °C realisiert. Größere Volumina wurden bis zum Erhalt einer konzentrierten Suspension im Rotationsverdampfer bei ca. 60 °C im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Dann wurde der Kolbeninhalt in ein kleines Becherglas überführt und im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Der erhaltene Trockenrückstand wurde vor Versand der Probe im Mörser homogenisiert.

Die Proben, welche durch die Wessling Laboratorien GmbH nach dem Verfahren der Pyrolyse-GC-MS untersucht worden sind, wurden ohne Vorbehandlung versendet.

4.3 Probenahmestrategie

Die Festlegung einer geeigneten Strategie für die Beprobung orientierte sich an den Randbedingungen einer möglichst vollständigen Erfassung eines Niederschlagsereignisses, verbunden mit einer möglichst hohen zeitlichen Auflösung.

4.3.1 Beprobungsvolumen

Da eine ereignisgesteuerte volumenproportionale Ansteuerung der Probenehmer vorgesehen war, mussten als Planungsgrundlage zunächst die zu erwartenden Ereignisvolumina ermittelt werden. Anhand einer statistischen Auswertung der für den Standort vorliegenden langjährigen Daten aus der Regenmessung des LANUV (Stationsnummer 422220042) für den Zeitraum 2005–2018 erfolgte hierfür die Berechnung der Häufigkeitssummen der abflusswirksamen Volumina von der Untersuchungsfläche für unterschiedliche Volumenklassen.

Folgende Randbedingungen wurden für die Berechnungen zugrunde gelegt:

- Trockenphase zur Trennung der einzelnen Regenereignisse: $t = 240$ Minuten
- Versiegelte angeschlossene Fläche: $A_{\text{red.}} = 420 \text{ m}^2$
- Abflussbeiwert: $\psi = 0,7$ (vereinfachter Ansatz)

Die Berechnungsergebnisse sind in Form von Häufigkeitssummen für die unterschiedlichen Volumenklassen in Abbildung 15 dargestellt. Für 86% der Ereignisse beträgt das Abflussvolumen demnach maximal 2 m^3 , und rund 96% weisen ein Abflussvolumen von maximal 5 m^3 auf.

Für die Standardprobenahme wurde das zu beprobende Volumen auf einen Bereich zwischen $2\text{--}5 \text{ m}^3$ festgelegt (durchgezogen Ellipsenlinie), da hiermit der überwiegende Anteil der Ereignisse mit hoher Sicherheit vollständig erfasst werden konnte. Der über den gesamten Untersuchungszeitraum in Form kurzzeitig angepasster Einstellungen abgedeckte Bereich ist im Diagramm mit der gestrichelt gezeichneten Ellipsenlinie dargestellt.

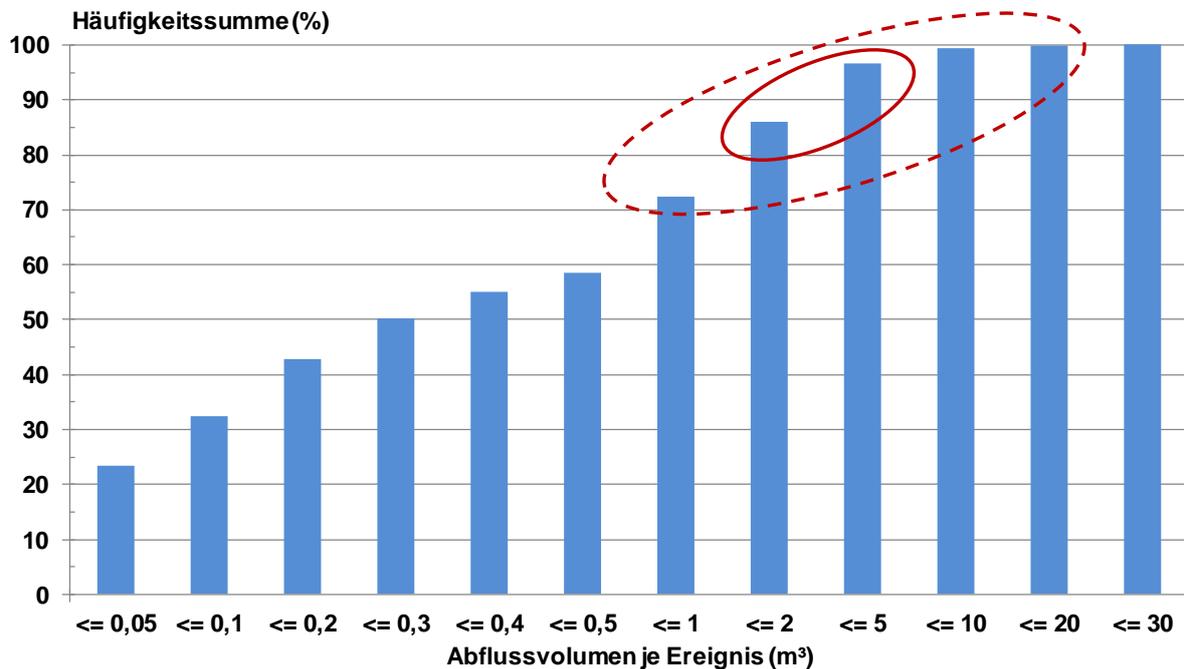


Abbildung 15: Häufigkeitssummen der abflusswirksamen Volumina im Zeitraum 2005–2018 für unterschiedliche Volumenklassen, berechnet aus Regenmesseraufzeichnungen unter Annahme eines Abflussbeiwertes von $\psi = 0,7$; die durchgezogene Ellipsenlinie kennzeichnet den im Rahmen der Standardprobenahme festgelegten Volumenbereich; die gestrichelt dargestellte Ellipsenlinie kennzeichnet den im Rahmen kurzfristiger Anpassungen abgedeckten Volumenbereich

4.3.2 Beprobungsauflösung

Die Auflösung der ereignisgesteuerten Probenahme konnte durch eine entsprechende Programmierung der Probenehmer flexibel angepasst werden. Ausgehend von der Annahme, dass in der Regel zu Beginn eines Niederschlagsereignisses sowohl die Konzentrationen als auch die Konzentrationsänderungen im abfließenden Wasser höher ausfallen als gegen Ende des Ereignisses, wurde angestrebt, für den Ereignisbeginn eine höhere Beprobungsdichte zu erzielen.

Da die Ansteuerung über den Durchflussmesser (Q-Logger) mit einer festen Einstellung von einem Impuls / 20 Liter erfolgte, wurde die Anpassung an das real zu beprobende Inkrementvolumen durch eine Auswertung der Impulsanzahl im Probenehmer vorgenommen. Der Vorteil dieser Vorgehensweise gegenüber einer volumenabhängigen Steuerung durch den Q-Logger bestand in der flexibleren Anpassung des beprobten Abflussvolumens bis auf die Ebene der einzelnen Probenflasche. Durch die Verkettung verschiedener Programmeinstellungen konnte so eine hohe Auflösung zu Beginn des Ereignisses, gefolgt von einer mittleren und geringeren Auflösung und damit einem höheren beprobten Inkrementvolumen gegen Ende des Ereignisses realisiert werden.

Naturgemäß musste hierbei ein Kompromiss hinsichtlich der Anpassung an das zu erwartende Einzelereignis getroffen werden, da eine Vorhersage über dessen Dauer und Dynamik (Verlauf) nicht hinreichend genau möglich war. So wurden in wenigen Fällen starke Niederschlagsereignisse nicht vollständig erfasst. Häufiger kam es jedoch bei Überschreitung einer Trockenzeit von mehr als 240 Minuten zur Erfassung mehrerer Niederschlagsereignisse geringerer Intensität innerhalb eines Beprobungszeitraumes.

Durch eine entsprechende Programmierung konnte auch eine Reihenschaltung der Probenehmer erreicht werden, um die Anzahl der Einzelproben je Ereignis zu verdoppeln. In der Regel wurden die beiden Geräte jedoch parallel mit identischer Programmierung betrieben, um ausreichende Probenmengen für die standardmäßige Bestimmung der Parameter AFS63 und AFS_{grob} sowie bei Bedarf die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und des Parameters Mikroplastik zu erhalten. Das Volumen einer einzelnen Probe betrug ca. 350 ml, d.h., es konnten ohne Überfüllung maximal zwei Proben je Probenflasche ($V = 1$ Liter) gesammelt werden.

Bei der Probenahme für weitergehende Untersuchungen, wie z.B. der Bestimmung der Korndichten mittels Siebanalyse, für die eine größere Menge an Feststoffen benötigt wird, wurden die Einstellungen entsprechend modifiziert, um schwerpunktmäßig die in der Regel feststoffreiche Anfangsphase eines Ereignisses zu erfassen.

Während des Untersuchungszeitraumes sind unterschiedliche Programmierungen angewendet und sukzessive zur Anpassung an die reale Situation verfeinert worden. Eine der am häufigsten genutzten Einstellung für die Beprobung zur Untersuchung auf die Parameter AFS, Partikelgrößenverteilung und Mikroplastik ist in Abbildung 16 neben der Einstellung für die Beprobung zur anschließenden Durchführung von Siebanalysen dargestellt. Die angegebenen beprobten Mindestvolumina beziehen sich als Summenwert auf alle innerhalb eines Programmes befüllten Probenflaschen und sind abhängig vom jeweiligen Volumenstrom:

$$Q_{max.} = \frac{n \text{ Proben}}{t} \cdot \frac{V}{n \text{ Impulse}} = \frac{1}{60 \text{ s}} \cdot \frac{20 \text{ l}}{1} = 0,33 \frac{\text{l}}{\text{s}} \quad \text{Formel 1}$$

mit:

Probensequenz: max. 1 Probe / 60 s (limitiert durch den Probenehmer)

Impulszahl: 20 Liter / 1 Impuls

Die Probenehmer wurden so parametrisiert, dass Impulse, die während eines Probenahmevorganges aufgelaufen sind, nicht gespeichert, sondern ignoriert wurden, um ein „nachträgliches“ Abarbeiten zu verhindern. Daraus resultierten bei einer Überschreitung eines Volumenstromes von $Q_{max.} = 0,33 \text{ l/s}$ entsprechend größere Volumina an beprobtem Niederschlagsabfluss.

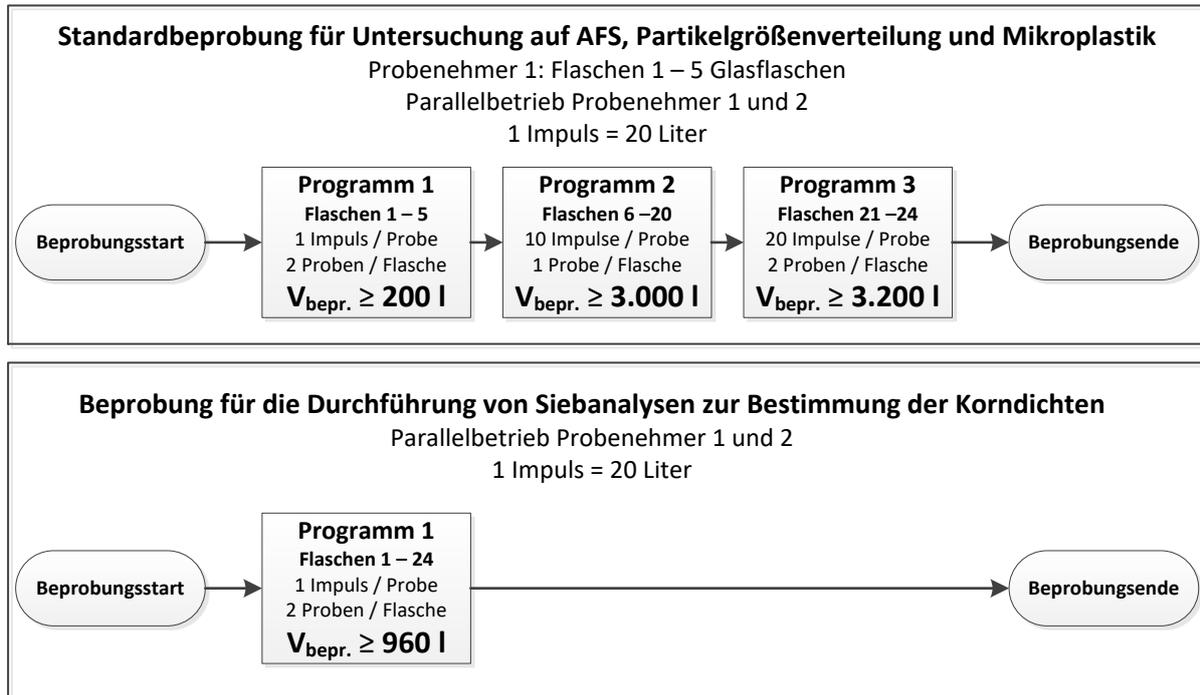


Abbildung 16: Beispiele für die Programmierung der Probenehmer und die dabei beprobten Mindestabflussvolumina

4.3.3 Datenaufzeichnung

Die Protokolle der Probenehmer wurden regelmäßig ausgelesen und in einer Datenbank gespeichert. Für jede einzelne Flasche war der Füllstart und das Füllende mit Zeitstempel hinterlegt, so dass die Daten den Aufzeichnungen der weiteren Messvorrichtungen, wie z.B. Regenmesser, Q-Logger und Trübungsmessung, zugeordnet werden konnten. Auf diese Weise ließen sich recht einfach Bilanzierungen vornehmen.

4.3.4 Berücksichtigung des Laubfanges

Zum Schutz der Durchflussmessung und der Probenehmer vor groben Laubbestandteilen, die zu einer Verblockung hätten führen können, wurde dieser mit Sechseckdraht ausgekleidet (Abbildung 17).



Abbildung 17: Mit Sechseckdraht ausgekleideter Laubfang

Vor und nach jedem Beprobungsdurchgang wurde der Laubfang entleert und gereinigt, um die Filterwirkung durch abgeschiedenes organisches Material zu reduzieren und so möglichst viele der im Niederschlagsabfluss enthaltenen Partikel bei der Probenahme zu erfassen.

Die Masse des entnommenen Materials wurde nach Trocknung bei 105 °C ermittelt und bei Bedarf dem beprobten Niederschlagsereignis zugeordnet. In den Fällen, in denen während einer Beprobung mehrere Einzelereignisse erfasst worden waren, erfolgte die Zuordnung zu dem letzten erfassten Ereignis. Eine Bilanzierung der abfiltrierbaren Stoffe unter Berücksichtigung des Laubfanges für längere Betriebsabschnitte, wie sie im vorangegangenen F+E-Vorhaben (Förderkennzeichen N-01/12-Hx) durchgeführt worden war, ist aufgrund der diskontinuierlichen Beprobung im aktuellen Projekt jedoch nur überschlägig möglich.

4.4 Betriebs- und Wartungstätigkeiten

Der Standort und die installierten Mess- und Probenahmevorrichtungen wurden regelmäßig inspiziert und gewartet. Nach Beendigung eines Beprobungsdurchganges wurden vor Ort folgende Routinetätigkeiten ausgeführt:

- Entnahme der angefallenen Proben
- Reinigung der Probenflaschen mit VE-Wasser
- Entnahme des Laubes aus dem Laubfang
- Auslesen der Daten aus dem Q-Logger, den Probenehmern und der Trübungsmessung
- Synchronisation aller Uhrzeiten (Q-Logger, Probenehmer, Trübungsmessung)

Die Betreuung der beiden Verkehrszählvorrichtungen erfolgte in der Regel unabhängig von der Probenahme turnusmäßig durch den Tausch der Spannungsversorgung (Akkus) und der SD-Karten.

5 Ergebnisse

5.1 Erarbeitung eines Verfahrens zur Probenaufbereitung für die Mikroplastikbestimmung durch Raman-Spektroskopie

Ausgehend von dem am IUVT angewandten Verfahren zur Aufbereitung der Proben aus dem Ablauf von Kläranlagen (vgl. Abschnitt 4.2.6.1) wurden Untersuchungen zur Anpassung an die im Niederschlagsabfluss vorliegende Hintergrundmatrix durchgeführt, die in der Regel wesentlich höhere Konzentrationen an partikulären Inhaltsstoffen aufweist als ein Kläranlagenablauf. Durch eine geeignete Vorbehandlung sollten einerseits natürliche organische Teilchen und andererseits anorganische Partikel in den Proben reduziert oder idealerweise vollständig entfernt werden.

Anmerkung:

Zum Zeitpunkt des Untersuchungsbeginns lagen keine gesicherten Erkenntnisse über eine generelle Eignung der Raman-Spektroskopie zur Bestimmung von Mikroplastik im Niederschlagsabfluss von Verkehrsflächen vor. Diese wurden von Borg Olesen et al. erst in 2019 nach Beginn der hier beschriebenen Untersuchungen veröffentlicht. Sie werden durch die eigenen Ergebnisse weitgehend bestätigt (vgl. Abschnitt 5.6.7.1). Dementsprechend sind die nachfolgend dargestellten Bearbeitungsschritte zur Entfernung der natürlichen organischen Hintergrundmatrix eher generell von Interesse.

5.1.1 Vorversuche zur Oxidation der natürlichen Organik

In einem ersten Schritt wurden Versuche zur Bestimmung der Randbedingungen für eine erfolgreiche Oxidation zur Entfernung der natürlichen organischen Teilchen durchgeführt, die bei der anschließenden Raman-Spektroskopie stören würden. Hierbei sollten die folgenden Fragestellungen untersucht werden:

- Benötigte Konzentration an Wasserstoffperoxid
- Benötigte Konzentration an Natriumhypochlorit
- Reaktionsbedingungen
 - Temperatur
 - Dauer
- Weitergehende Oxidation durch Anwendung von Fentons Reagenz (H_2O_2 / Fe^{2+})

Als quantitatives Beurteilungskriterium diente die Verringerung des Parameters Glühverlust bzw. die Zunahme des Parameters Glührückstand in der Probe nach der Reaktion mit dem Oxidationsmittel im Vergleich zum Ausgangswert.

Für die Untersuchungen wurde zunächst eine aufbereitete Sedimentprobe aus einem dezentralen Behandlungssystem für den Niederschlagsabfluss von Verkehrsflächen verwendet, bevor in einem weiteren Schritt Abwasserproben vom Anlagenstandort zum Einsatz kamen. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt in einer besseren Vergleichbarkeit der

Ergebnisse, da das Ausgangsmaterial in ausreichender Menge vorlag und somit in allen Versuchen dieser Reihe eingesetzt werden konnte.

Vor dem Einsatz wurde die Sedimentprobe mittels Mörser und Pistill homogenisiert und anschließend bei 105 °C getrocknet. Dann wurde eine Teilmenge über ein Sieb mit der Maschenweite 0,63 mm (630 µm) zur Erzielung einer besseren Homogenität vorgesiebt. Beide Materialproben (nicht gesiebt / gesiebt) wurden anschließend vergleichend in den Versuchen verwendet. Es ist zu beachten, dass grobe Mikroplastik-Teilchen im Bereich 0,63 – 5 mm nur in der nicht gesiebten Probe enthalten sein können. Daher bildet die gesiebte Probe die reale Situation nicht vollständig ab. Die Glühverluste und Glührückstände der Proben sind in Tabelle 4 dargestellt. Demnach beträgt der organische Anteil im Sediment ca. 22%.

Tabelle 4: Ausgangswerte für den Glühverlust und den Glührückstand der Sedimentproben

Probe	Glühverlust	Glührückstand
	(%)	(%)
Nicht gesiebt	22,2	77,8
Gesiebt	22,3	77,7

Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Versuchsdurchführung

Für die Oxidationsversuche mit H₂O₂ wurden jeweils 2 g der Sedimentprobe in einem 300 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt, das Oxidationsmittel zudosiert und der Erlenmeyerkolben mit einer Aluminiumfolie abgedeckt in ein Temperierbad gestellt (Abbildung 18). Nach Ablauf der Reaktionszeit erfolgte die Abtrennung der Feststoffe über ein Glasfaserfilter, bevor der Filterrückstand mit ca. 200 ml VE-Wasser nachgewaschen wurde, um anhaftende Reste des Oxidationsmittels zu entfernen. Im Reaktionsgefäß an der Glaswandung anhaftende Feststoffe wurden nach Zugabe von VE-Wasser in einem Ultraschallbad abgelöst und ebenfalls auf den Filter überführt. Nach einer Trocknung bei 105 °C erfolgte die Bestimmung des Glühverlustes. Alle Versuche wurden als Doppel- oder Dreifachbestimmung durchgeführt und die Ergebnisse als Mittelwerte ausgewiesen.



Abbildung 18: Temperierbad mit Proben der Oxidationsversuche

Beobachtungen

Bei allen Ansätzen war eine exotherme Reaktion und Schaumbildung zu beobachten, die bei höheren Temperaturen erheblich stärker ausfiel. Bei dem Einsatz der nicht gesiebten Probe konnten in allen Filtrerrückständen noch größere Reste natürlichen organischen Materials in Form von kleinen Blatteilen oder Holzsplittern festgestellt werden, d.h., die Oxidationen führten hierbei nicht zu einer vollständigen Elimination. Im Vergleich zu der Ausgangsprobe zeigten sich bei den bei 50 °C oxidierten Sedimenten deutlich erkennbare Aufhellungen in der Färbung (Abbildung 19).

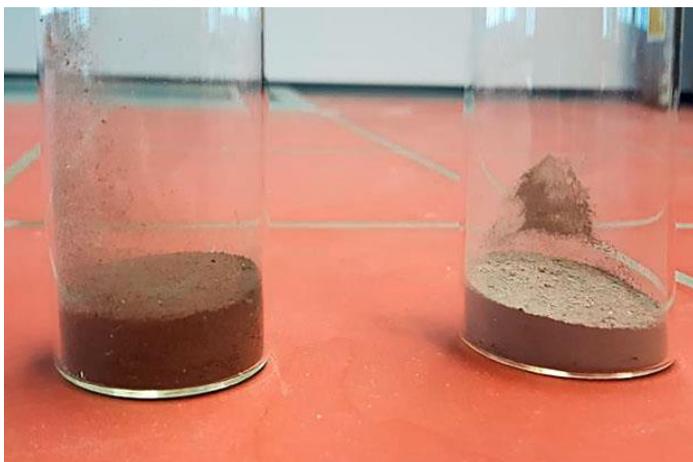


Abbildung 19: Links: Sedimentprobe vor der Oxidation bei 50 °C;
Rechts: Sedimentprobe nach der Oxidation

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 5 dargestellt. Demnach werden bei Raumtemperatur für die nicht gesiebte Probe (erwartungsgemäß) die geringsten Abnahmen des Glühverlustes verzeichnet. Bei Einsatz von 20 ml 50%igem H_2O_2 / g TS und einer Reaktionszeit von 6 h liegt der Glühverlust mit 24% im Bereich des unbehandelten Sediments (22,2 %). Erst bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h wird bereits bei dem Einsatz einer schwächeren Konzentration an H_2O_2 von 25% und einem spezifischen Dosiervolumen von 20 ml / g TS eine Reduktion auf 15,1% erzielt, die sich bei Verwendung einer 50%igen Lösung weiter auf 11,1% steigern lässt. Bezogen auf den Ausgangswert der eingesetzten Probe entspricht dies einer Abnahme um 50%.

Bei einer höheren Reaktionstemperatur von 50 °C werden unter Einsatz von 50%iger Wasserstoffperoxid-Lösung nach einer Reaktionszeit von 24 h durchweg bessere Ergebnisse erzielt als bei 20 °C. Es ist eine leichte Abhängigkeit von dem spezifischen Dosiervolumen zu beobachten, da bei der geringsten Dosierung von 10 ml H_2O_2 / g TS mit einem resultierenden Glühverlust von 10,8 % auch die geringste Abnahme verzeichnet wird. Eine Steigerung des Dosiervolumens auf 20 ml H_2O_2 / g TS führt zu einer weiteren Reduktion des Glühverlustes auf 8,9%, und mit dem Einsatz von 50 ml H_2O_2 / g TS wird ein Glühverlust von 8,3% (= 62,6% Reduktion, bezogen auf den Ausgangswert) erzielt. Der Unterschied zwischen den beiden letzten Werten dürfte im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens liegen.

Beim Einsatz der gesiebten Probe wurde aufgrund der zuvor erhaltenen Ergebnisse auf eine Oxidation bei Raumtemperatur verzichtet und in allen Fällen eine 50%ige Wasserstoffperoxid-Lösung verwendet sowie 50 °C als Reaktionstemperatur gewählt. Wie Tabelle 5 zeigt, werden im Vergleich zu der nicht gesiebten Probe geringere Glühverluste von 4,9% (= Reduktion um 78%) mit einem spezifischen Dosiervolumen von 20 ml / g TS und sogar 3,8% (= Reduktion um 83%) mit einem spezifischen Dosiervolumen von 50 ml / g TS erreicht. Auch hier dürfte die Differenz zwischen den beiden Werten im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens liegen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 24 h auf 48 h führte zu keiner weiteren Verbesserung. Es wurde vielmehr ein leichter Anstieg des Glühverlustes auf 6,8% bzw. 6,1% verzeichnet, dessen Ursache abschließend nicht geklärt werden konnte.

Tabelle 5: Ergebnisse der Versuchsreihe zur Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Versuch No.	c (H ₂ O ₂)	V _{spez.} H ₂ O ₂	T	t	GV	GR	Beobachtung
	(%)	(ml / g TS)	(°C)	(h)	(%)	(%)	
Sedimentprobe nicht gesiebt					22,2	77,8	
1.1	50	20	20	6	24,0	76,0	exotherm bis 30 °C; leichte Schaumbildung
1.2	25	20	20	24	15,1	84,9	exotherm bis 30 °C; leichte Schaumbildung
1.3	50	20	20	24	11,1	88,9	exotherm bis 30 °C; leichte Schaumbildung
1.4	50	10	50	24	10,8	89,2	exotherm bis 60 °C; starke Schaum- und Gasbildung für ca. 8 h; Sedimentfarbe heller
1.5	50	20	50	24	8,9	91,1	exotherm bis 60 °C; starke Schaum- und Gasbildung für ca. 8 h; Sedimentfarbe heller
1.6	50	50	50	24	8,3	91,7	exotherm bis 60 °C; starke Schaum- und Gasbildung für ca. 8 h; Sedimentfarbe heller
Sedimentprobe gesiebt					22,3	77,7	
1.7	50	20	50	24	4,9	95,1	exotherm bis 60 °C; starke Schaum- und Gasbildung für ca. 8 h; Sedimentfarbe heller
1.8	50	50	50	24	3,8	96,2	exotherm bis 60 °C; starke Schaum- und Gasbildung für ca. 8 h; Sedimentfarbe heller
1.9	50	20	50	48	6,8	93,2	exotherm bis 60 °C; starke Schaum- und Gasbildung für ca. 8 h; Sedimentfarbe heller
1.10	50	50	50	48	6,1	93,9	exotherm bis 60 °C; starke Schaum- und Gasbildung für ca. 8 h; Sedimentfarbe heller

Zwischenfazit

Bei der Oxidation der natürlichen organischen Inhaltsstoffe in der nicht gesiebten und in der gesiebten Probe werden die geringsten Restglühverluste unter Anwendung eines spezifischen Dosiervolumens von 20 – 50 ml 50%iger H₂O₂ / g TS, einer Temperatur von 50 °C und einer Reaktionszeit von 24 h erreicht. Hierdurch wird, bezogen auf den Glühverlust in der eingesetzten Probe, eine Reduktion von ca. 61% in der nicht gesiebten Probe und von ca. 80% in der gesiebten Probe erzielt. Dieser Unterschied ist anscheinend darauf zurückzuführen, dass größere natürliche organische Partikel nicht vollständig oxidiert werden.

Oxidation mit Natriumhypochlorit

Zur Abschätzung der Oxidierbarkeit der natürlichen organischen Substanzen mit Natriumhypochlorit wurden Versuche mit drei unterschiedlichen Konzentrationen (3,5%, 7% und 14%, angegeben als freies Chlor) durchgeführt. In allen Versuchen wurde ein spezifisches Dosiervolumen von 20 ml NaClO / g TS verwendet. Die Reaktionen fanden wegen der Zersetzungsgefahr der Hypochlorit-Lösung ausschließlich bei Raumtemperatur statt. Der überwiegende Anteil der Versuche wurde mit nicht gesiebten Sedimentproben durchgeführt.

Versuchsdurchführung

Für die Oxidationsversuche mit NaClO wurden jeweils 2 g der Sedimentprobe in einem 150 ml Becherglas vorgelegt, das Oxidationsmittel zudosiert und anschließend für die Dauer der Reaktionszeit abgedeckt in den Abzug gestellt. Nach Ablauf der Reaktion erfolgte die Abtrennung der Feststoffe über einen Glasfaserfilter. Dann wurde der Filtrückstand mit ca. 200 ml VE-Wasser nachgewaschen, um anhaftende Reste des Oxidationsmittels zu entfernen. Nach einer Trocknung bei 105 °C erfolgte die Bestimmung des Glühverlustes. Alle Versuche wurden als Doppelbestimmung durchgeführt und die Ergebnisse als Mittelwerte ausgewiesen.

Beobachtungen

Bei allen Ansätzen war lediglich eine schwache Blasenbildung zu beobachten. Wie bereits bei den Untersuchungen zur Eignung von Wasserstoffperoxid-Lösungen wurden auch bei dieser Versuchsreihe mit der nicht gesiebten Probe in allen Filtrückständen noch größere Reste natürlichen organischen Materials in Form von kleinen Blatteilen oder Holzsplittern gefunden.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 6 dargestellt. Für die nicht gesiebte Probe ist bei Einsatz einer Hypochlorit-Lösung mit einer Konzentration von 3,5% aktivem Chlor abhängig von der Reaktionsdauer eine Reduktion des Glühverlustes auf 18,4% (t = 3 h) und 15,4% (t = 24 h) zu verzeichnen. Höhere Konzentrationen an aktivem Chlor führen zu einer weiteren Abnahme der Glühverluste. Der niedrigste Wert von 10,5% wird bei Verwendung einer Lösung mit 14% aktivem Chlor und einer Reaktionsdauer von t = 24 h erreicht. Bezogen auf den Glühverlust der Ausgangsprobe entspricht dies einer Reduktion um 53%.

Die Ergebnisse für die Behandlung der gesiebten Probe weisen nach einer Reaktionszeit von 24 h mit Glühverlusten von 11,4% bei Einsatz von 7%iger Natriumhypochlorit-Lösung und 8,6% bei Verwendung einer 14%igen Lösung niedrigere Werte auf, als dies für die nicht gesiebte Probe der Fall ist. Ein solcher Unterschied war bereits beim Einsatz von Wasserstoffperoxid beobachtet worden. Die maximal erzielte Reduktion des Glühverlustes beträgt 61,4%.

Tabelle 6: Ergebnisse der Versuchsreihe zur Oxidation mit Natriumhypochlorit

Versuch No.	c (NaClO)	V _{spez.} NaClO	T	t	GV	GR	Beobachtung
	(%)	(ml / g TS)	(°C)	(h)	(%)	(%)	
Sedimentprobe nicht gesiebt					22,2	77,8	
2.1	3,5	20	20	3	18,4	81,6	leichte Blasenbildung
2.2	3,5	20	20	24	15,4	84,6	leichte Blasenbildung
2.3	7	20	20	3	15,7	84,3	leichte Blasenbildung
2.4	7	20	20	24	13,7	87,3	leichte Blasenbildung
2.5	14	20	20	3	14,9	85,1	leichte Blasenbildung
2.6	14	20	20	24	10,5	89,5	leichte Blasenbildung
Sedimentprobe gesiebt					22,3	77,7	
2.7	7	20	20	24	11,4	88,6	leichte Blasenbildung
2.8	14	20	20	24	8,6	91,4	leichte Blasenbildung

Zwischenfazit

Im Vergleich zum Einsatz von Wasserstoffperoxid werden bei den untersuchten Randbedingungen mit Natriumhypochlorit etwas geringere Abnahmen der Glühverluste erreicht. Sowohl für die nicht gesiebte Probe als auch für die gesiebte Probe werden bei Verwendung der höchsten Konzentrationsstufe mit 14% aktivem Chlor und einer Reaktionszeit von t = 24 h die größten Abnahmen beobachtet.

Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Natriumhypochlorit

Durch eine sukzessive Anwendung beider Oxidationsverfahren sollte überprüft werden, ob damit eine weitere Reduktion des Glühverlustes erreicht werden kann. Hierzu wurde die nicht gesiebte Probe zunächst mit Wasserstoffperoxid und anschließend mit Natriumhypochlorit-Lösung behandelt. Die Reaktionszeit für die Oxidation mit NaClO wurde hierbei auf t = 72 h verlängert.

Versuchsdurchführung

Für die Oxidation mit Wasserstoffperoxid wurden jeweils 2 g der Sedimentprobe in einem 300 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt und 40 ml 50%ige H₂O₂-Lösung zudosiert (V_{spez.} = 20 ml / g TS). Der Erlenmeyerkolben wurde anschließend mit einer Aluminiumfolie abgedeckt für 24 Stunden bei 50 °C in ein Temperierbad gestellt. Nach Ablauf der Reaktionszeit erfolgte die Abtrennung der Feststoffe über ein Glasfaserfilter. Der Filterrückstand wurde mit ca. 200 ml VE-Wasser nachgewaschen, um anhaftende Reste des Oxidationsmittels zu entfernen. Im Reaktionsgefäß an der Glaswandung anhaftende Feststoffe wurden nach Zugabe von VE-Wasser in einem Ultraschallbad abgelöst und ebenfalls auf den Filter überführt. Nach einer Trocknung bei 105 °C erfolgte die Oxidation mit Natriumhypochlorit-Lösung, indem der beladene Filter in einem 150 ml Becherglas mit 14%iger Hypochlorit-Lösung in Kontakt gebracht wurde. Nach Ablauf der Reaktionszeit von 72 Stunden wurde der gesamte Becherglasinhalt (Probe und Filter) auf einen neuen Glasfaserfilter überführt und anschließend zur Entfernung anhaftender Reste des Oxidationsmittels mit 200 ml VE-Wasser gewaschen. Nach einer Trocknung

bei 105 °C erfolgte die Bestimmung des Glühverlustes. Dieser Versuch wurde zur Absicherung des Ergebnisses insgesamt fünfmal durchgeführt.

Beobachtungen

Bei allen Ansätzen war bei Einsatz des Wasserstoffperoxids eine exotherme Reaktion und Schaumbildung zu beobachten, die bei höheren Temperaturen erheblich stärker ausfiel. Bei der anschließenden Oxidation mit Natriumhypochlorit wurde keine Gasbildung verzeichnet. Dennoch konnten in allen Filterrückständen noch gröbere Reste natürlichen organischen Materials in Form von kleinen Blatteilen oder Holzsplittern nachgewiesen werden.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der fünf Einzelversuche sind in Tabelle 7 mit dem resultierenden Mittelwert dargestellt. Insgesamt ist die Schwankungsbreite mit 8,2% – 14,2% recht hoch, was maßgeblich auf die Inhomogenität des eingesetzten Probenmaterials zurückgeführt wird. Im Vergleich zum (alleinigen) Einsatz von Wasserstoffperoxid wird für die Kombination H₂O₂ / NaOCl bei einem resultierenden Glühverlust von im Mittel 11,6% keine weitergehende Verbesserung der Oxidation erzielt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Versuche zur Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Natriumhypochlorit

Versuch No.	GV	GR
	(%)	(%)
Sedimentprobe nicht gesiebt	22,2	77,8
3.1	8,2	91,8
3.2	9,0	91,0
3.3	14,2	85,8
3.4	12,7	87,3
3.5	14,1	85,9
Mittelwert	11,6	88,4

Zwischenfazit

Der kombinierte Einsatz von Wasserstoffperoxid und Natriumhypochlorit zur Oxidation der natürlichen organischen Partikel führt im Vergleich zu dem alleinigen Einsatz von Wasserstoffperoxid zu keiner weiteren Reduktion des Glühverlustes. Deshalb wurde diese Kombination im weiteren Verlauf der Untersuchungen nicht angewendet.

Oxidation unter Anwendung von Fentons Reagenz

Aufgrund der in den vorangegangenen Versuchsreihen in den oxidierten Filterrückständen beobachteten natürlichen organischen Reste wurde in Anlehnung an das Verfahren der NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) zur Probenaufbereitung für die Mikroplastikbestimmung auch der Einsatz von Fentons Reagenz (Wasserstoffperoxid in Kombination mit Eisen(II)-salzen) untersucht.

Als Fentons Reagenz wurde eine volumengleiche Mischung aus einer 50%igen Wasserstoffperoxid-Lösung und einer angesäuerten Eisen-II-sulfat-Lösung mit einer Konzentration von $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/l}$ eingesetzt.

Bei dieser Versuchsreihe wurden die Einflüsse unterschiedlicher spezifischer Dosiermengen an Oxidationsmittel sowie die der Reaktionszeit und der Temperatur auf das Oxidationsergebnis untersucht. Alle Versuche wurden als Doppelbestimmung durchgeführt und die Ergebnisse als Mittelwerte ausgewiesen.

Versuchsdurchführung

Für die Oxidationsversuche mit Fentons Reagenz wurden jeweils 1 g der Sedimentprobe in einem 300 ml Erlenmeyerkolben im temperierten Wasserbad vorgelegt. Aufgrund der sehr heftigen Reaktion (!) erfolgte die Dosierung des Oxidationsmittels zu Beginn in 5 ml-Schritten (5 ml 50%ige H_2O_2 -Lösung + 5 ml Fe^{2+} -Lösung). Nach Abschwächung der sichtbaren Reaktion (Schäumen) erfolgte die Zugabe des nächsten Teilvolumens. Bei schwächer werdender Reaktion wurde in 10 ml-Schritten dosiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit erfolgte die Abtrennung der Feststoffe über einen Glasfaserfilter. Dann wurde der Filtrückstand mit ca. 200 ml VE-Wasser nach-gewaschen, um anhaftende Reste des Oxidationsmittels zu entfernen. Im Reaktions-gefäß an der Glaswandung anhaftende Feststoffe wurden nach Zugabe von VE-Wasser in einem Ultraschallbad abgelöst und ebenfalls auf den Filter überführt. Nach einer Trocknung bei 105 °C erfolgte die Bestimmung des Glühverlustes.

Beobachtungen

Bei allen Ansätzen war bei Zugabe von Fentons Reagenz eine sehr stark exotherme Reaktion zu beobachten, die bei zu schneller Dosierung zu einem Temperaturanstieg auf bis zu 100 °C führte. Sie war mit einer Schaum- und Gasbildung verbunden, die jedoch rasch (innerhalb weniger Minuten) wieder abnahm. In allen Filtrückständen der nicht gesiebten Proben konnten jedoch immer noch Reste natürlichen organischen Materials in Form von kleinen Blatteilen oder Holzsplittern nachgewiesen werden. In der gesiebten Probe war dies nicht der Fall.

Ergebnisse

Die Reaktionsbedingungen und die resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Alle Versuche, die bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C durchgeführt worden sind, weisen demnach mit Glühverlusten im Bereich von 12,2 – 14,3% Werte auf einem vergleichbaren Niveau auf, deren Abweichungen im Rahmen der Verfahrensgenauigkeit liegen. Eine signifikante Abhängigkeit von der spezifischen Dosiermenge an Wasserstoffperoxid ist nicht zu erkennen. Eine Anhebung der Reaktionstemperatur auf 50 °C führte bereits nach einer kurzen Reaktionszeit von 2 h bei einer spezifischen Dosiermenge an Wasserstoffperoxid von 20 ml / g TS zu einer Abnahme des Glühverlustes auf 10,4% und bei einer Dosiermenge von 50 ml / g TS auf 7,0%. Bezogen auf den Glühverlust in der nicht gesiebten Ausgangsprobe entspricht dies einer Reduktion um 53% bzw. 68%.

Bei Einsatz der gesiebten Probe wird nach einer 24-stündigen Reaktionszeit und einer spezifischen Dosiermenge von 50 ml H₂O₂ / g TS ein Glühverlust von 6,9% und somit keine weitere Reduktion im Vergleich zu der nicht gesiebten Probe erzielt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Versuche zur Oxidation mit Fentons Reagenz

Versuch No.	c (H ₂ O ₂) (%)	V _{spez.} H ₂ O ₂ (ml / g TS)	c(Fe ²⁺) (mol/l)	V _{spez.} Fe ²⁺ (ml / g TS)	T (°C)	t (h)	GV (%)	GR (%)	Beobachtung
Sedimentprobe nicht gesiebt							22,2	77,8	
4.1	50	10	0,05	10	20	2	13,0	87,0	starke Exothermie; starke Schaumbildung; Gasen
4.2	50	20	0,05	20	20	2	14,3	85,7	starke Exothermie; starke Schaumbildung; Gasen
4.3	50	70	0,05	70	20	24	12,2	87,8	starke Exothermie; starke Schaumbildung; Gasen
4.4	50	20	0,05	20	50	2	10,4	89,6	starke Exothermie; starke Schaumbildung; Gasen
4.5	50	50	0,05	50	50	2	7,0	93,0	starke Exothermie; starke Schaumbildung; Gasen
Sedimentprobe gesiebt							22,3	77,7	
4.6	50	50	0,05	50	50	24	6,9	93,1	starke Exothermie; starke Schaumbildung; Gasen

Zwischenfazit

Im Vergleich zu der Oxidation mit nicht aktiviertem Wasserstoffperoxid führt der Einsatz von Fentons Reagenz bei einer spezifischen Dosiermenge von 50 ml / g TS, einer Reaktionstemperatur von 50 °C und einer Reaktionszeit von 2 h zu einer geringfügig höheren Reduktion des Ausgangsglühverlustes um 68% anstatt um 61%. Die Differenz dürfte jedoch im Bereich der Genauigkeit des Verfahrens liegen und ist daher nicht als signifikant anzusehen. Die starke Wärmetönung der exothermen Reaktion ist schlecht kontrollierbar und erfordert eine portionsweise Dosierung des Reagenzes, um ein Sieden und Übersäumen der behandelten Probe zu verhindern.

Fazit

Unter den betrachteten Varianten zur Oxidation der natürlichen Inhaltsstoffe stellt sich der Einsatz von 50%igem Wasserstoffperoxid ohne Aktivierung in Bezug auf die Anwendung und die erzielbare Reduktion des Glühverlustes als am besten geeignet dar. Tendenziell wird bei dem Einsatz von Fentons Reagenz zwar eine geringfügig höhere Reduktion des Glühverlustes erzielt, und die Reaktionszeit ist mit 2 Stunden in Vergleich zu 24 Stunden bei Einsatz von nicht aktiviertem Wasserstoffperoxid deutlich geringer, dafür ist die Durchführung aufgrund der starken Wärmetönung aufwändiger und ggf. mit schwer kontrollierbaren Reaktionen verbunden. Für den Schritt der oxidativen Vorbehandlung wurde daher das Verfahren wie folgt festgelegt:

- c(H₂O₂) = 50%
- V(H₂O₂), spez. = 50 ml / g TS
- T = 50 °C
- t = 24 h

5.1.2 Vorversuche zur Abtrennung der anorganischen Partikel

Zur weiteren Aufkonzentrierung der Mikroplastik-Teilchen stellt die Abtrennung der anorganischen Partikel nach der Oxidation den nächsten Bearbeitungsschritt dar. Hierfür wird der Dichteunterschied zwischen den Kunststoffen ($\rho = 0,8 - 1,4 \text{ g/cm}^3$) und den anorganischen Bestandteilen ($\rho > 2 \text{ g/cm}^3$) in der Probe genutzt.

Analog zum Vorgehen am IUVT wurde für die Versuche als Trennmedium eine konzentrierte Zinkchlorid-Lösung mit einer Dichte von $\rho = 2,05 \text{ g/cm}^3$ verwendet.

Als Verfahren wurden eine einfache Schwimm-/Sinktrennung und die Trennung im Schwerfeld einer Zentrifuge untersucht. Als Probenmaterial kam in allen Versuchen zuvor mittels Wasserstoffperoxid oxidiertes Sediment zum Einsatz.

Schwimm-/Sinktrennung

Für den Versuch zur Schwimm-/Sinktrennung wurde ein Glasrichter mit einem Volumen von ca. 100 ml verwendet, dessen Ablauf mit einem Silikonschlauch verbunden wurde, der mit einer Schlauchklemme verschlossen war.

Versuchsdurchführung

Der Trichter wurde mit 50 ml der konzentrierten Zinkchlorid-Lösung befüllt, danach 3 g der oxidierten Probe zugesetzt und mittels Spatel eingerührt. Anschließend wurden weitere 40 ml konzentrierte Zinkchlorid-Lösung zugesetzt und erneut gerührt. Nach einer Sedimentationszeit von 48 h erfolgte die Entnahme des aufschwimmenden Materials (leichte Fraktion) durch vorsichtiges Abdekantieren. Das Sediment (schwere Fraktion) wurde durch Öffnen der Schlauchklemme am Silikonschlauch abgelassen und aufgefangen. An der Trichterwandung anhaftende Reste wurden dabei mit VE-Wasser ausgespült. Anschließend wurden beide Fraktionen in einem Filtrationsgerät über ein zuvor ausgewogenes Edelstahlrundfilter mit einem Durchmesser von $d = 45 \text{ mm}$ und einer Maschenweite von $10 \mu\text{m}$ filtriert. Die Rückstände wurden mit ca. 40 ml 10%iger Salzsäure und abschließend mit VE-Wasser gewaschen, um anhaftendes Zinkchlorid zu entfernen. Nach einer Trocknung der beladenen Edelstahlrundfilter bei 105 °C wurden die Massen der leichten und schweren Fraktion durch Wägung bestimmt.

Beobachtung

Es bildete sich eine voluminöse aufschwimmende Schicht, die bei genauer Betrachtung aus größeren Feststoffverbänden bestand. In der schweren Fraktion war ebenfalls eine Agglomeration von Feststoffen zu beobachten. Die Flüssigkeit zwischen den beiden Fraktionen erschien klar und weitestgehend frei von Feststoffen.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Schwimm-/Sinktrennung sind in Tabelle 9 dargestellt. Bezogen auf die Gesamtmasse der Einwaage beträgt der Massenanteil (w) der leichten Fraktion 3,3% und der Anteil der schweren Fraktion 96,7%. Die Wiederfindungsrate von 101,7% zeigt, dass es dabei zu keinem nennenswerten Materialverlust kommt.

Tabelle 9: Ergebnisse des Versuches zur Schwimm-/Sinktrennung

Trennverfahren	Einwaage	Leichte Fraktion		Schwere Fraktion		Summe	Wiederfindungsrate
	m	m	w	m	w	m	WFR
	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
Schwimm-/Sinktrennung	3,00	0,1012	3,32	2,9486	96,68	3,05	101,7

Dichtentrennung im Schwerfeld einer Zentrifuge

Für die Dichtentrennung im Schwerfeld wurde eine Laborzentrifuge des Typs Heraeus Sepatech Labofuge A verwendet. Die eingesetzten Zentrifugegefäße wiesen ein Volumen von 50 ml auf.

Versuchsdurchführung

Zwei Zentrifugegefäße wurden mit jeweils 40 ml konzentrierter Zinkchlorid-Lösung und 1,25 g oxidierte Probe befüllt. Das Zentrifugieren erfolgte für $t = 10$ Minuten bei 4.000 U/min. Die aufschwimmenden Feststoffe (leichte Fraktion) wurden vorsichtig abdekantiert und die Sedimente (schwere Fraktion) mit VE-Wasser herausgespült. Anschließend wurden beide Fraktionen in einem Filtrationsgerät über ein zuvor ausgewogenes Edelstahlrundfilter mit einem Durchmesser von $d = 45$ mm und einer Maschenweite von $10 \mu\text{m}$ filtriert. Die Rückstände wurden mit ca. 40 ml 10%iger Salzsäure und abschließend mit VE-Wasser gewaschen, um anhaftendes Zinkchlorid zu entfernen. Nach einer Trocknung der beladenen Edelstahlrundfilter bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden durch Wägung die Massen der leichten und schweren Fraktion bestimmt.

Beobachtung

Nach der Zentrifugation lagen zwei klar getrennte Feststofffraktionen vor. Der Anteil der leichten Fraktion war augenscheinlich geringer als bei der Trennung mittels Schwimm-/Sinkverfahren. Eine Agglomeration von Teilchen zu größeren Verbänden konnte nicht beobachtet werden.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Trennung im Schwerfeld einer Zentrifuge sind in Tabelle 10 dargestellt. Bezogen auf die Gesamtmasse der Einwaage beträgt der Massenanteil (w) der leichten Fraktion 1,2% und der Anteil der schweren Fraktion 98,8%. Die Wiederfindungsrate beträgt 93,1%, d.h., nicht das gesamte Ausgangsmaterial wurde auf den Edelstahlsieben zurückgehalten. Es wird davon ausgegangen, dass hier feine Partikel mit einem Korndurchmesser $d < 10 \mu\text{m}$ das verwendete Edelstahlsieb passiert haben.

Tabelle 10: Ergebnisse des Versuches zur Trennung mittels Zentrifuge

Trennverfahren	Einwaage	Leichte Fraktion		Schwere Fraktion		Summe	Wiederfindungsrate
	m	m	w	m	w	m	WFR
	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
Zentrifuge	2,50	0,0279	1,20	2,2992	98,80	2,33	93,1

Fazit

Beide untersuchten Verfahren führen zu einer Trennung der Feststoffgemische in eine leichte und eine schwere Fraktion. Bei Anwendung des Verfahrens der Schwimm-/Sinktrennung ist der Massenanteil der erhaltenen leichten Fraktion deutlich größer als bei der Zentrifugation. Dies wird auf die beobachtete Agglomeration von Feststoffen zurückgeführt, bei der es zum Einschluss feiner anorganischer Partikel in aufschwimmende Flocken kommen kann. Bei der Durchführung der Zentrifugation wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Darüber hinaus ist der Arbeits- und Zeitaufwand deutlich geringer als bei der Schwimm-/Sinktrennung. Für die Abtrennung der anorganischen Partikel wird daher der Einsatz einer Zentrifuge präferiert.

5.1.3 Aufbereitung realer Proben für die Raman-Spektroskopie

Für die Aufbereitung der realen Niederschlagswasserproben wurde vor der Oxidation zunächst eine Filtration zur Gewinnung der Feststoffe durchgeführt. Für diesen Schritt wurden die in den Glasflaschen (Flaschen 1 – 5) gesammelten Proben vereinigt (Gesamtvolumen ca. 4 Liter) und vor der Filtration eine 24stündige Sedimentationszeit vorgeschaltet. Ohne diese Maßnahme wäre der eingesetzte Edelstahlrundfilter mit einem Durchmesser von $d = 45 \text{ mm}$ zu rasch verblockt und die Filtrationszeit erheblich angestiegen.

Da neben der Aufbereitung der Proben für die Raman-Spektroskopie auch eigene Untersuchungen der Feststoffe, z.B. durch Mikroskopie, bei den einzelnen Verfahrensschritten stattfinden sollten, waren hierfür zusätzliche Filtrations- und Trocknungsschritte notwendig.

Bei der Filtration wurde zunächst der Überstand und erst danach das Sediment auf den Filter gegeben. Nach einer Trocknung bei 105 °C erfolgte die Bestimmung der Gesamtmasse der abfiltrierten Feststoffe, bevor diese mit einem Spatel vom Sieb in einen Mörser überführt wurden. Durch eine Differenzwägung konnten danach die Verluste, also der auf dem Filter verbliebene Anteil, bestimmt werden.

Das im Mörser zerkleinerte Probenmaterial wurde mit Wasserstoffperoxid oxidiert, erneut abfiltriert, getrocknet und die leichte Fraktion über eine Dichtentrennung in der Zentrifuge abgeschieden. Die einzelnen Schritte des Verfahrens sind schematisch in Abbildung 20 dargestellt. Die für die eigenen Untersuchungen durchgeführten zusätzlichen Bearbeitungsschritte sind gestrichelt dargestellt und können bei einer Aufbereitung für die Raman-Spektroskopie entfallen.

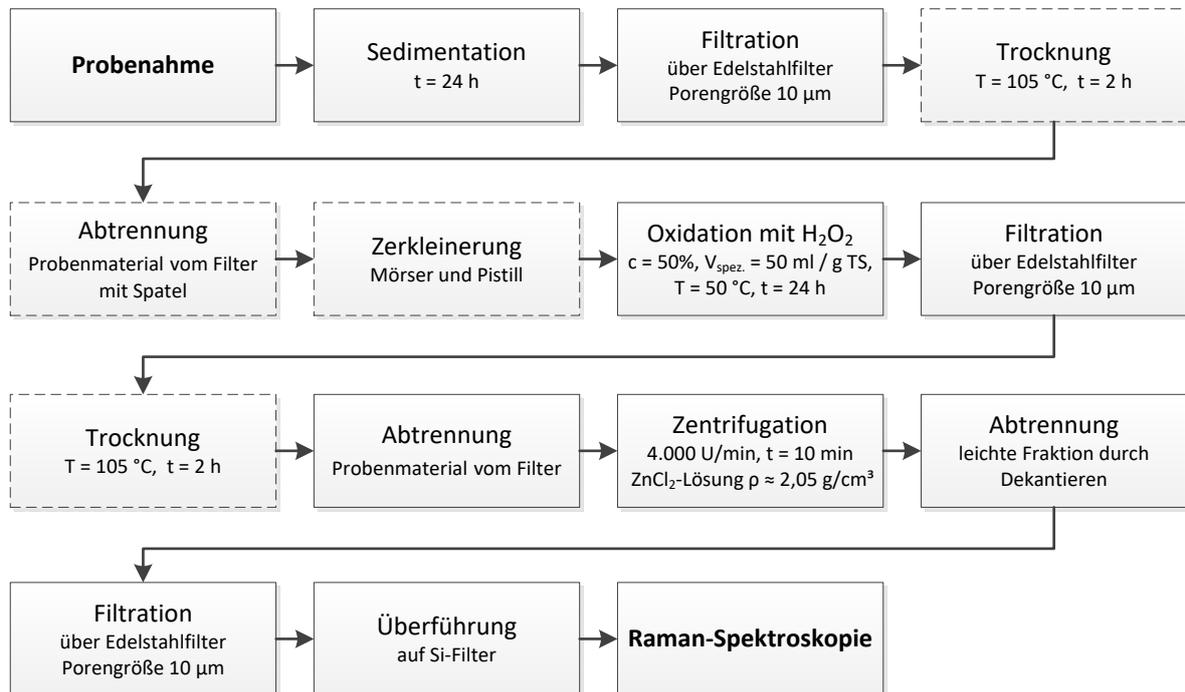


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Verfahrens der TH OWL zur Aufbereitung von Proben aus dem Niederschlagswasser von Verkehrsflächen für die Raman-Spektroskopie; die gestrichelt dargestellten Bearbeitungsschritte dienen zur Gewinnung von Material für weitergehende Untersuchungen und können bei einer Vorbereitung für die Raman-Spektroskopie entfallen

5.2 Hydrologie und Hydraulik

5.2.1 Summenwerte Niederschlag und Abfluss

Die hydrologischen Bedingungen am Beprobungsstandort wurden kontinuierlich über einen Regenmesser des LANUV (vgl. Abschnitt 4.1.1.1) erfasst und regelmäßig in die Datenbank übertragen. Ein Vergleich der Niederschlagshöhen als Quartalssummenwerte im Zeitraum 2018 – 2020 mit den langjährigen Mittelwerten von 2005 – 2017 ist in Abbildung 21 dargestellt. Deutlich erkennbar sind die viel zu trockenen Quartale zwei und drei im Kalenderjahr 2018, welches laut dem Deutschen Wetterdienst zu den niederschlagsärmsten Jahren seit dem Beginn regelmäßiger Messungen in 1881 zählt. Im Vergleich zum langjährigen Mittel von 795 mm betrug die Jahresniederschlagshöhe am Beprobungsstandort 564 mm und fiel damit um rund 30% geringer aus.

In 2019 wurden für das zweite und dritte Quartal ebenfalls zu wenig Niederschlag registriert. Dieses Defizit wurde jedoch durch erhöhte Niederschläge im ersten und vierten Quartal ausgeglichen, so dass in Summe die Jahresniederschlagshöhe mit 770 mm nur knapp unter dem langjährigen Mittel von 795 mm lag. Innerhalb des letzten Untersuchungsabschnittes im ersten Quartal 2020 wurde mit 265 mm eine deutlich höhere Niederschlagssumme als im langjährigen Mittel verzeichnet. Insgesamt wurden im Untersuchungszeitraum rund 250 abflusswirksame Niederschlagsereignisse mit einer Mindestniederschlagshöhe von $h_N \geq 0,5$ mm registriert.

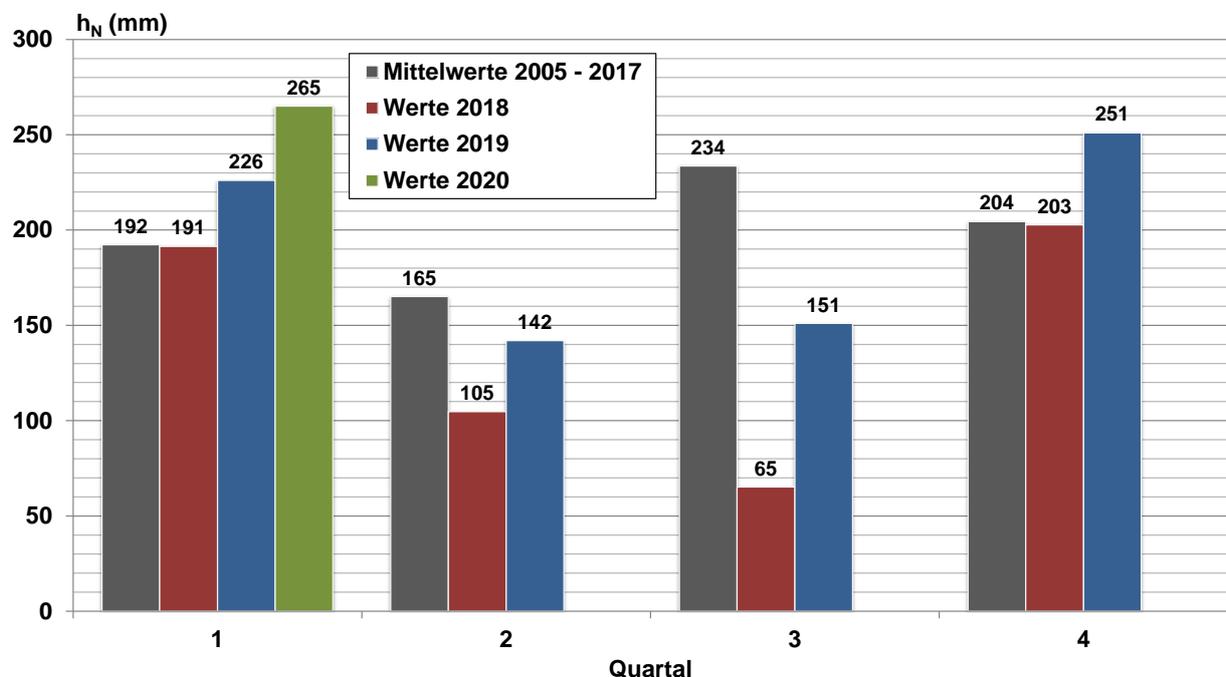


Abbildung 21: Quartalssummenwerte der Niederschlagshöhen am Standort Höxter im Zeitraum 2018 – 2020 im Vergleich zum langjährigen Mittel (2005 – 2017)

Die aus den gespeicherten Loggerdaten ermittelten Gesamtvolumina ($V_{Q-Logger}$) sind mit den aus dem KOSIM-Modell erhaltenen Abflussmengen (V_{KOSIM}) für alle Betriebsphasen

des Untersuchungszeitraumes in Tabelle 11 aufgeführt, zusammen mit den aus den Niederschlagssummen berechneten Volumina (V_N), für die eine Fläche von $A_{red.} = 420 \text{ m}^2$ und ein Abflussbeiwert $\psi = 1,0$ zugrunde gelegt wurde. Mit Ausnahme eines Zeitraumes von 10 Tagen im Januar 2019, in der die Durchflussmessung infolge einer Vereisung nicht funktionstüchtig war, weisen die Ergebnisse der Modellierung mittels KOSIM und die realen Messwerte des Q-Loggers nur geringe Abweichungen im einstelligen Prozentbereich auf. Die Unterteilung in Betriebsphasen resultiert aus einer im September 2018 erfolgten Modifikation des Systems mit dem Ziel einer genaueren Durchflussmessung bei geringen Volumenströmen.

Tabelle 11: Zusammenfassende Übersicht über die hydrologischen und hydraulischen Daten der einzelnen Betriebsphasen

Zeitraum Start - Ende	h_N	V_N $A = 420\text{m}^2$	$V_{Q\text{-Logger}}$	$\Psi_{Q\text{-Logger}}$	V_{KOSIM}	Ψ_{KOSIM}	Bemerkungen
	(mm)	(m^3)	(m^3)	(-)	(m^3)	(-)	
16.07.2018 - 04.09.2018	27	11	6	0,54	6	0,50	Phase I
04.09.2018 - 21.01.2019	301	126	94	0,74	97	0,77	Phase II
21.01.2019 - 31.01.2019	34	14	0	0,02	12	0,84	Zeitw. vereiste Anlage
01.02.2019 - 31.03.2020	928	390	273	0,70	281	0,72	Phase III
Summen	1.289	541	373		396		

Anmerkung: Werte gerundet

In Abbildung 22 sind die Volumensummen aus Tabelle 11 grafisch dargestellt. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Volumina des Q-Loggers mit den berechneten Daten aus dem KOSIM-Modell zeigt die Eignung des KOSIM-Modells zur Füllung etwaiger Datenlücken bei der Aufzeichnung des Q-Loggers. Größere Abweichungen sind lediglich bei Starkregenereignissen beobachtet worden, die sehr kleinräumig ausfallen können und somit unter Umständen am Beprobungsstandort eine andere Dynamik aufweisen als am ca. 835 m entfernt gelegenen Standort des Regenmessers. Gleichfalls kam es im Untersuchungszeitraum bei Starkregenereignissen in einigen Fällen zu Verstopfungen des Straßeneinlaufes durch Laub, die zu einem geringeren Wert der aufgezeichneten Abflussmenge führten. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 23 dargestellt, das den Straßeneinlauf nach einem Starkregenereignis vom 15.10.2019 zeigt. Rechts im Bild ist der geöffnete Probennahmeschacht zu erkennen.

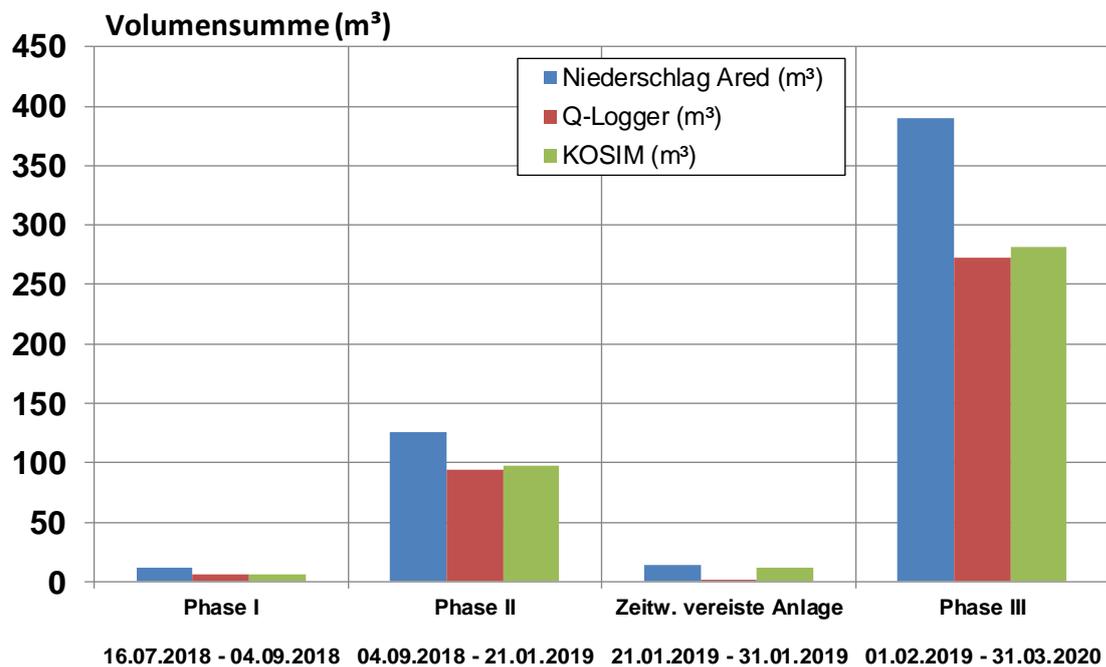


Abbildung 22: Volumensummen der einzelnen Betriebsphasen



Abbildung 23: Durch Laub verstopfter Straßeneinlauf infolge des Starkregenereignis vom 15.10.2019

5.2.2 Repräsentativität des Untersuchungszeitraumes

Für eine Beurteilung der Repräsentativität der Niederschlagsereignisse während des Untersuchungszeitraumes wurden analog zu dem in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Vorgehen die Häufigkeitssummen der abflusswirksamen Volumina von der Versuchsfläche innerhalb unterschiedlicher Volumenklassen für den Zeitraum 07/2018 – 03/2020 ermittelt und den langjährigen Aufzeichnungen aus dem Zeitraum 2005 – 2018 gegenübergestellt. Das in Abbildung 24 dargestellte Ergebnis weist in den einzelnen Klassen nur geringe Abweichungen mit einer tendenziell etwas höheren Gewichtung kleiner Abflussvolumina mit $V \leq 1 \text{ m}^3$ auf, d.h. die beprobten Ereignisse können trotz der vor allem in 2018 verzeichneten regenarmen Perioden als repräsentativ für die vergangenen 15 Jahre angesehen werden.

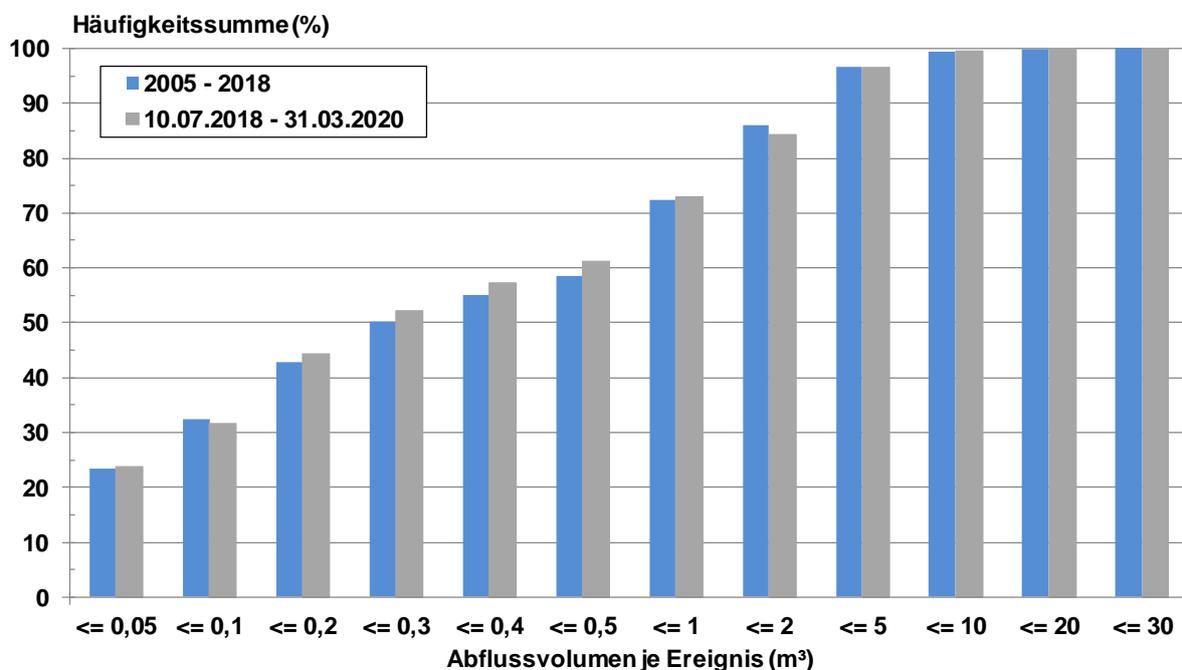


Abbildung 24: Häufigkeitssummen der abflusswirksamen Volumina im Zeitraum 07/2018 – 03/2020 für unterschiedliche Volumenklassen im Vergleich zum langjährigen Mittel, berechnet aus Regenmesseraufzeichnungen unter Annahme eines Abflussbeiwertes $\psi = 0,7$

Für eine orientierende Betrachtung der Niederschlagscharakteristika in Form einer prozentualen Verteilung der Niederschlagsanteile über die Ereignisdauer erfolgte eine Unterteilung der Gesamtdauer eines Einzelereignisses in fünf gleiche Zeitintervalle. Anschließend wurde das Volumen im jeweiligen Intervall und dessen prozentualer Anteil, bezogen auf das Gesamtvolumen des Ereignisses, berechnet. Aus allen Berechnungsergebnissen wurden dann für die fünf Zeitklassen die Mittelwerte gebildet. Das Ergebnis ist in Abbildung 25 für die Zeiträume 2005 – 2018 und 07/2018 – 03/2020 dargestellt. Für beide betrachtete Zeiträume wird eine Anfangs- und Endbetonung auf nahezu gleichem Niveau verzeichnet. Im langjährigen Mittel fallen innerhalb der ersten

Zeitklasse 28,3% des Gesamtvolumens eines Ereignisses an, für den Beprobungszeitraum werden 27,5% ermittelt. Im zweiten bis vierten Fünftel der Ereignisdauer betragen die Volumenanteile zwischen 14 – 15,8%. Im letzten Fünftel werden in beiden Fällen ca. 26% ermittelt. Der Untersuchungszeitraum ist somit im Vergleich zum langjährigen Mittel auch hinsichtlich der Niederschlagscharakteristik als repräsentativ anzusehen.

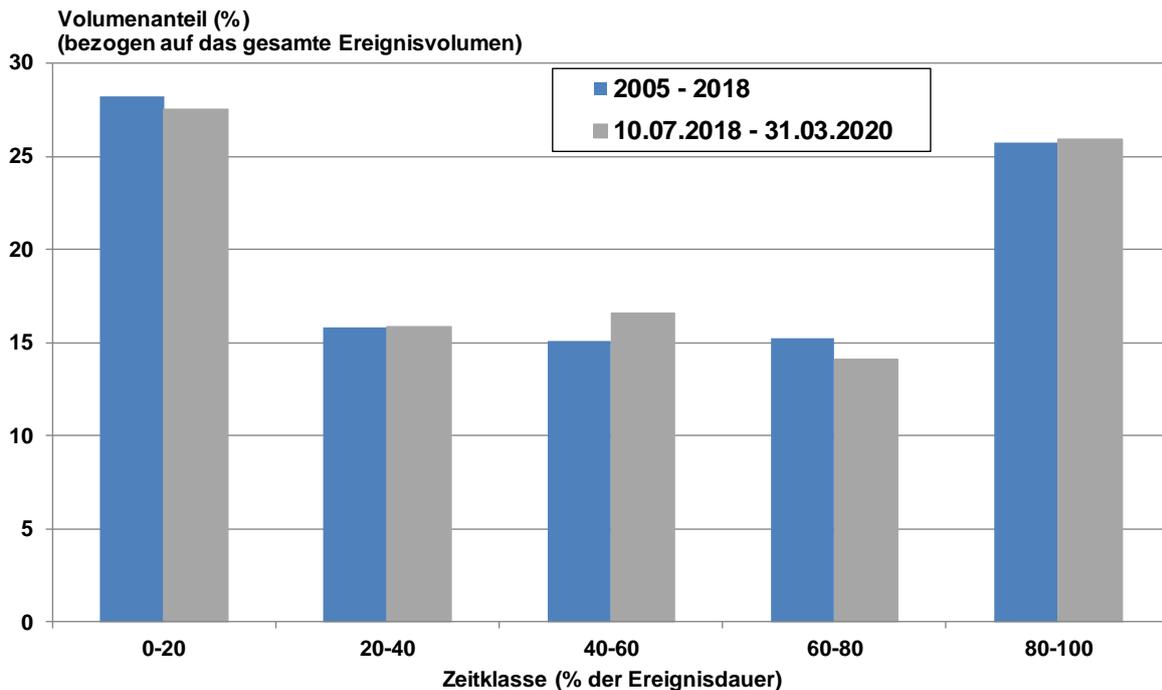


Abbildung 25: Prozentuale Verteilung der Niederschlagsvolumina innerhalb von 5 Zeitklassen, bezogen auf das Gesamtvolumen eines Niederschlagsereignisses, im Zeitraum 07/2018 – 03/2020 im Vergleich zum langjährigen Mittel

Anmerkungen:

- Anstelle des Volumens könnte auch die Niederschlagshöhe verwendet werden, dies hätte aber keine Auswirkung auf das Resultat der prozentualen Verteilung.
- In die Berechnung gingen alle Niederschlagsereignisse mit einer Dauer von $t \geq 5$ Minuten ein.

5.3 Meteorologie

Die meteorologischen Daten der Wetterstation an der TH OWL wurden für den Zeitraum 01.01.2018 – 31.03.2020 hinsichtlich der Windverhältnisse ausgewertet. Die prozentuale Verteilung der Windrichtungen ist für sechs Windklassen, berechnet aus Zehnminutenmittelwerten, in Abbildung 26 dargestellt. Vorwiegend sind demnach Strömungsrichtungen im Bereich Süd bis Nordwest mit Windgeschwindigkeiten kleiner 3 m/s zu verzeichnen. Der Schwerpunkt liegt dabei im Bereich Westsüdwest bis West.

In Abbildung 27 sind die prozentualen Anteile der Windgeschwindigkeiten innerhalb der sechs Windgeschwindigkeitsklassen dargestellt. In rund 91% aller Messungen liegen die Zehnminutenmittelwerte in einem Bereich von 0 – 3 m/s, und nur 9% weisen höhere Geschwindigkeiten auf.

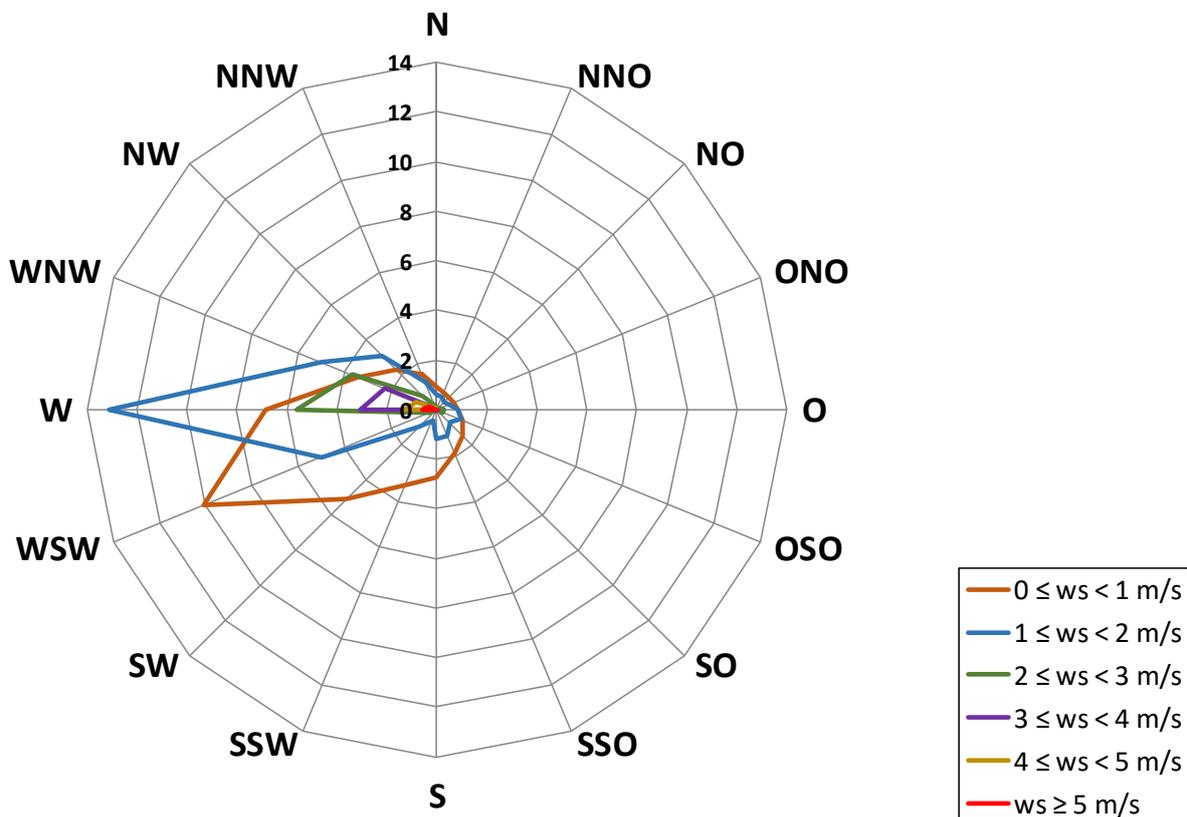


Abbildung 26: Prozentuale Windrichtungsverteilung für unterschiedliche Windgeschwindigkeitsklassen am Standort der TH OWL im Zeitraum 01.01.2018 – 31.03.2020, berechnet aus Zehnminutenmittelwerten

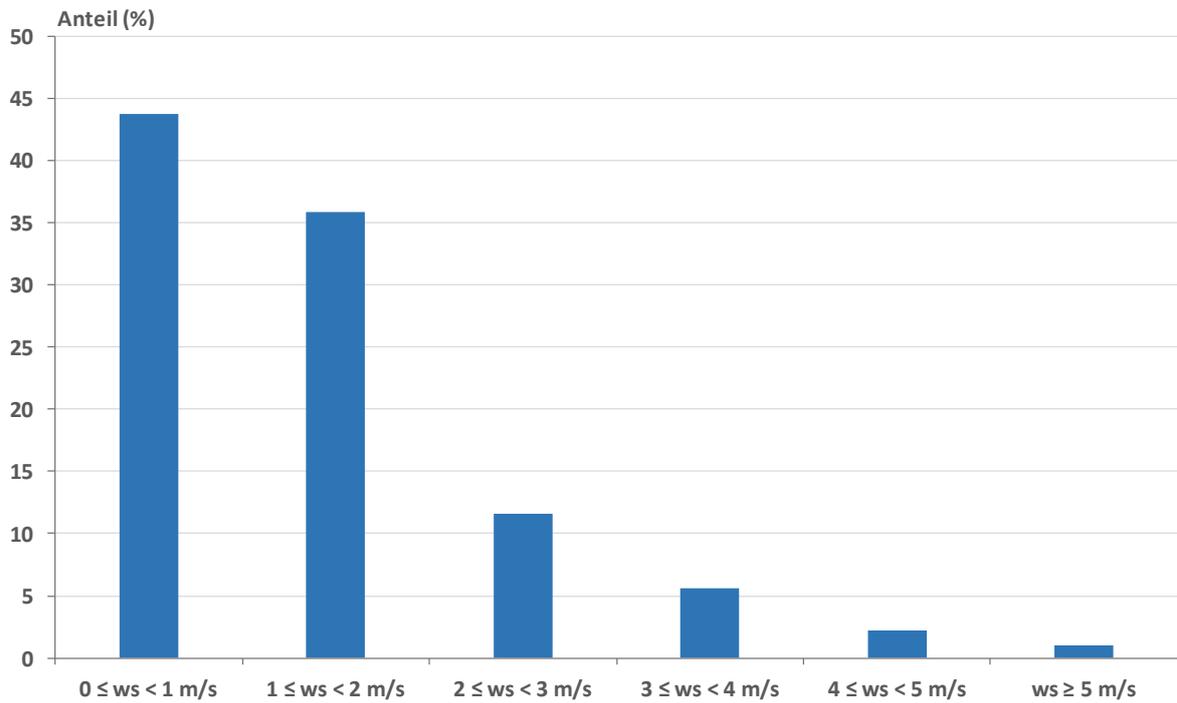


Abbildung 27: Verteilung der Windgeschwindigkeiten für unterschiedliche Windgeschwindigkeitsklassen am Standort der TH OWL im Zeitraum 01.01.2018 – 31.03.2020, berechnet aus Zehnminutenmittelwerten

5.4 Beprobte Ereignisse

5.4.1 Anzahl und Dauer

Im Untersuchungszeitraum wurden 81 von 251 abflusswirksamen Niederschlagsereignissen mit mehr als 900 Einzelproben erfasst. Die Verteilung der beprobten Ereignisse innerhalb von 8 Volumenklassen für das Abflussvolumen ist in Abbildung 28 dargestellt. Als Datenbasis wurden hierbei die über den Q-Logger gemessenen Abflussvolumina zugrunde gelegt. Der überwiegende Anteil der Probenahmen erfolgte demnach in den Volumenklassen 0,5 – 5,0 m³.

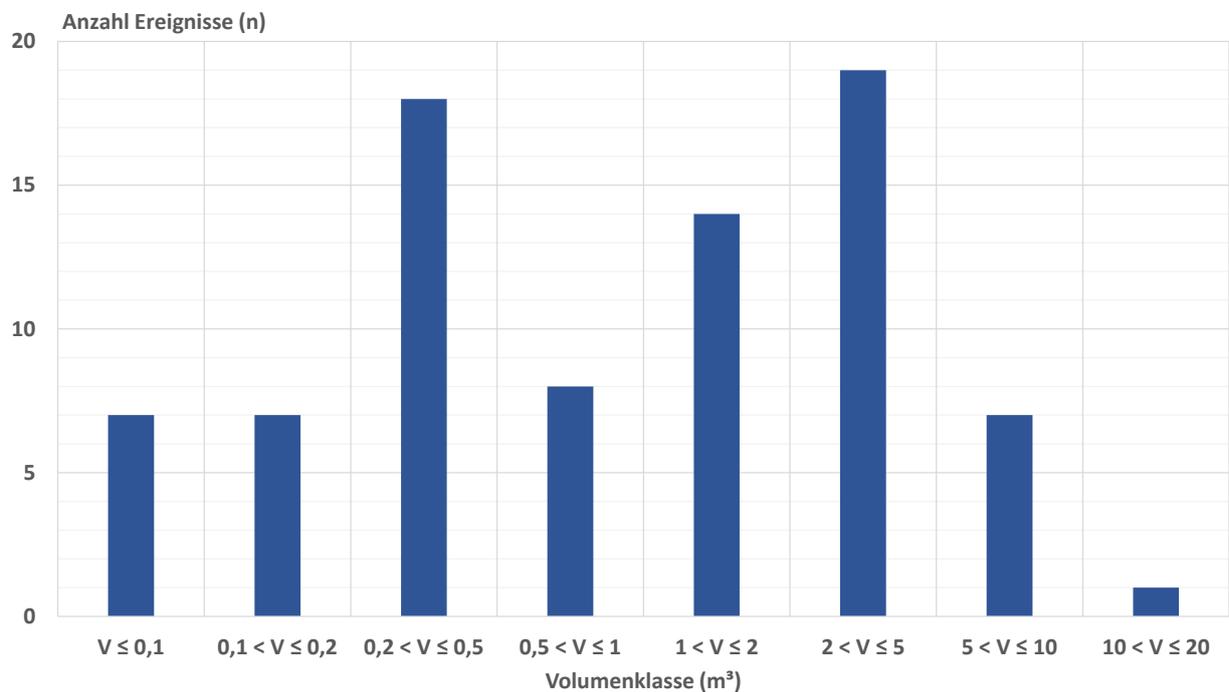


Abbildung 28: Anzahl der beprobten Niederschlagsereignisse, verteilt auf 8 Volumenklassen

Die Verteilung der beprobten Ereignisse innerhalb von 8 Zeitklassen für die Niederschlagsdauer ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Mehrzahl der beprobten Niederschlagsereignisse wiesen demzufolge eine Dauer zwischen 2 und 8 Stunden auf.

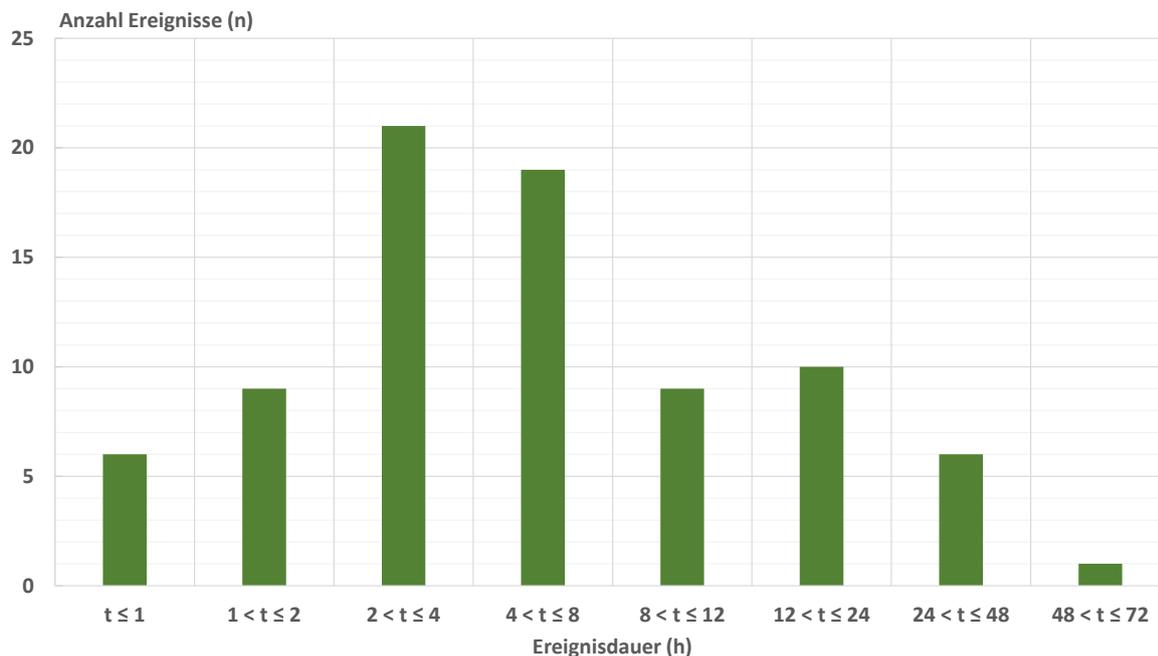


Abbildung 29: Anzahl der beprobten Niederschlagsereignisse, verteilt auf 8 Zeitklassen für die Ereignisdauer

In Tabelle 12 ist eine zusammenfassende Aufstellung der Niederschlagsereignisse während des gesamten Untersuchungszeitraumes mit den hydrologischen und hydraulischen Kennzahlen dargestellt. Der Abflussbeiwert ψ wurde aus den mittels Durchflussmesser (Q-Logger) bestimmten Volumina berechnet. Von insgesamt 251 Einzelereignissen mit einer Mindestniederschlagshöhe von $h_N \geq 0,5$ mm wurden im Rahmen der durchgeführten 81 Beprobungen 69 Ereignisse vollständig erfasst. Die Abweichungen zu den in Tabelle 11 aufgeführten Werte resultieren aus dem hier verwendeten Filter für die Mindestniederschlagshöhe ($h_N \geq 0,5$ mm). Das effektiv beprobte Volumen des Niederschlagsabflusses betrug mit 124 m^3 rund 31% des gesamten abflusswirksamen Niederschlags von 404 m^3 .

Tabelle 12: Übersicht über die Anzahl der Niederschlagsereignisse und der Ereignisbeprobungen sowie der jeweiligen Volumina für den gesamten Untersuchungszeitraum 07/2018 – 03/2020

Auswertung der Ereignisbeprobungen für den Untersuchungszeitraum 07/2018 - 03/2020	
Gesamtanzahl Niederschlagsereignisse mit $h_N \geq 0,5$ mm	251
Summe Niederschlagshöhe h_N	1.267 mm
Summe Niederschlagsvolumen, bez. auf $A_{\text{red.}} = 420 \text{ m}^2$	532 m^3
Summe abflusswirksames Volumen für $\psi = 0,76$	404 m^3
Anzahl beprobte Ereignisse	81
davon vollständig beprobte Ereignisse	69
Gesamtvolumen aller Probenahmeereignisse	151 m^3
Anteil des effektiv beprobten Volumens	124 m^3

5.4.2 Darstellung ausgewählter Ereignisse

Nachfolgend werden zur Veranschaulichung der Methodik und repräsentativ für zwei Beprobungsvorgänge die Aufzeichnungen aus dem Regenmesser und dem Q-Logger zusammen mit den Abflüssen aus dem KOSIM-Modell dargestellt. Zusätzlich sind die Zeitpunkte der Probenahme aus dem Protokoll des Probenehmers abgetragen.

Abbildung 30 zeigt ein Ereignis vom 28.05.2019, welches an einem Werktag stattfand und mit insgesamt 16 Proben vollständig erfasst worden ist. Die Probenflaschen 1 – 5 wurden hierbei mit einer hohen und die Flaschen 6 – 16 mit einer mittleren (zeitlichen) Auflösung befüllt.

Das aufgezeichnete Abflussvolumen betrug $V = 1,55 \text{ m}^3$ und der dabei registrierte maximale Volumenstrom $Q_{\text{max.}} = 1,64 \text{ l/s}$. Die mit dem Q-Logger gemessenen Volumenströme weisen eine gute quantitative und qualitative Übereinstimmung mit den berechneten Abflüssen aus den Aufzeichnungen des Regenmessers und dem KOSIM-Modell auf.

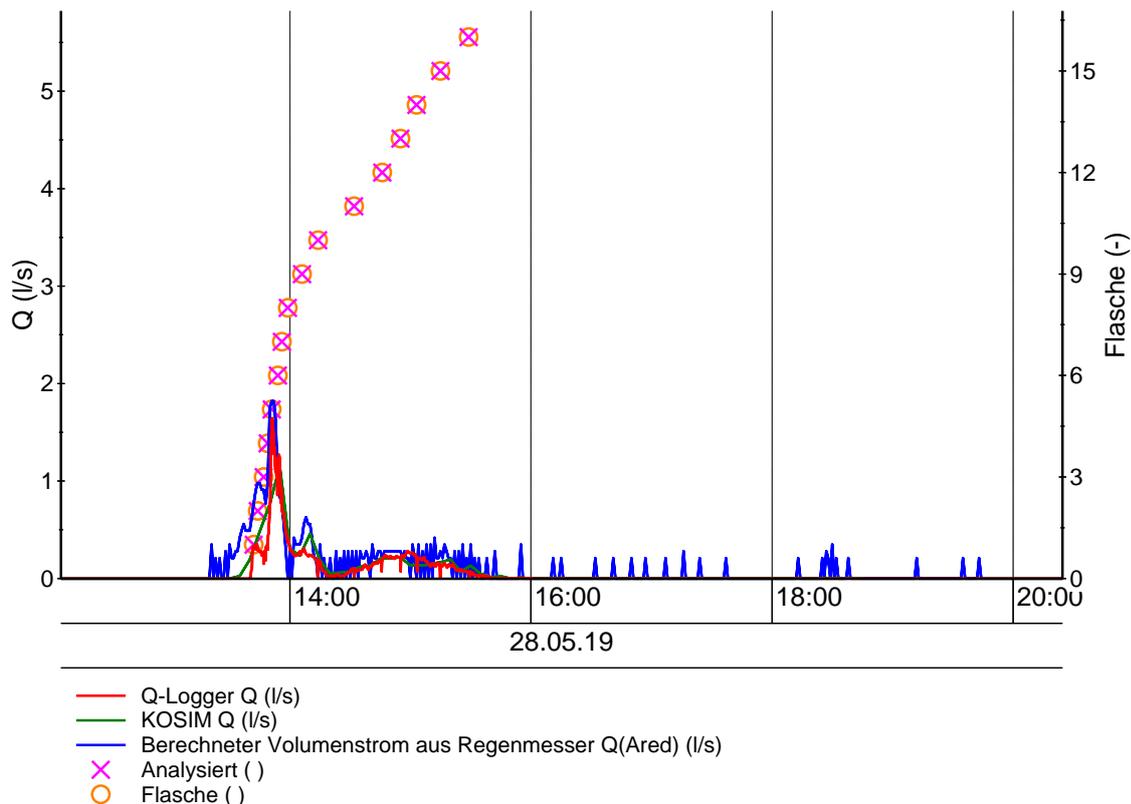


Abbildung 30: Niederschlag und gemessene sowie berechnete Durchflüsse mit Kennzeichnung der Probenahme für ein Regenereignis am 28.05.2019

Ein Beispiel für die Erfassung mehrerer Niederschlagsereignisse innerhalb eines Beprobungszeitraumes ist für den 11.07.2019, ebenfalls ein Werktag, in Abbildung 31 wiedergegeben. Hierbei wurden zwei Einzelereignisse erfasst, von denen das erste mit einem abfließenden Volumen von nur 100 Litern (!) und einem maximalen Volumenstrom von $Q_{\max.} = 0,08 \text{ l/s}$ zeitlich hoch aufgelöst beprobt wurde (5 Proben).

Für das zweite Ereignis wurde das Abflussvolumen mit $V = 3,01 \text{ m}^3$ und der maximale Volumenstrom mit $Q_{\max.} = 2,83 \text{ l/s}$ ermittelt. Die Beprobung erfolgte hierbei für die Flaschen 6 – 20 mit einer mittleren und für die Flaschen 21 – 24 mit einer geringen zeitlichen Auflösung.

Wie bereits in dem in Abbildung 30 dargestellten Beispiel weisen die Abflussganglinien eine gute Übereinstimmung auf.

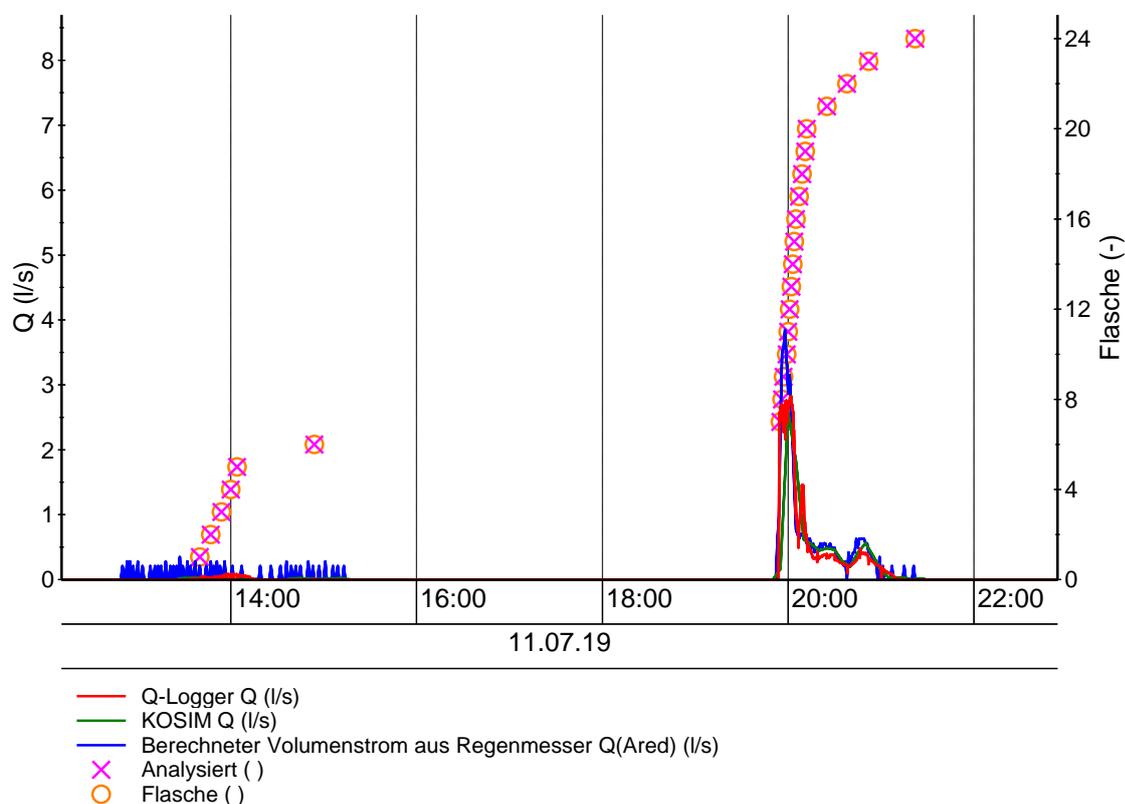


Abbildung 31: Niederschlag und gemessene sowie berechnete Durchflüsse mit Kennzeichnung der Probenahme für zwei Regenereignisse am 11.07.2019

5.5 Verkehrsaufkommen DTV

Die Aufzeichnungen der zwei Verkehrszählgeräte (Traffic-Counter) wurden gemäß der in Tabelle 2 (Abschnitt 4.1.1.5) dargestellten Längenbereiche den entsprechenden vier Fahrzeugklassen zugeordnet. Neben der weitergehenden Auswertung des Verkehrsaufkommens während der Trockenphasen und der Niederschlagsereignisse wurde auch der durchschnittliche Tagesverkehr (DTV) für den Standort ermittelt und mit den Daten, welche für das Jahr 2010 vorlagen, verglichen.

Für die Auswertung des DTV wurden die Aufzeichnungen des Jahres 2019 verwendet, da dieses Kalenderjahr im Untersuchungszeitraum komplett erfasst worden ist. Die hierfür durchgeführte Zusammenfassung in sogenannte Fahrzweckgruppen erfolgte gemäß der Methodik für die Straßenverkehrszählung der Bundesanstalt für Straßenwesen (Kathmann et al., 2005) der in Tabelle 13 dargestellten Klassen.

Tabelle 13: Verwendete Fahrzweckgruppen für die Auswertung der Daten aus den Verkehrszählungen, nach Kathmann et al., 2005

Fahrzweckgruppe	Erläuterung
Mo-So	alle Tage des Jahres
Werktags	Werktage Mo-Sa außerhalb der Schulferien
Urlaubszeit	Urlaubswerktag Mo-Sa während der Schulferien
Sonn- / Feiertage	alle Sonn- und Feiertage

Tabelle 14 stellt die Ergebnisse aus der Auswertung der Verkehrsaufzeichnungen für das Jahr 2019 den aus einer vorangegangenen Zählung durch Straßen NRW in 2010 ermittelten Zahlen gegenüber. Zu beachten ist, dass bei der automatisierten Erfassung der Fahrzeuglängen nicht zwischen den Fahrzeugklassen Rad, Krad, Lieferwagen (LfW), Busse, LKW ohne Anhänger (LoA) und Lastzüge (Lzg) unterschieden werden kann. Im Bereich der Zweiräder sind daher in 2019 die Werte für Fahrräder und Kräder zusammengefasst. Gleiches gilt für die Klasse der großen Fahrzeuge, die sich nur in LfW und Lzg unterteilen lassen. Hinsichtlich des täglichen KFZ-Aufkommens werden innerhalb der Fahrzweckgruppen kaum signifikante Unterschiede zwischen 2010 und 2019 verzeichnet. Lediglich für die Fahrzweckgruppe „Urlaubszeit“ wurden in 2019 mit rund 11.000 Kfz/d signifikant weniger Fahrzeuge als in 2010 festgestellt. Damals betrug das Aufkommen noch rund 12.800 Kfz/d. Eine weitere Abweichung ist die in 2019 deutlich geringere Anzahl an Krädern an Sonn- und Feiertagen, die aber für das gesamte Verkehrsaufkommen kaum ins Gewicht fällt. Die Bedingungen am Beprobungsstandort haben sich somit gegenüber 2010 nicht signifikant geändert.

Tabelle 14: Verkehrszählungsdaten aus 2019 und 2010

Straße	Fahrzweckgruppe	KFZ 2019	Personen- verkehr	Güter- verkehr	Schwer- verkehr	Rad	Krad	PKW	LfW	Bus	LoA	Lzg
		(KFZ/d)										
B64	Mo-So	12.072	10.491	1.581	490		235	10.256	1.091			490
	Werktags	13.218	11.344	1.874	614		264	11.080	1.260			614
	Urlaubszeit	11.004	9.544	1.460	437		219	9.325	1.023			437
	Sonn- / Feiertage	8.831	8.259	572	76		141	8.118	496			76

Straße	Fahrzweckgruppe	KFZ 2010	Personen- verkehr	Güter- verkehr	Schwer- verkehr	Rad	Krad	PKW	LfW	Bus	LoA	Lzg
		(KFZ/d)										
B64	Mo-So	12.102	10.874	1.228	1.072	15	268	10.524	238	82	267	723
	Werktags	12.806	11.380	1.426	1.252	12	242	11.042	270	96	320	836
	Urlaubszeit	12.807	11.303	1.504	1.334	6	190	11.041	242	72	303	959
	Sonn- / Feiertage	8.592	8.449	143	72	38	463	7.943	114	43	25	4

In Abbildung 32 sind die mittleren täglichen Kfz-Zahlen für die vier Fahrzeugklassen, getrennt nach Fahrtrichtung, für die einzelnen Wochentage aufgeführt. Augenscheinlich ist das Fahrzeugaufkommen in Fahrtrichtung stadteinwärts stets höher als das in die Gegenrichtung. Dies wird darauf zurückgeführt, dass neben dem Durchgangsverkehr in Richtung Hannover / Hameln Berufspendler und Besucher der Stadt Höxter die An- und Abfahrt offensichtlich auf unterschiedlichen Wegen zurücklegen.

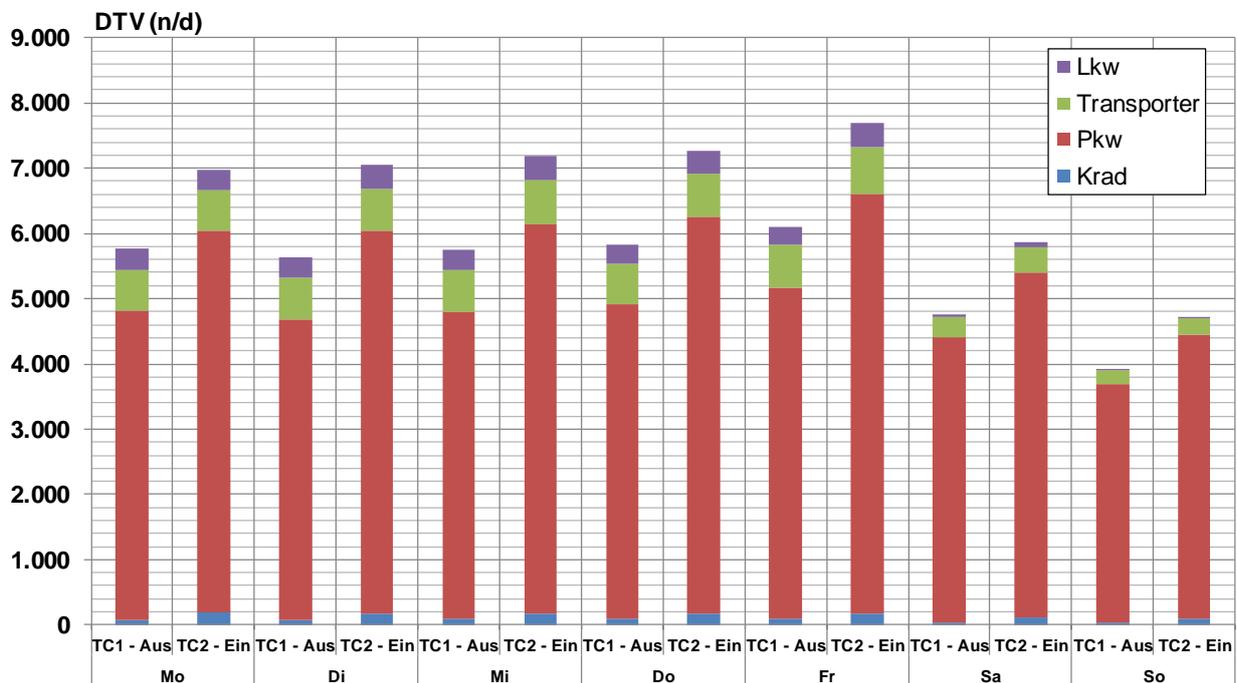


Abbildung 32: Durchschnittliches tägliches Verkehrsaufkommen für beide Fahrtrichtungen innerhalb der vier detektierten Fahrzeugklassen am Beprobungsstandort für das Jahr 2019

5.6 Wasserqualitätsparameter

Alle nachfolgend dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf den Untersuchungszeitraum 07/2018 – 03/2020, in dem die Beprobungen des Niederschlagsabflusses durchgeführt worden sind.

Die Darstellung der allgemeinen Parameter erfolgt in Form von sogenannten Boxplot-Diagrammen jeweils für den gesamten Beprobungszeitraum sowie unterteilt in die einzelnen Quartale, um eventuell auftretende jahreszeitliche Schwankungen zu dokumentieren. Die ausgefüllte Box stellt den Perzentilbereich von 25 – 75% dar. Die Linie innerhalb der Box repräsentiert den Medianwert, der Punkt den arithmetischen Mittelwert. Die Minimal- und Maximalwerte sind durch die Enden der sogenannten Whisker gekennzeichnet. Da diese auch Ausreißerwerte beinhalten, die eine extreme Spannweite aufweisen können, wird in einzelnen Fällen die Skalierung geändert, um eine verbesserte Lesbarkeit zu erreichen.

Für ausgewählte Ereignisse erfolgt zusätzlich eine Darstellung des Verlaufes über das beprobte Einzelereignis.

5.6.1 Allgemeine Parameter

5.6.1.1 pH-Wert

In Abbildung 33 sind die Messwerte des Parameters pH-Wert dargestellt. Über den gesamten Untersuchungszeitraum wird ein Medianwert im neutralen Bereich von $\text{pH} = 6,9$ verzeichnet, der bei Betrachtung der einzelnen Quartale tendenziell einem jahreszeitlichen Einfluss unterliegt. Die niedrigsten Median-Werte werden mit $\text{pH} = 6,6 - 6,9$ in den Quartalen Q2 und Q3 des Sommerhalbjahres verzeichnet. Während des Winterhalbjahres in den Quartalen Q4 und Q1 steigt der Wert auf $\text{pH} = 7,0 - 7,5$. Insgesamt liegt die Schwankungsbreite der Minimal- und Maximalwerte zwischen dem schwach sauren und schwach basischen Bereich.

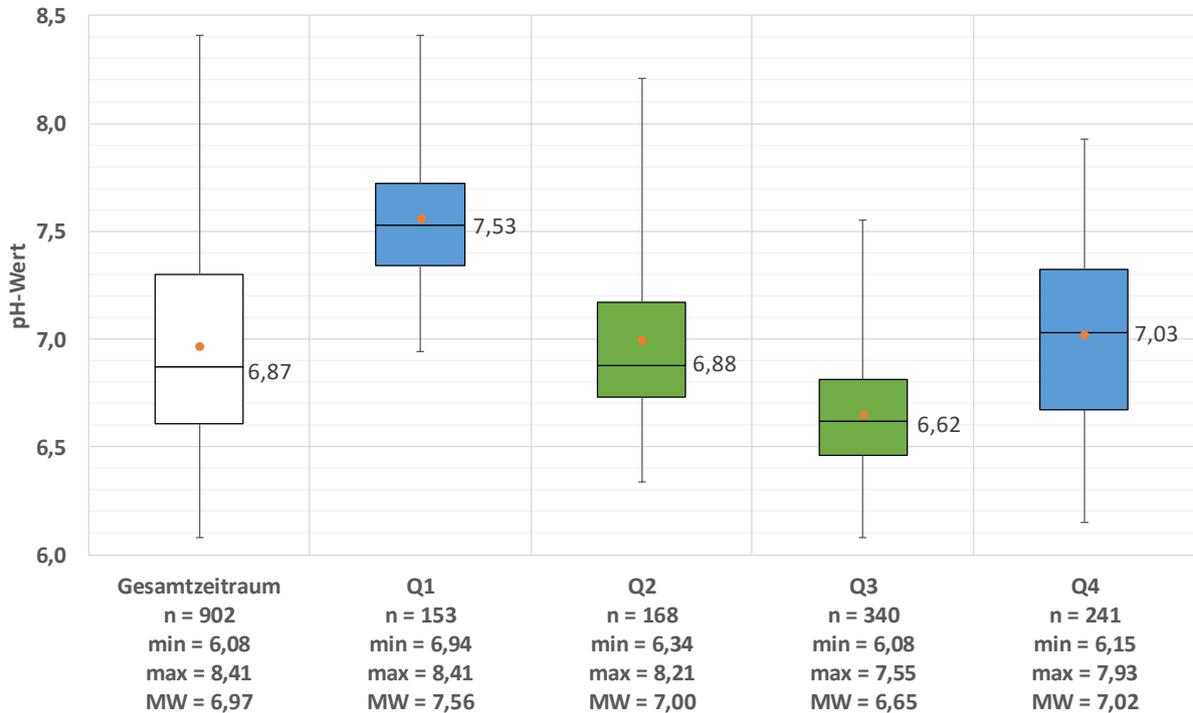


Abbildung 33: Statistische Auswertung des Parameters pH-Wert für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Bei der Mehrzahl der beprobten Ereignisse wird eine gewisse Abhängigkeit des pH-Wert-Verlaufes vom aufgezeichneten Volumenstrom beobachtet. In Abbildung 34 sind zwei ausgewählte Ereignisse vom 03.04.2019 und vom 11.07.2019 mit den in den Einzelproben gemessenen pH-Werten und den aufgezeichneten Durchflüssen des Q-Loggers dargestellt. Der Verlauf ist nicht in allen Ereignissen so ausgeprägt wie in den beiden Beispielen, jedoch tendenziell stets zu beobachten. Deutlich zu erkennen ist ein Anstieg des pH-Wertes innerhalb eines Ereignisses bei Auftreten einer weiteren Abflussspitze, wie dies am 03.04.2019 gegen 21:55 Uhr der Fall ist. Auch während des Ereignisses vom 11.07.2019 kann dieser Effekt gegen 20:08 Uhr abgelesen werden, bei dem der Volumenstrom kurzfristig wieder bis auf $Q = 1,5$ l/s angestiegen ist.

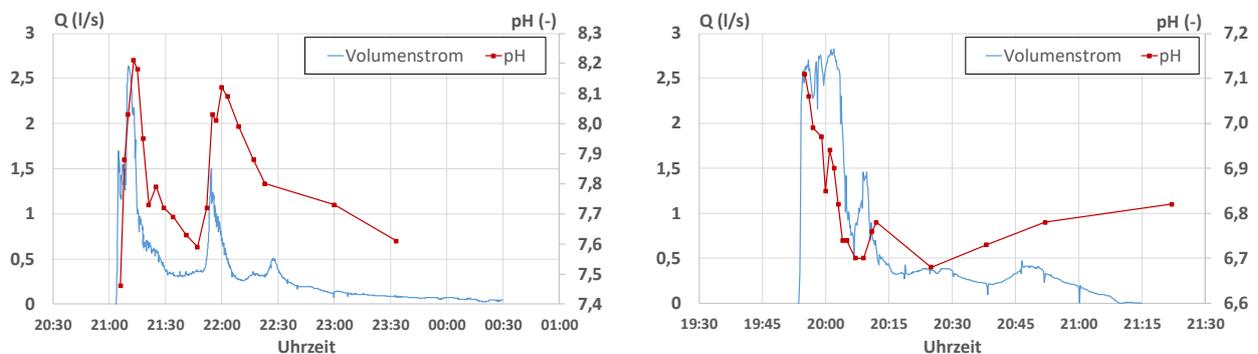


Abbildung 34: Verlauf des Abflussvolumenstromes und des Parameters pH während eines Ereignisses; ausgewählte Beispiele
 Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019

5.6.1.2 Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der Bestimmungen des Parameters Leitfähigkeit sind in Abbildung 35 sowohl für den gesamten Untersuchungszeitraum als auch für die einzelnen Quartale dargestellt. Bedingt durch den Einsatz von Tausalzen auf der Verkehrsfläche wurden im Winterhalbjahr im Vergleich zu der übrigen Beprobungszeit wiederholt extrem hohe Werte gemessen. Aus Gründen der Ablesbarkeit wurde daher die Skalierung der Y-Achse angepasst, was z.T. zu Abschneidungen im Maximalbereich der Messwerte führt. Über den Gesamtzeitraum beträgt der Medianwert LF = 129 $\mu\text{S}/\text{cm}$, wobei eine recht starke Abweichung vom arithmetischen Mittelwert zu beobachten ist, der mit LF = 381 $\mu\text{S}/\text{cm}$ deutlich oberhalb des 75%-Perzentils liegt und somit auf eine rechtsschiefe Verteilung der Daten schließen lässt.

In den Quartalen Q4 und Q1 des Winterhalbjahres werden die höchsten Maximalwerte infolge des Einsatzes von Tausalzen mit einer stärkeren Ausprägung während des ersten Quartals verzeichnet. Während des Sommerhalbjahres liegen die Werte auf einem geringeren Niveau, insbesondere während des zweiten Quartals. Der leichte Anstieg im dritten Quartal könnte auf Versäuerungseffekte bei dem organischen Material zurückzuführen sein, welches in Form von Fruchtkörpern oder Laub vermehrt auf den Straßenkörper gelangt. Dies korreliert mit dem schwach sauren pH-Wert während dieses Zeitabschnittes (vgl. Abbildung 33).

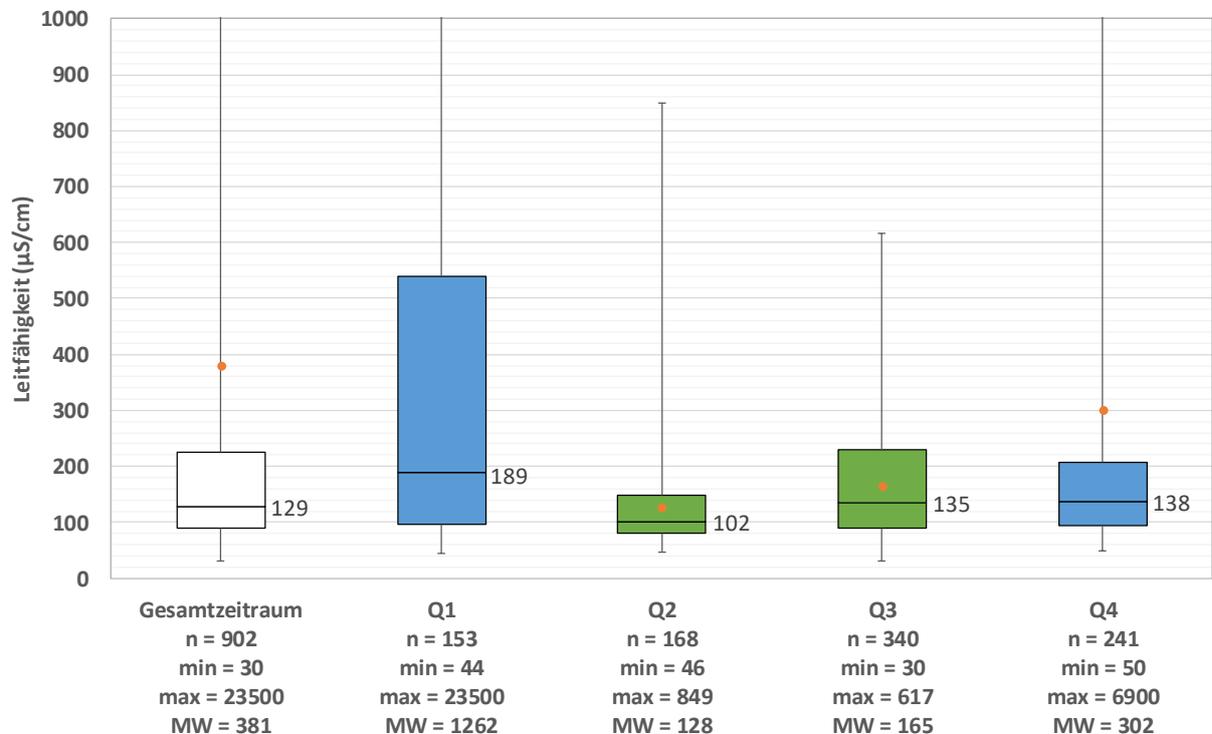


Abbildung 35: Statistische Auswertung des Parameters Leitfähigkeit für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Die höchsten Leitfähigkeitswerte werden stets zu Beginn eines Ereignisses beobachtet, wenn ionische Wasserinhaltsstoffe von der Verkehrsfläche gespült werden. In der Regel nehmen die Werte im weiteren Verlauf dann infolge eines Verdünnungseffektes rasch ab, wie dies in Abbildung 36 für zwei ausgewählte Niederschlagsereignisse dargestellt ist. Der in den letzten Proben bei beiden Ereignissen erkennbare leichte Anstieg der Leitfähigkeit trat relativ häufig auch in anderen Probenserien auf. Eine mögliche Ursache hierfür könnten Lösungsprozesse von Stoffen (Salzen) sein, die erst in einer gewissen Kontaktzeit mit dem Niederschlagswasser stattfinden.

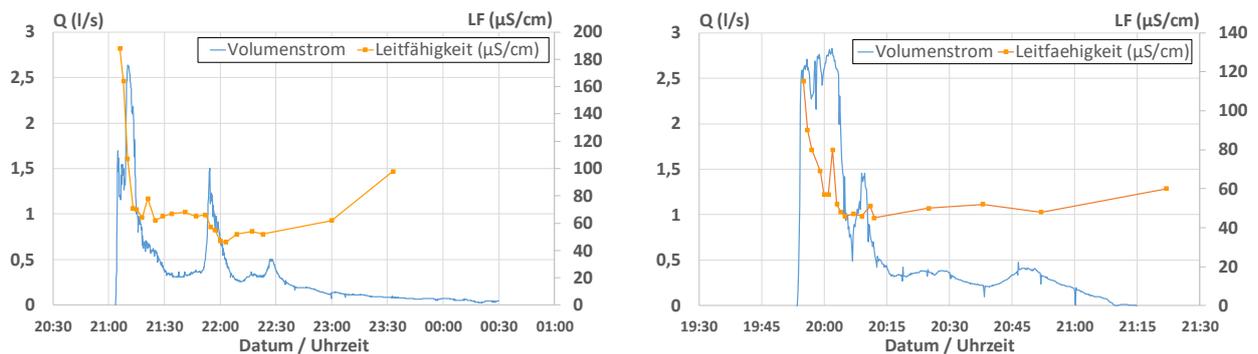


Abbildung 36: Verlauf des Parameters Leitfähigkeit während eines Ereignisses; ausgewählte Beispiele; Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019

5.6.1.3 Trübung

Die Werte aus den Trübungsmessungen sind in Abbildung 37 für den gesamten Zeitraum und die einzelnen Quartale abgetragen. Der Median aller Messwerte beträgt 84 FNU, wobei der Mittelwert mit 179 FNU mehr als doppelt so hoch ausfällt und über dem 75%-Perzentil liegt. Dies ist durch relativ wenige Messwerte bedingt, die vergleichsweise extrem hoch waren.

Die Mediane der einzelnen Quartale weisen eine klare Abhängigkeit von der Jahreszeit auf. Sie sind im Winterhalbjahr mit 154 FNU bzw. 89 FNU deutlich höher als im Sommerhalbjahr, in dem vor allem im zweiten Quartal der Medianwert nur bei 58 FNU liegt. Einige besonders hohe Werte des ersten Quartals werden auf den saisonalen Einsatz von Tausalzen zurückgeführt, da in den betreffenden Proben die Leitfähigkeitswerte ebenfalls sehr hoch ausgefallen sind.

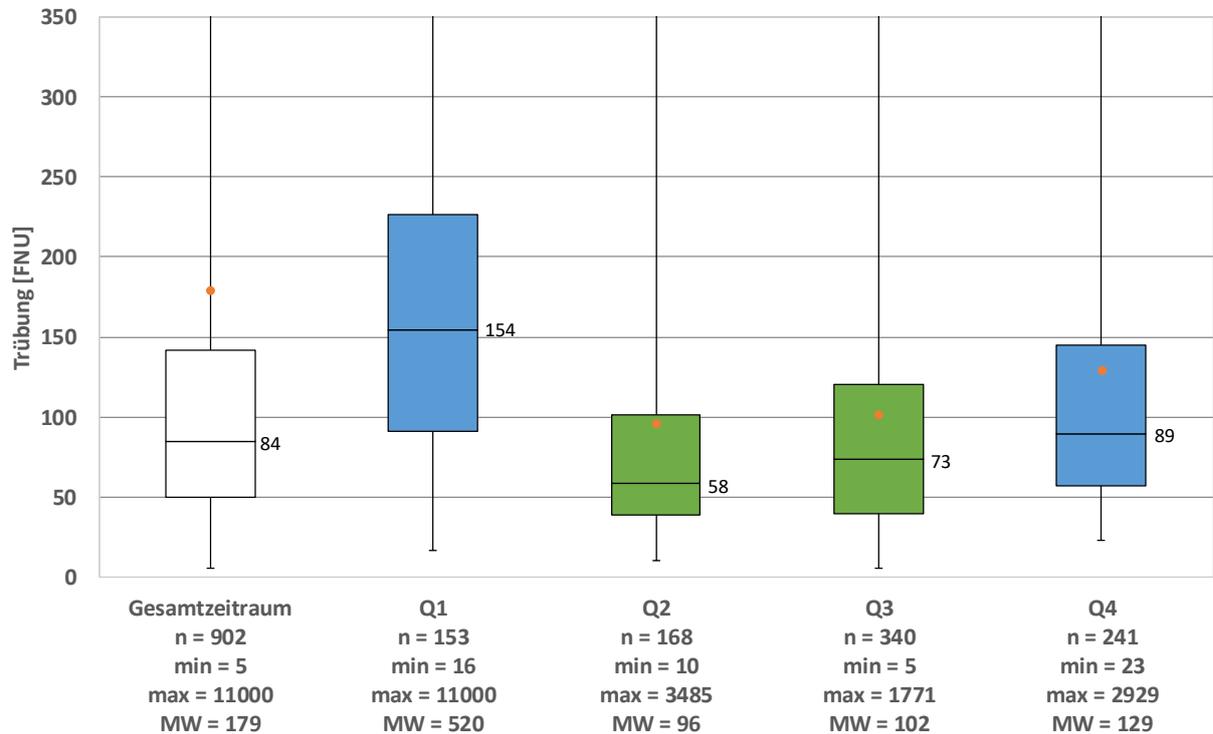


Abbildung 37: Statistische Auswertung des Parameters Trübung für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Bei den meisten Ereignissen kann auch eine Abhängigkeit der Trübung vom Volumenstrom beobachtet werden, wie dies bei den Parametern pH und Leitfähigkeit der Fall ist. Die zu Beginn eines Ereignisses höheren Werte nehmen rasch ab und steigen bei Auftreten einer weiteren Abflussspitze in vielen Fällen, allerdings nicht bei allen Ereignissen, wieder an. In den beiden Beispielen in Abbildung 38 ist dieser Effekt bei dem Ereignis vom 03.04.2019 deutlich zu erkennen, während bei dem Ereignis vom 11.07.2019 die Ausprägung nicht so stark ausfällt.

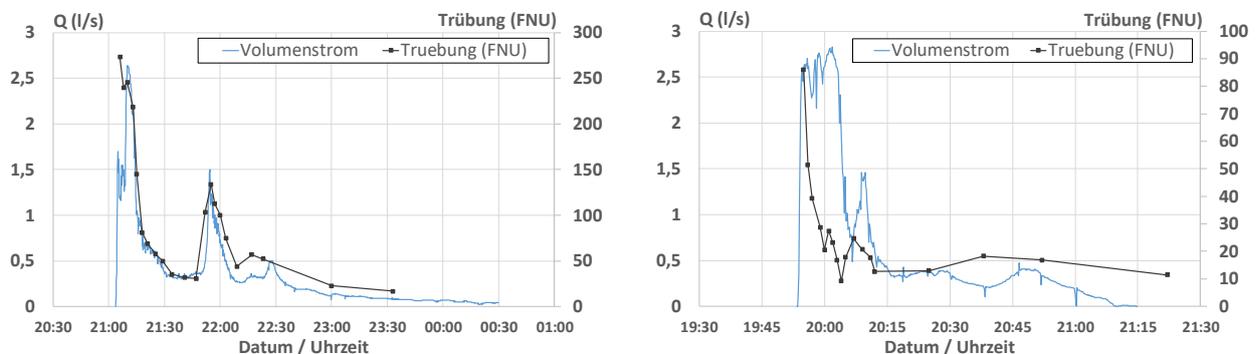


Abbildung 38: Verlauf des Parameters Trübung während eines Ereignisses; ausgewählte Beispiele; Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019

5.6.2 Abfiltrierbare Stoffe

Die Bestimmung des Parameters Abfiltrierbare Stoffe erfolgte gemäß der Beschreibung in Abschnitt 4.2.2 getrennt nach den Fraktionen AFS₆₃ und AFS_{grob}.

5.6.2.1 AFS_{gesamt}

Die Summe der beiden Parameter AFS₆₃ und AFS_{grob} ist als AFS_{gesamt} in Abbildung 39 für den gesamten Untersuchungszeitraum und die einzelnen Quartale dargestellt. Der Medianwert aller Messungen beträgt demnach 129 mg/l und liegt deutlich unter dem arithmetischen Mittelwert von 228 mg/l. Für das 25%-Perzentil werden 72 mg/l und für das 75%-Perzentil 291 mg/l ermittelt. Der Maximalwert aller Messungen war erheblich höher, er lag bei 3.232 mg/l.

Für den Parameter wird ein ausgeprägter Jahresverlauf mit den höchsten Konzentrationen im ersten Quartal beobachtet, was insbesondere auf den hohen Anteil der Fraktion AFS₆₃ zurückzuführen ist. Der Median erreicht hierbei einen Wert von 210 mg/l und nimmt sukzessive über die folgenden Quartale bis auf einen Wert von 95 mg/l im vierten Quartal ab.

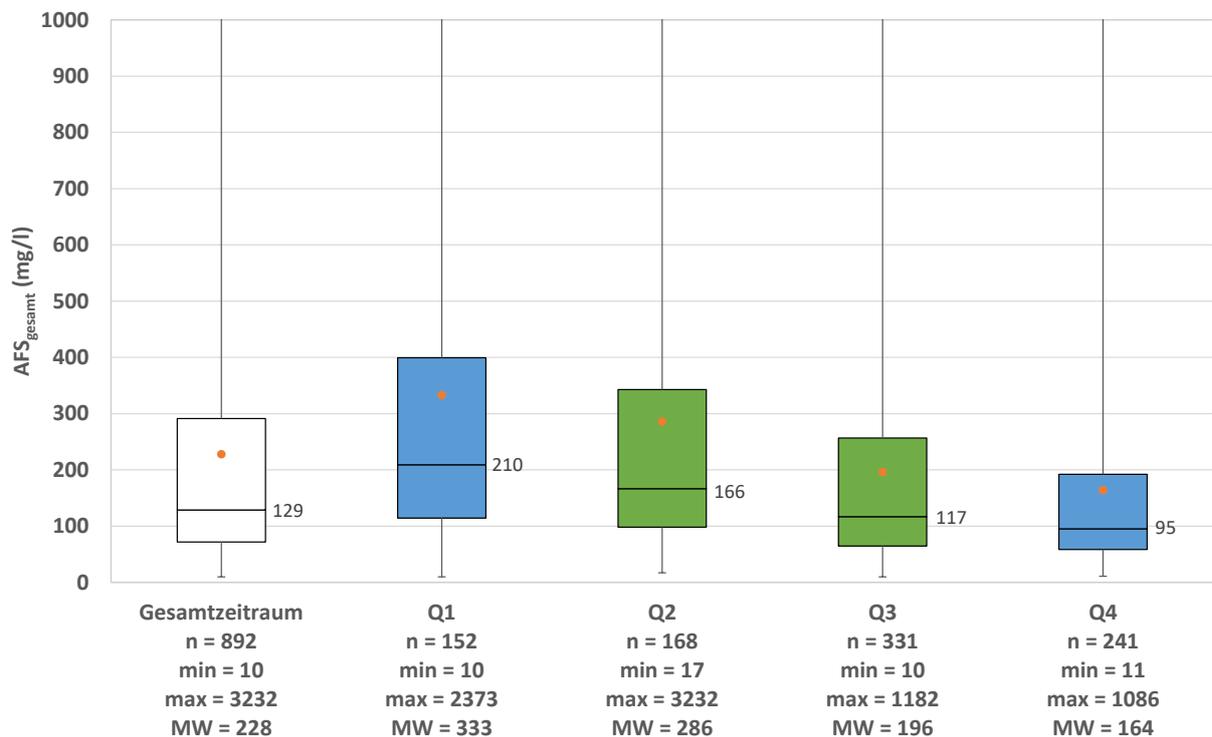


Abbildung 39: Statistische Auswertung des Parameters AFS_{gesamt} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Bei dem überwiegenden Anteil der beprobten Ereignisse kann eine Abhängigkeit der AFS-Konzentration vom Volumenstrom beobachtet werden. Dies betrifft je nach Dauer und Charakteristik des Ereignisses entweder die beiden Fraktionen AFS₆₃ und AFS_{grob}

oder nur eine einzelne Fraktion. In Abbildung 40 sind exemplarisch zwei Niederschlagsereignisse mit den aufgezeichneten Daten des Q-Loggers und den Konzentrationsverläufen für die beiden AFS-Fraktionen und für AFS_{gesamt} dargestellt.

Während des Ereignisses vom 03.04.2019 folgt der Verlauf der AFS-Konzentrationen dem aufgezeichneten Volumenstrom. Am Ereignisbeginn, der einen Volumenstrom von $Q_{\max.} \approx 2,6$ l/s aufweist, beträgt die Anfangskonzentration an AFS_{gesamt} ca. 1.000 mg/l. Diese nimmt mit anhaltendem Abfluss rasch auf einen Wert von ca. 35 mg/l ab und steigt bei Erreichen der zweiten hydraulischen Spitze ($Q \approx 1,5$ l/s) gegen 21:55 Uhr wieder auf ca. 340 mg/l an. Selbst bei der weniger stark ausgeprägten Zunahme des Volumenstromes ($Q \approx 0,5$ l/s) gegen 22:30 Uhr wird ein erneuter Anstieg des AFS-Wertes beobachtet. Während des gesamten Ereignisses verläuft die Konzentrationskurve von AFS₆₃ über der von AFS_{grob}.

Bei dem zweiten dargestellten Ereignis vom 11.07.2019 verhält sich der summarische Parameter AFS_{gesamt} ähnlich wie im ersten Beispiel, jedoch weist hierbei die Fraktion AFS_{grob} höhere Werte auf als die Fraktion AFS₆₃. Zu Beginn des Ereignisses wird bei einem maximalen Volumenstrom von $Q_{\max.} \approx 2,8$ l/s eine Konzentration an AFS_{gesamt} von ca. 370 mg/l ermittelt. Diese fällt rasch auf eine Konzentration von ca. 50 mg/l ab und steigt bei Erreichen der zweiten Abflussspitze von $Q_{\max.} \approx 1,5$ l/s wieder bis auf ca. 290 mg/l an. Der Anstieg ist in diesem Fall ausschließlich auf die Fraktion AFS_{grob} zurückzuführen, während das Konzentrationsniveau von AFS₆₃ nahezu gleich bleibt.

Beide Beispiele belegen, dass es einen ausgeprägten „First-flush“-Effekt gibt, d.h. der erste Abfluss bei einem Niederschlagsereignis ist deutlich stärker mit Feststoffen beladen als die nachfolgenden Wasservolumina. Voraussetzung dafür ist jedoch eine ausreichende Wassermenge, d.h. ein Mindestabfluss, um die auf der Verkehrsfläche deponierten Feststoffe zu mobilisieren.

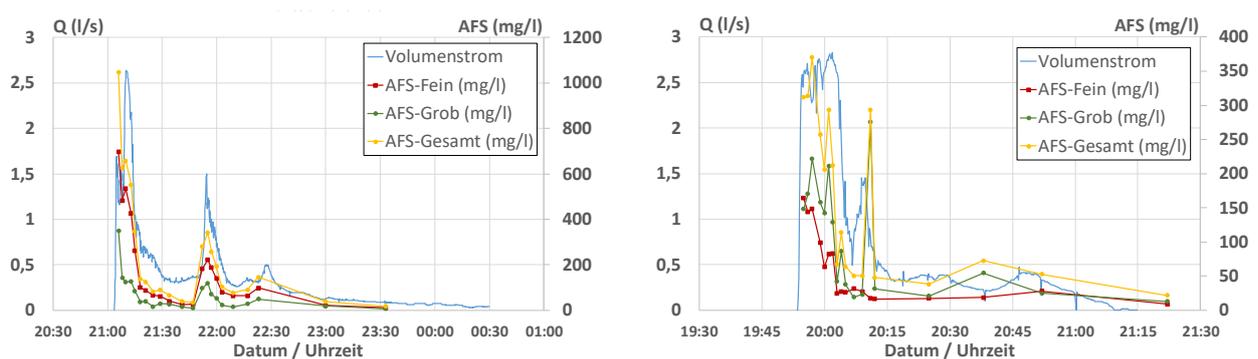


Abbildung 40: Verlauf der Parameter AFS₆₃, AFS_{grob} und AFS_{gesamt} während eines Ereignisses; ausgewählte Beispiele; Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019

Nicht alle beprobten Ereignisse weisen die in den Beispielen dargestellte ausgeprägte Abhängigkeit auf, jedoch ist bei dem Auftreten von Abflussspitzen nach einer Phase mit geringerer Abflussintensität sehr häufig ein Anstieg der AFS-Konzentration zu sehen. Ursächlich hierfür kann einerseits eine höhere Spül- und Schleppwirkung sein, wenn der Volumenstrom der Abflussspitze höher ist als in dem vorangegangenen Zeitabschnitt

des Ereignisses, so dass Partikel mobilisiert werden, für die zuvor die Schleppwirkung nicht ausreichte. Andererseits benötigen einige der abgelagerten Feststoffe in den Porenräumen der Fahrbahnoberfläche möglicherweise eine gewisse Benetzungszeit, um zu quellen, dabei Anziehungskräfte (z.B. Van-der-Waals-Kräfte) zwischen den Partikeln und dem Fahrbahnkörper zu überwinden und letztendlich für einen Transport verfügbar zu sein. Hierbei kann es dann unter Umständen zeitversetzt auch bei einem geringeren Volumenstrom zu einem Anstieg der AFS-Konzentration im abfließenden Oberflächenwasser kommen.

5.6.2.2 AFS63

Die Ergebnisse der Bestimmungen des Parameters AFS63 sind in Abbildung 41 sowohl für den gesamten Untersuchungszeitraum als auch für die einzelnen Quartale dargestellt. Bei einer Auswertung aller Messungen ergibt sich ein Medianwert von 76 mg/l und ein nahezu doppelt so hoher arithmetischer Mittelwert von 144 mg/l. Das untere 25%-Perzentil beträgt 40 mg/l und das obere 75%-Perzentil 169 mg/l. Für einzelne Proben wurden auch erheblich höhere Konzentrationen bis zu 2.309 mg/l gemessen.

Im Jahresverlauf werden die höchsten Konzentrationen mit einem Median von 160 mg/l innerhalb des ersten Quartals verzeichnet. Im anschließenden zweiten Quartal wird mit 88 mg/l nur noch etwas mehr als die Hälfte des Konzentrationsniveaus des ersten Quartals erreicht. Die Quartale Q3 und Q4 weisen mit 61 mg/l und 65 mg/l nochmals geringere Median-Konzentrationen auf und liegen auch in Bezug auf die 25%- und 75%-Perzentile in einem vergleichbaren Wertebereich.

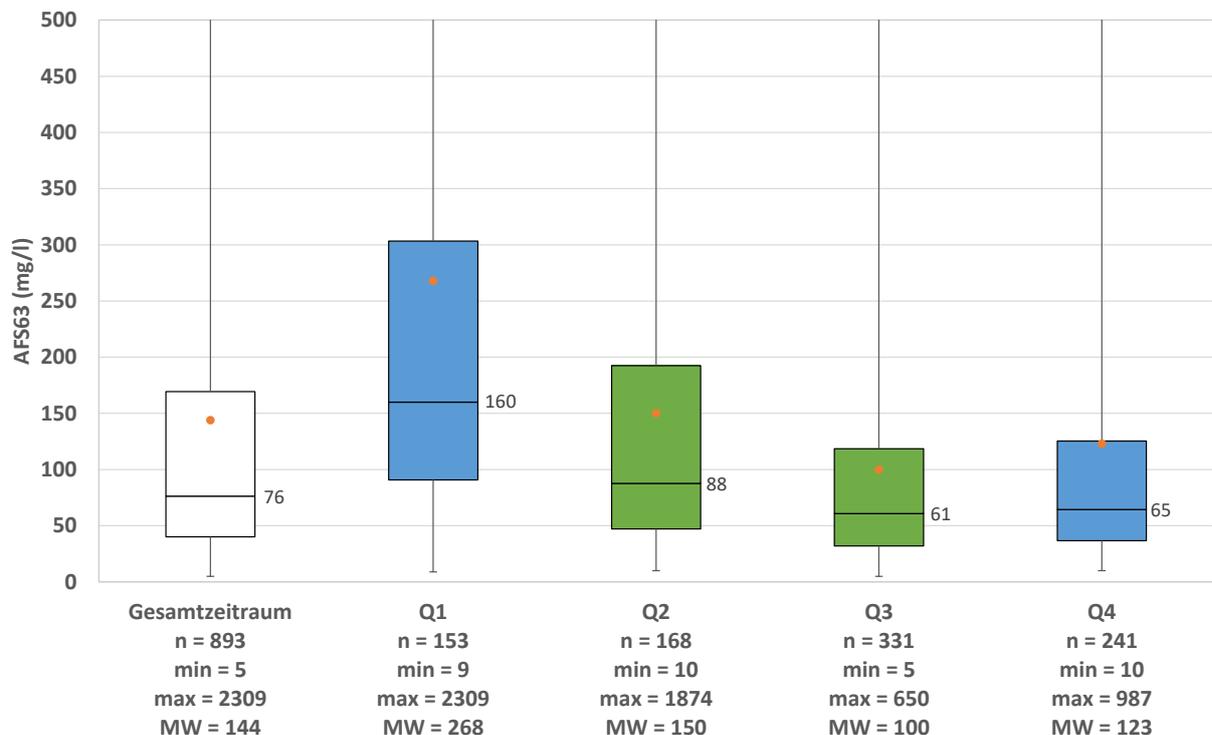


Abbildung 41: Statistische Auswertung des Parameters AFS63 für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

5.6.2.3 AFS_{grob}

Die Messwerte aus der Bestimmung der Fraktion AFS_{grob} sind in Abbildung 42 für den gesamten Untersuchungszeitraum sowie für die einzelnen Quartale dargestellt. Demnach beträgt der Medianwert aller Messungen 39 mg/l, während der arithmetische Mittelwert mit 83 mg/l mehr als doppelt so hoch ausfällt. Das 25%-Perzentil beträgt 20 mg/l und das 75%-Perzentil 97 mg/l. Als höchste gemessene Konzentration wurde ein Wert von 1.358 mg/l ermittelt.

Für den Jahresverlauf werden die höchsten Konzentrationen innerhalb des zweiten Quartals mit einem Median von 71 mg/l und im dritten Quartal mit einem Median von 43 mg/l beobachtet. Maßgeblich wird dies auf den Einfluss der während des Sommerhalbjahres häufiger auftretenden Niederschläge mit höherer Intensität zurückgeführt, die eine stärkere Schleppwirkung für grobe (anorganische) Partikel aufweisen.

Die geringsten Konzentrationen werden während des vierten Quartals verzeichnet, obwohl es hier zu einem vermehrten Anfall von Laub kommt, das jedoch überwiegend im Laubfang abgeschieden und entsprechend nicht über die Probenahme erfasst wurde. Abhängig von Menge und Art des zurückgehaltenen Laubes ist während dieser Phase ggf. sogar mit einer Filtrationswirkung des Laubfanges zu rechnen.

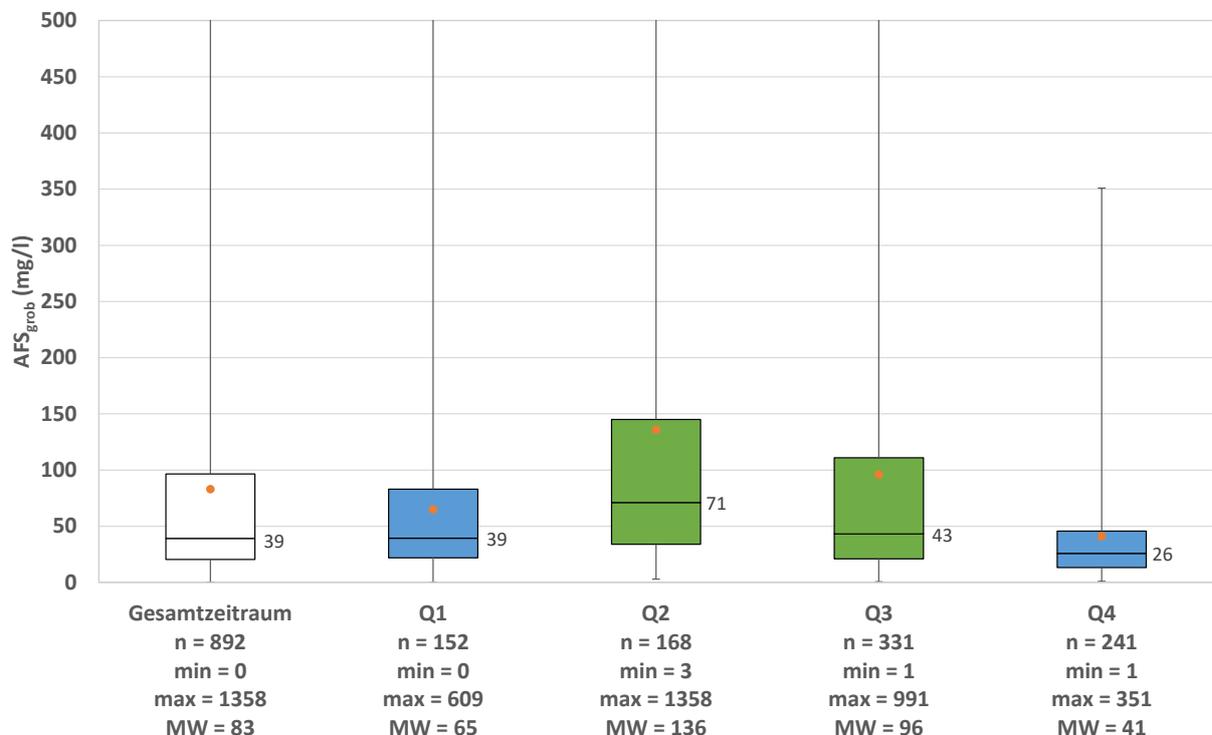


Abbildung 42: Statistische Auswertung des Parameters AFS_{grob} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

5.6.2.4 Massenkonzentrationsanteil AFS63

Der Anteil der Fraktion AFS63 an der Gesamtkonzentration der abfiltrierbaren Stoffe AFS_{gesamt} ist in Abbildung 43 als Massenkonzentrationsanteil für den gesamten Untersuchungszeitraum und die einzelnen Quartale dargestellt. Der Median aller Messungen beträgt 67% und liegt nur leicht oberhalb des arithmetischen Mittelwertes von 64%. Die Spannweite zwischen dem 25%- und dem 75%-Perzentil beträgt 48 – 82%.

Eine Auswertung der einzelnen Quartale zeigt einen signifikant höheren Anteil der Fraktion AFS63 während des Winterhalbjahres in den Quartalen Q4 und Q1. Hier werden als Medianwerte 77% bzw. 79% ermittelt, wobei das vierte Quartal einen größeren Wertebereich innerhalb der Perzentile (58 – 86%) aufweist, als dies im ersten Quartal (71 – 86%) der Fall ist. Hier wird von einem Einfluss des Laubfalls in den Herbst- und Wintermonaten ausgegangen.

Deutlich geringere Medianwerte werden in den Quartalen Q2 (56%) und Q3 (53%) während des Sommerhalbjahres gefunden. Die Spannweiten zwischen dem unteren und oberen Quartil fallen mit 37 – 73% im dritten Quartal besonders hoch aus, was ebenfalls auf den Eintrag organischen Materials während und gegen Ende der Vegetationsphase zurückgeführt wird.

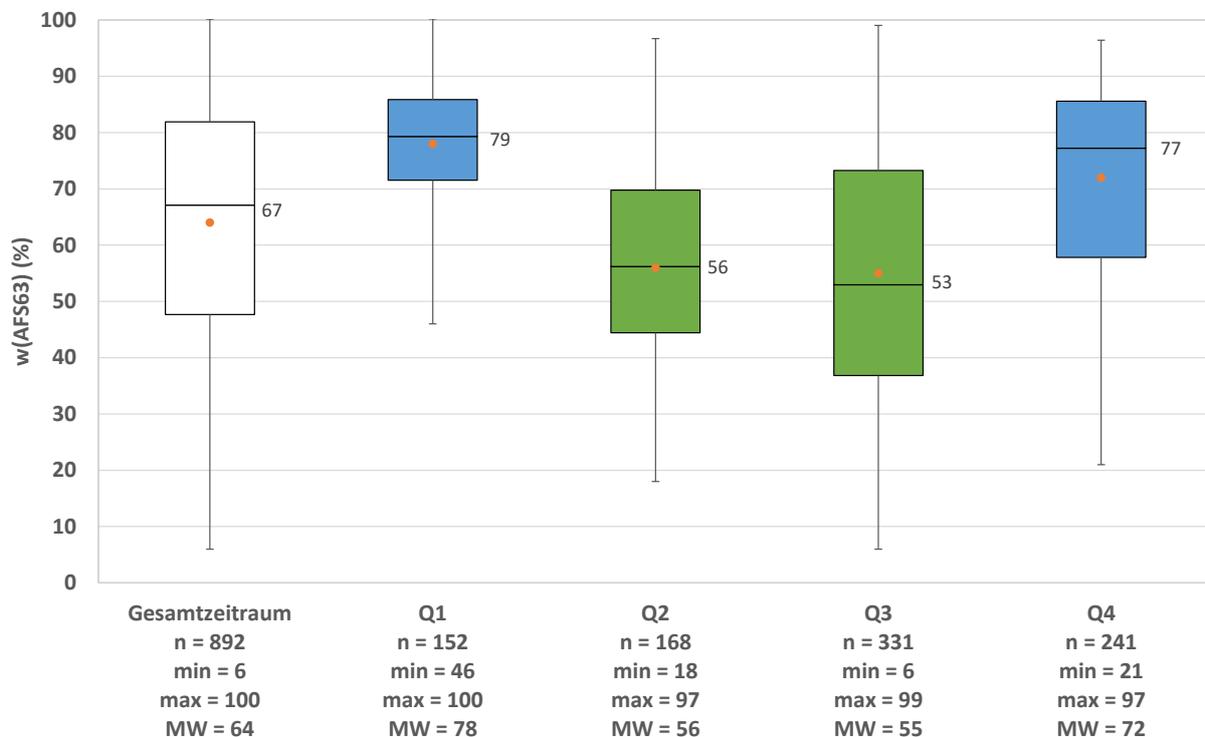


Abbildung 43: Statistische Auswertung des Massenkonzentrationsanteils AFS63 an AFS_{gesamt} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

5.6.2.5 Glühverlust und organische Trockensubstanz

Für den überwiegenden Anteil der Proben wurden neben den Fraktionen AFS63 und AFS_{grob} auch deren Glühverluste bestimmt.

In Abbildung 44 sind die Ergebnisse für die Fraktion AFS63 für den gesamten Zeitraum und die einzelnen Quartale dargestellt. Demnach wird für den Median aller Messungen ein Glühverlust von 32% ermittelt, der nur geringfügig vom arithmetischen Mittelwert von 34% abweicht. Das untere Quartil liegt bei 26% und das obere bei 40%, d.h. die Schwankungsbreite der Werte ist relativ gering.

Bei einer Betrachtung des Jahresverlaufes fallen die Abweichungen für die einzelnen Quartale im Vergleich zum Gesamtzeitraum recht moderat aus. Während des ersten und zweiten Quartals werden mit 31% bzw. 26% die geringsten Medianwerte für den Glühverlust verzeichnet. Diese steigen dann im dritten Quartal auf 32% und erreichen während des vierten Quartals mit 37% den höchsten Wert. Als Hauptursache für den Anstieg wird ein Einfluss des einsetzenden Anfalls an Fruchtkörpern und Laub im dritten Quartal und das vermehrte Laubaufkommen während des vierten Quartals vermutet. Zermahlene und zerriebene organische Stoffe können dann vermehrt in den Straßenablauf gelangen.

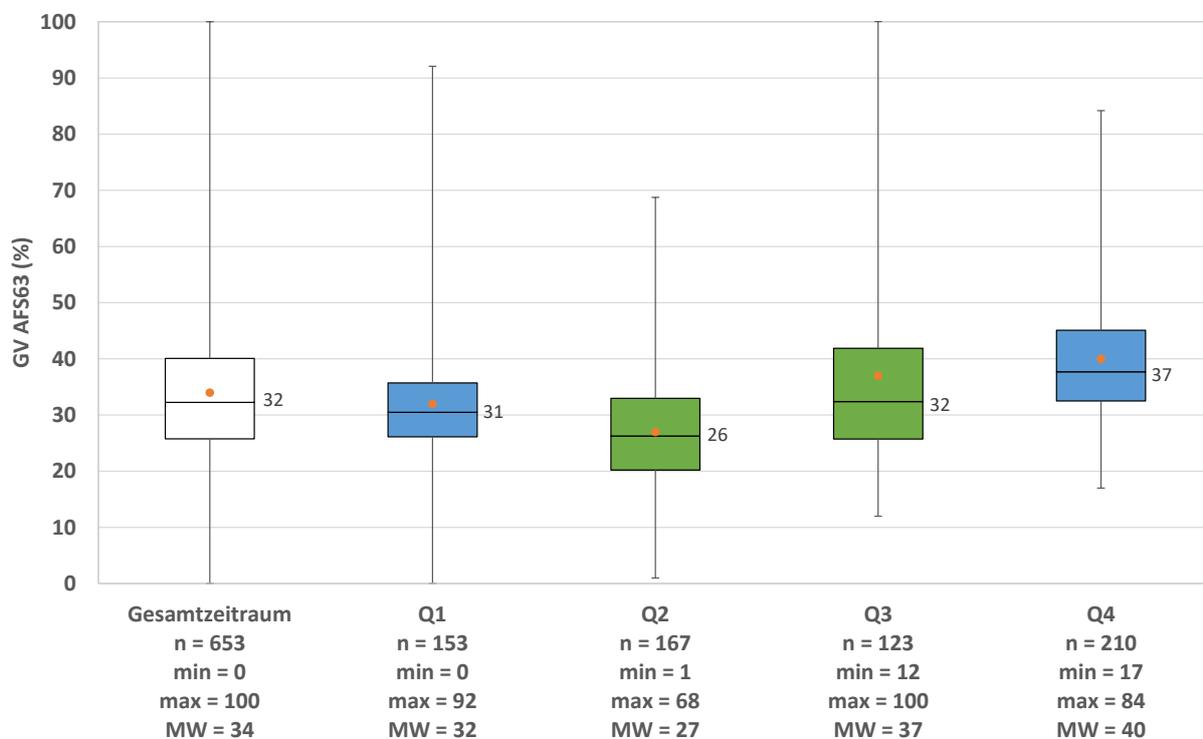


Abbildung 44: Statistische Auswertung des Glühverlustes für die Fraktion AFS63 für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Die Auswertungen der Glühverluste für die Fraktion AFS_{grob} , welche in Abbildung 45 dargestellt sind, ergeben für den Gesamtzeitraum einen Medianwert von 50% bei einem arithmetischen Mittelwert von 49%. Das untere Quartil liegt bei 35% und das obere bei 63%, womit die Schwankungsbreite etwas höher ausfällt als bei der Fraktion AFS_{63} .

Bei Betrachtung der einzelnen Quartale ergeben sich signifikant höhere Glühverluste während des Winterhalbjahres. Hier liegen die Medianwerte mit jeweils 55% über denen des Sommerhalbjahres, die mit 42% bzw. 43% bestimmt worden sind. Die in Abschnitt 5.6.2.3 getroffene Annahme einer stärkeren Mobilisierung größerer anorganischer Partikel infolge höherer Niederschlags- und Abflussintensitäten während des Sommerhalbjahres wird durch die für diesen Zeitabschnitt ermittelten geringeren Glühverluste untermauert. Als Hauptursache für die höheren Glühverluste in den Quartalen Q4 und Q1 wird zerriebenes organisches Material (z.B. Laub) angenommen.

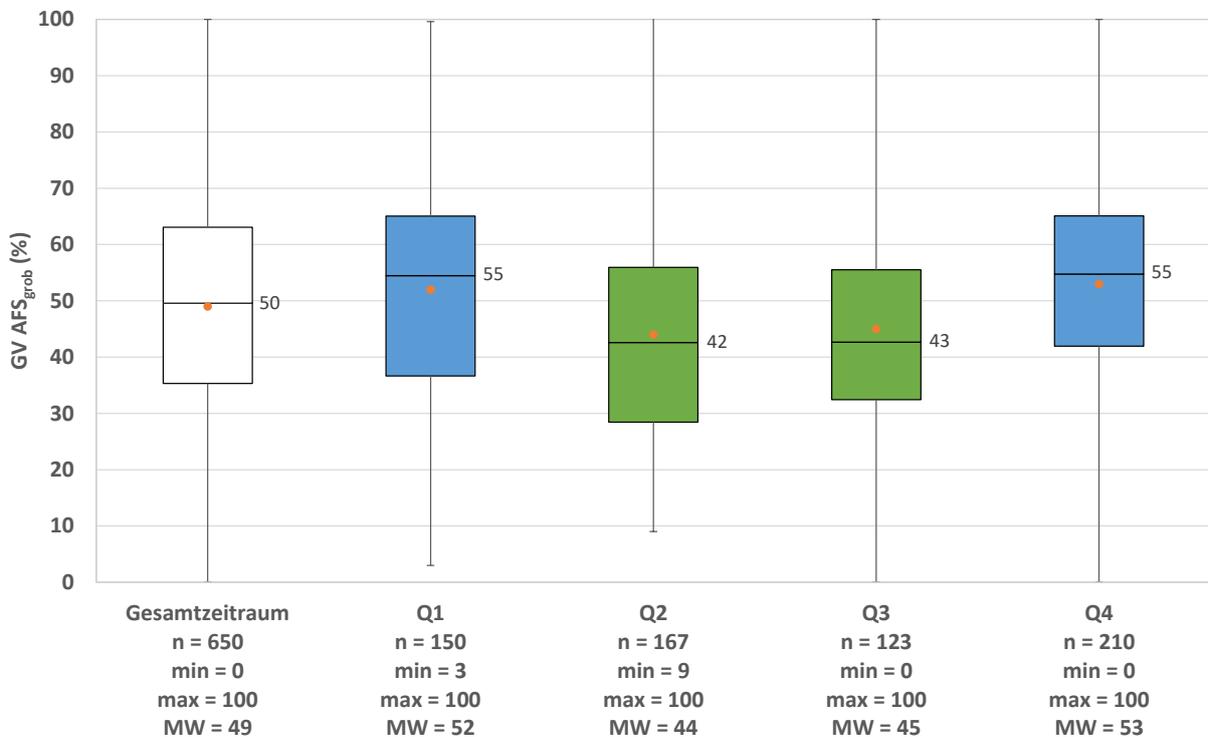


Abbildung 45: Statistische Auswertung des Glühverlustes für die Fraktion AFS_{grob} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Für eine Auswertung des Glühverlustes für den Parameter AFS_{gesamt} wurden die Ergebnisse aus den Einzelmessungen durch eine Gewichtung des Massenanteils der Fraktionen AFS_{63} und AFS_{grob} gemäß Formel 2 zusammengeführt.

$$GV_{AFS,gesamt} = \frac{GV_{AFS63} \cdot c(AFS63) + GV_{AFS,grob} \cdot c(AFS_{grob})}{c(AFS63) + c(AFS_{grob})} \quad \text{Formel 2}$$

mit:

$GV_{AFS,gesamt}$	Gewichteter Glühverlust AFS_{gesamt} (%)
GV_{AFS63}	Glühverlust AFS_{63} (%)
$GV_{AFS, grob}$	Glühverlust AFS_{grob} (%)
$c(AFS63)$	Konzentration AFS_{63} (mg/l)
$c(AFS_{grob})$	Konzentration AFS_{grob} (mg/l)

Das Ergebnis ist in Abbildung 46 dargestellt und weist für den Gesamtzeitraum einen Medianwert von 36% auf, der nur geringfügig unter dem arithmetischen Mittelwert von 38% liegt. Das untere Quartil liegt bei 30% und das obere bei 44%, d.h. die Schwankungsbreite der Werte ist ähnlich wie beim Parameter AFS_{63} relativ gering.

In den einzelnen Quartalen variieren die Medianwerte im Bereich von 32 – 41%, wobei der höchste Wert im vierten Quartal verzeichnet wird.

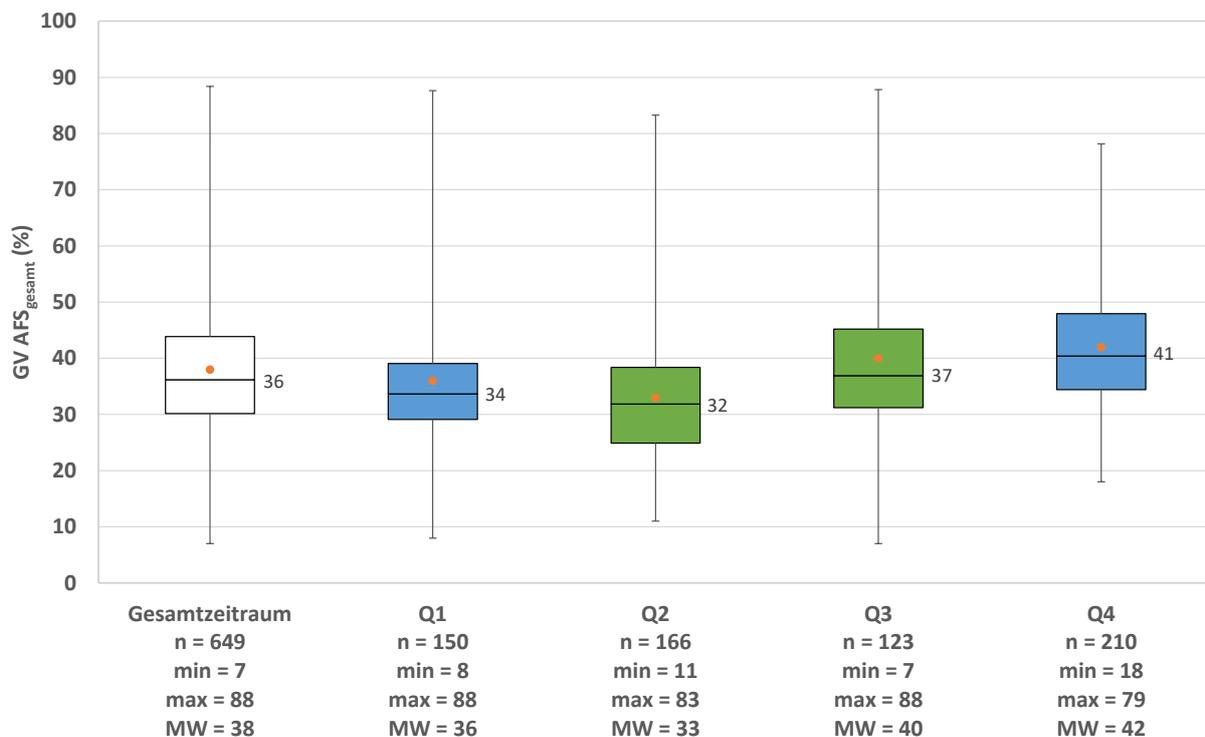


Abbildung 46: Statistische Auswertung des gewichteten Glühverlustes für den Parameter AFS_{gesamt} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Aus den gemessenen Glühverlusten wurden außerdem die Konzentrationen an organischer Trockensubstanz für die Einzelproben berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 47 dargestellt. Demnach wird für den Gesamtzeitraum ein Median von 50 mg/l und ein arithmetischer Mittelwert von 82 mg/l ausgewiesen. Das untere Quartil liegt bei 28 mg/l und das obere bei 101 mg/l, d.h. die Werte schwanken doch relativ stark.

Höhere Konzentrationen treten vorwiegend im ersten Quartal auf, für das ein Medianwert von 79 mg/l ermittelt worden ist. Während des weiteren Jahresverlaufes ist eine Abnahme der Mediane über das zweite Quartal (53 mg/l) bis zum dritten Quartal (41 mg/l) zu beobachten. Das vierte Quartal weist nahezu identische Werte wie das dritte auf.

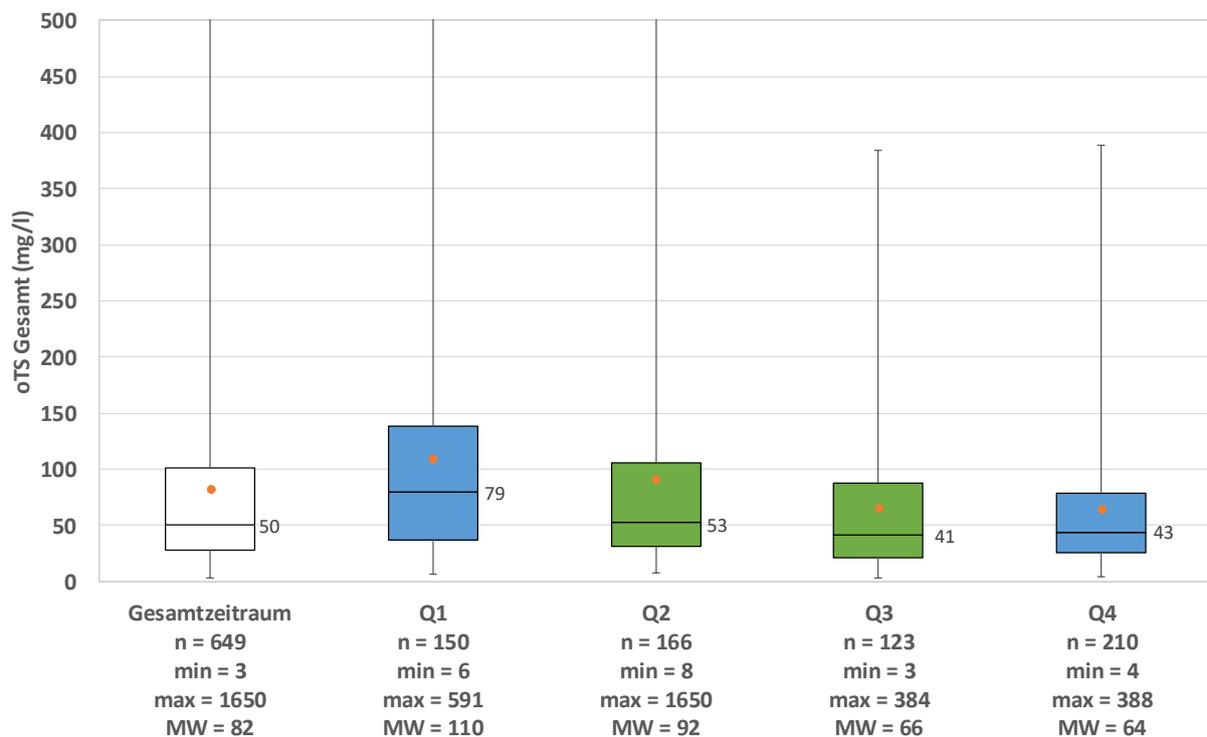


Abbildung 47: Statistische Auswertung des Parameters organische Trockensubstanz (oTS) für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

5.6.3 Gesamter Organischer Kohlenstoff (TOC)

Die Bestimmung des Parameters Gesamter Organischer Kohlenstoff (TOC) erfolgte in ausgewählten Proben über den gesamten Untersuchungszeitraum. In Abbildung 48 sind die Ergebnisse für den gesamten Zeitraum und die einzelnen Quartale dargestellt. Für den Median aller Messungen wird ein TOC von 36 mg/l ermittelt, der unter dem arithmetischen Mittelwert von 50 mg/l liegt. Das untere Quartil beträgt 21 mg/l und das obere 58 mg/l.

Während des Jahresverlaufes werden im ersten Quartal mit einem Median von 61 mg/l signifikant höhere Konzentrationen verzeichnet als in den Quartalen Q2 – Q4, in denen die Werte im Bereich von 28 – 35 mg/l liegen. Dabei weist das zweite Quartal mit 23 – 78 mg/l die größte Spannweite bei den Interquartilabständen auf.

Die erhaltenen TOC-Werte können auch mit den oTS-Konzentrationen nach Abbildung 47 verglichen werden: Unter der Annahme, dass die organischen Feststoffe zu 50% aus Kohlenstoff bestehen, entspricht der oTS-Medianwert von 50 mg/l einem TOC-Anteil von 25 mg/l. Die Differenz zu dem TOC-Medianwert von 36 mg/l wäre dann den gelösten organischen Stoffen zuzuordnen, eine Größenordnung, die durchaus plausibel erscheint.

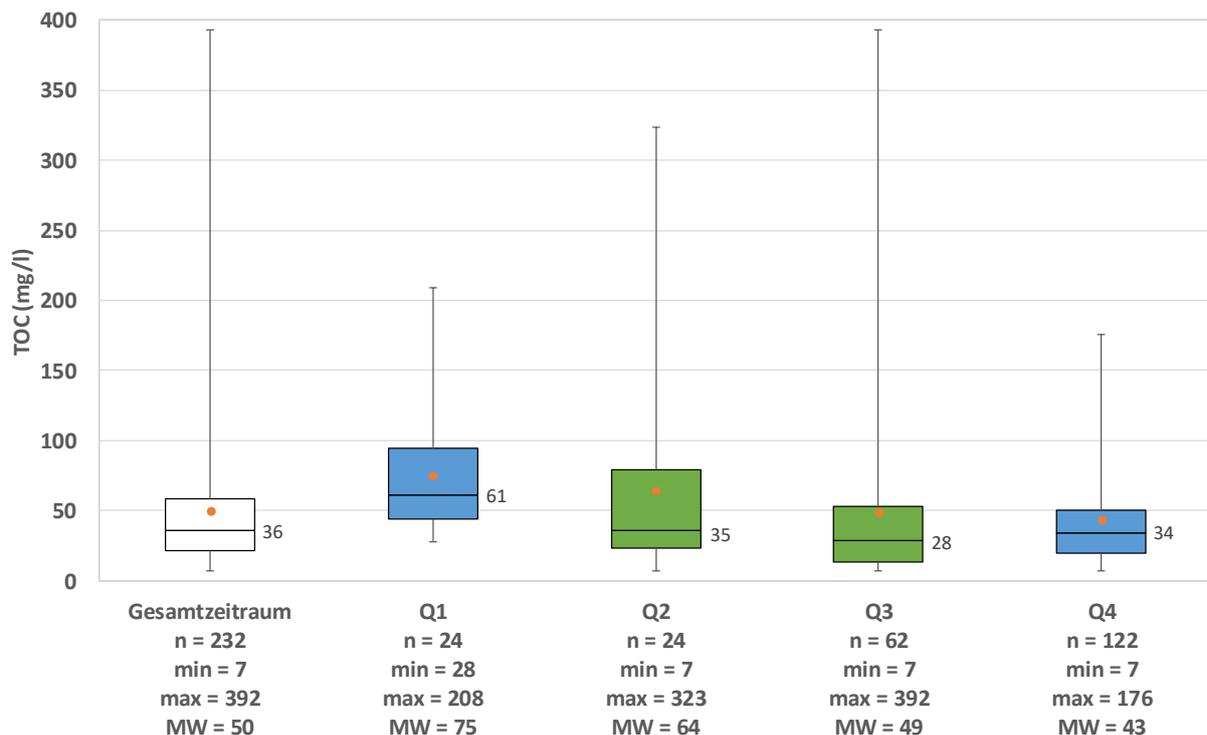


Abbildung 48: Statistische Auswertung des Parameters Gesamter Organischer Kohlenstoff (TOC) für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

5.6.4 Partikelgrößenverteilung

5.6.4.1 Allgemeines

Die Ergebnisse der mittels Laserbeugungsspektrometrie bestimmten Verteilungen der Partikelgrößen in ausgewählten Probenserien werden anhand des Korndurchmessers d_{50} , des Medianwertes der Größenverteilung, dargestellt. Darüber hinaus erfolgt eine Auswertung des Anteils der Partikel mit einem Korndurchmesser von $d < 63 \mu\text{m}$, um eine Korrelation zu den Ergebnissen aus der Bestimmung des Parameters AFS63 herzustellen zu können. Eine weitergehende Charakterisierung wird anhand der Korndurchmesser d_{10} , d_{90} und d_{95} vorgenommen.

Anhand von zwei Beispielen werden zunächst die erhaltenen Daten jeweils in Form einer logarithmischen Dichteverteilungskurve und einer Summenverteilungskurve dargestellt. Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse der Messungen von Proben aus einem Niederschlagsereignis vom 04.04.2019. Insgesamt weist die Dichteverteilung in der links dargestellten Grafik ein recht homogenes Verteilungsmuster der Partikelgrößen mit einem Maximum im Partikelgrößenbereich von ca. 30 μm auf, von dem nur zwei Proben abweichen, deren Maxima im Bereich von 60 – 70 μm liegen. Im Bereich zwischen $d = 500 - 1.000 \mu\text{m}$ ist bei vielen Proben ein zweites, schwächer ausgeprägtes Maximum zu erkennen. Die Homogenität der Messergebnisse spiegelt sich in einer schmalbandigen Kurvenschar in der Summenverteilungskurve (rechts dargestellte Grafik) wieder. Demzufolge liegt der d_{50} -Wert der Einzelproben im Bereich 25 – 60 μm .

Anders verhält es sich bei den in Abbildung 50 dargestellten Ergebnissen für ein Niederschlagsereignis vom 11.07.2019, bei dem die Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Proben erheblich stärker voneinander abweichen. Die Maxima der Verteilungsdichte liegen im Bereich von $d = 30 - 90 \mu\text{m}$, und der Anteil großer Partikel mit einem Durchmesser von $d > 400 \mu\text{m}$ ist bedeutend höher. Entsprechend breiter fällt die Schar der Summenverteilungskurven aus. Der mittlere Korndurchmesser d_{50} variiert hier zwischen 15 μm und 100 μm .

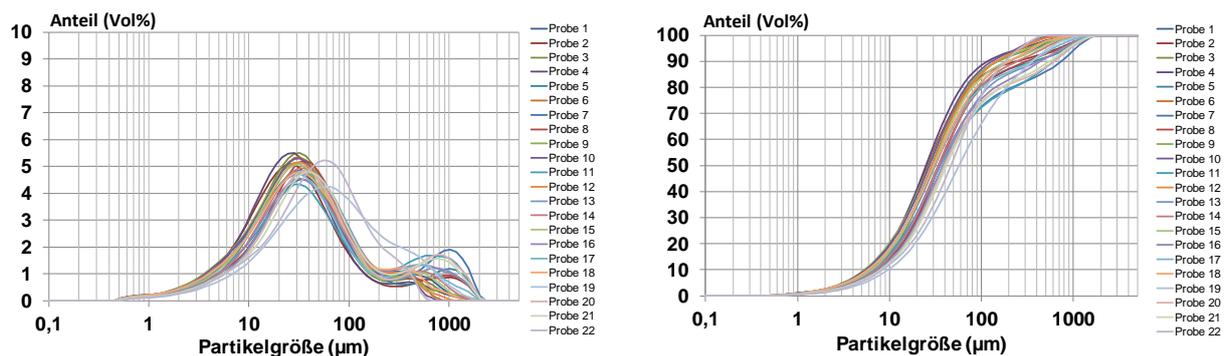


Abbildung 49: Messwerte aus der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung eines Niederschlagsereignisses vom 04.04.2019; Links: Dichteverteilungskurve; Rechts: Summenverteilungskurve

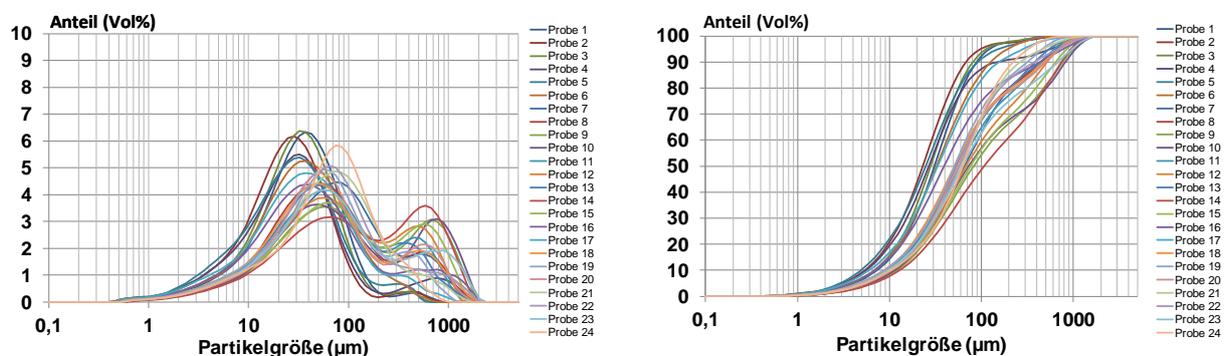


Abbildung 50: Messwerte aus der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung eines Niederschlagsereignisses vom 11.07.2019; Links: Dichteverteilungskurve; Rechts: Summenverteilungskurve

5.6.4.2 Mittlerer Korndurchmesser d_{50}

Die Ergebnisse der Bestimmung des mittleren Korndurchmessers d_{50} in den untersuchten Probenserien sind in Abbildung 51 für den gesamten Zeitraum und die einzelnen Quartale dargestellt. Der Medianwert aller Messungen beträgt $d_{50} = 31 \mu\text{m}$, während der arithmetische Mittelwert mit $d_{50} = 37 \mu\text{m}$ einen etwas höheren Wert aufweist. Der Interquartilabstand fällt mit $d_{50} = 25 - 43 \mu\text{m}$ allerdings recht gering aus. Als Maximalwert aller Messungen wurde $330 \mu\text{m}$ und als Minimalwert $8 \mu\text{m}$ gefunden.

Im Jahresverlauf werden in den Quartalen des Winterhalbjahres die kleinsten Medianwerte mit $d_{50} = 28 \mu\text{m}$ (viertes Quartal) bzw. $d_{50} = 29 \mu\text{m}$ (erstes Quartal) ermittelt. Zudem sind auch die Interquartilabstände in diesen Zeiträumen geringer als in den Sommermonaten, d.h. die Korngrößen der unterschiedlichen Probenserien weisen ein ähnliches Verteilungsmuster auf.

Mit Beginn der Vegetationsphase wird im zweiten Quartal ein etwas höherer Medianwert von $d_{50} = 34 \mu\text{m}$ beobachtet, der im dritten Quartal auf $d_{50} = 48 \mu\text{m}$ signifikant ansteigt. Ursächlich für den Anstieg können neben dem Eintrag organischen Materials auch gröbere anorganische Partikel sein, die infolge intensiverer Niederschlagsereignisse während des Sommerhalbjahres vermehrt abgetragen werden. Auch die Abstände zwischen dem unteren und oberen Quartil nehmen vom zweiten zum dritten Quartal deutlich erkennbar zu und belegen somit eine größere Inhomogenität zwischen den Probenserien.

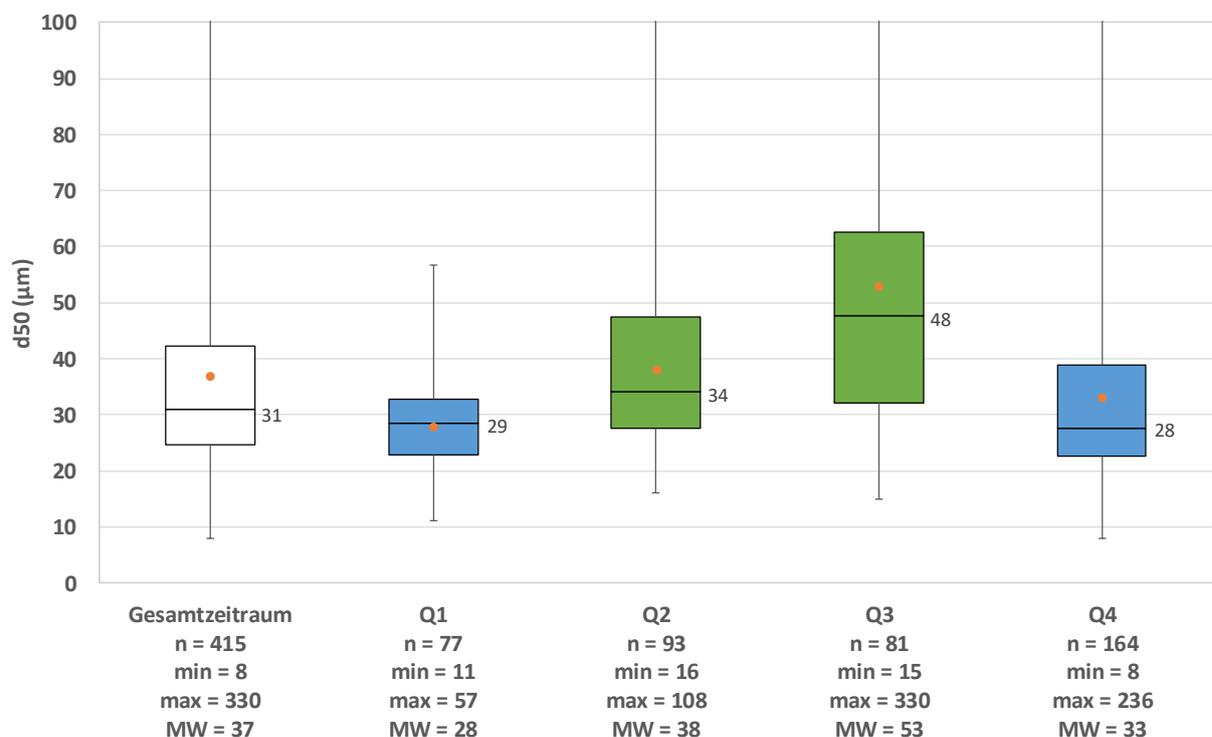


Abbildung 51: Statistische Auswertung des Korndurchmessers d_{50} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

5.6.4.3 Korrelation zwischen massen- und volumenbezogener AFS63-Bestimmung

Für die Ermittlung einer Korrelation zwischen den Ergebnissen der (massenbezogenen) AFS63-Bestimmungen und den (volumenbezogenen) Partikelgrößenverteilungen wurde in einem ersten Schritt aus den Messwerten der Laserbeugungsspektrometrie der Volumenanteil ϕ der Partikel bestimmt, die einen Korndurchmesser von $d < 63 \mu\text{m}$ aufweisen und somit der Fraktion AFS63 zuzuordnen sind. Das Ergebnis ist in Abbildung 52 für den Gesamtzeitraum und die einzelnen Quartale dargestellt. Demnach beträgt der Median aller Messwerte 73% mit einem Interquartilabstand von 64 – 81%. Innerhalb der einzelnen Quartale werden für das Winterhalbjahr (Quartale Q4 und Q1) Medianwerte von 76 – 77% verzeichnet. Während des Sommerhalbjahres nimmt der Volumenanteil der Partikel mit $d < 63 \mu\text{m}$ signifikant bis zu einem Medianwert von 61% im dritten Quartal ab. Dies korreliert mit dem in Abbildung 51 dargestellten Anstieg des mittleren Korndurchmessers d_{50} in den Quartalen Q2 und Q3.

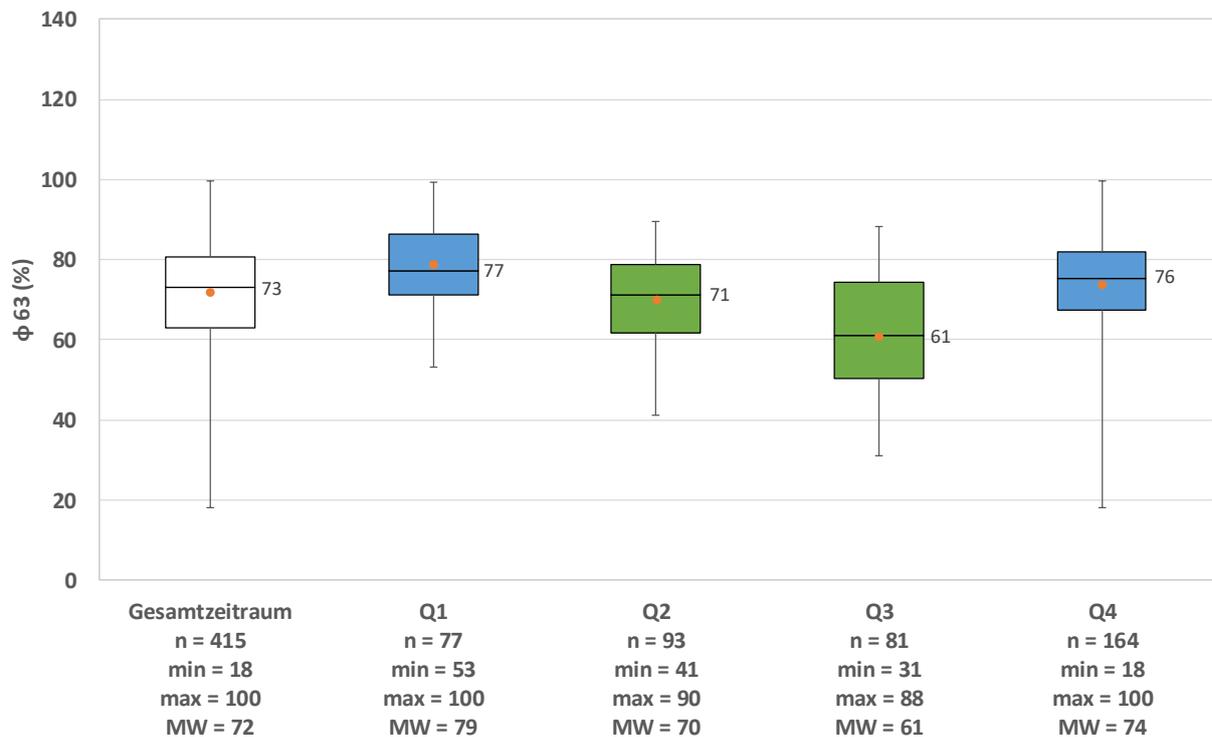


Abbildung 52: Statistische Auswertung des Volumenanteils ϕ von Partikeln mit einem Korndurchmesser von $d < 63 \mu\text{m}$;

Im zweiten Schritt wurden dann für die einzelnen Proben die Verhältnisse (Quotienten) zwischen dem Massenanteil an AFS63 und dem Volumenanteil für Partikel mit $d < 63 \mu\text{m}$ gebildet. Ein Wert von 1 bedeutet, dass die Anteile an AFS63 aus der massen- und der volumenbezogenen Auswertung übereinstimmen. Dies sollte dann der Fall sein, wenn die Korndichten der Fraktionen AFS63 und AFS_{grob} (bzw. AFS_{gesamt}) annähernd gleich sind. Werte größer als 1 bedeuten eine höhere Korndichte, Werte kleiner als 1 eine geringere Korndichte der Fraktion AFS63 im Vergleich zur Fraktion AFS_{grob}.

Die Ergebnisse der Auswertung sind zusammengefasst in Abbildung 53 für alle Messwerte und für die einzelnen Quartale dargestellt. Für den Gesamtzeitraum wird mit einem Median von 0,99 und einem arithmetischen Mittelwert von 0,93 eine recht gute Übereinstimmung der Werte aus beiden Bestimmungsmethoden festgestellt. Allerdings weist der Interquartilbereich von 0,78 – 1,09 und der große Abstand zwischen dem Minimalwert (0,1) und dem Maximalwert (1,95) auf einen gewissen Anteil von Proben hin, bei denen die beiden Messverfahren zu voneinander abweichenden Ergebnissen führen.

Besonders gute Übereinstimmungen werden in den Quartalen des Winterhalbjahres mit Medianwerten von 1,06 und 1,02 verzeichnet, wobei auch die Abstände zwischen den Quartilen geringer sind, als dies im Sommerhalbjahr der Fall ist. Für das Winterhalbjahr ist daher von einer eher homogenen Verteilung der Korndichten in den Fraktionen AFS63 und AFS_{grob} auszugehen. In den Quartalen Q2 und Q3 sind die Medianwerte mit 0,81 und 0,64 kleiner als 1, was auf eine geringere Korndichte der Fraktion AFS63 im Vergleich zur Fraktion AFS_{grob} hinweist. Selbst der 75%-Perzentilwert liegt mit 0,93 (zweites Quartal) und 0,88 (drittes Quartal) unterhalb von 1. Im dritten Quartal ist der Interquartilabstand mit 0,49 – 0,88 am größten, d.h. das Verhältnis der Korndichten in den beiden Fraktionen AFS63 und AFS_{grob} scheint hier relativ stark zu schwanken.

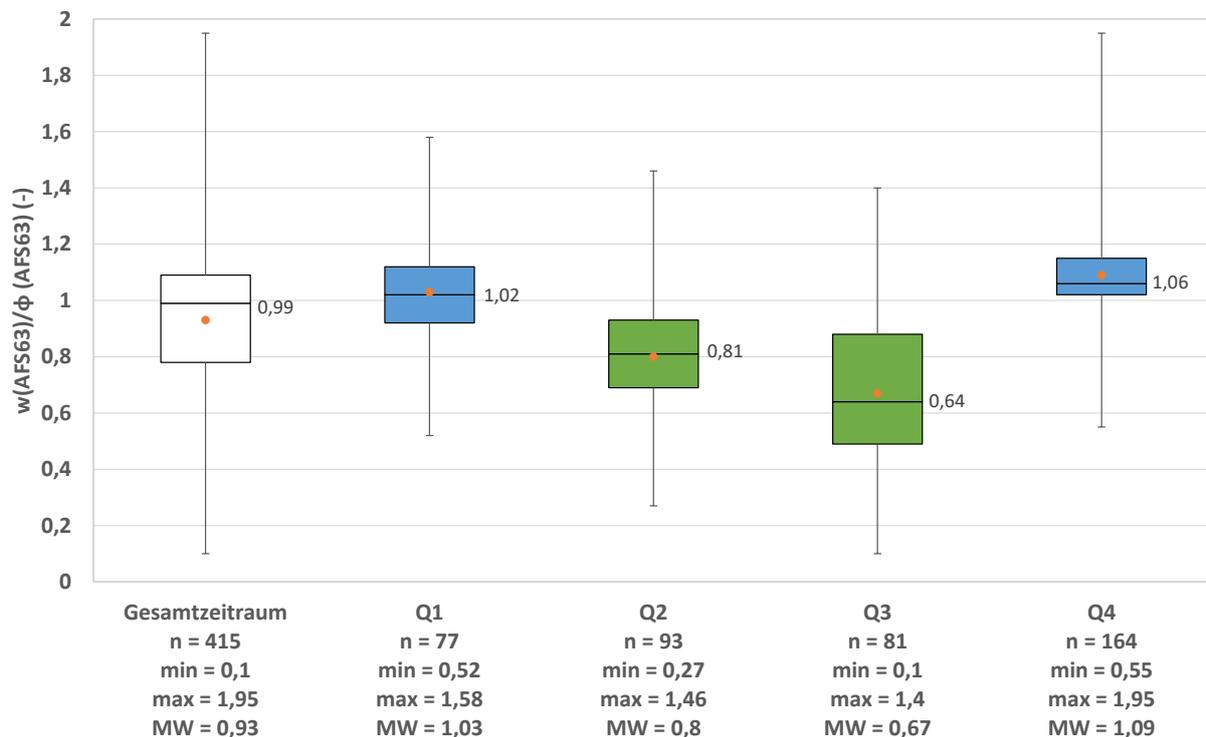


Abbildung 53: Statistische Auswertung des Verhältnisses aus Massenanteil an AFS63 zum Volumenanteil von Partikeln mit einem Korndurchmesser von $d < 63 \mu\text{m}$

In Abbildung 54 sind die Massenanteile der Fraktion AFS63 an AFS_{gesamt} und die Volumenanteile der Partikel mit einem Korndurchmesser von $d < 63 \mu\text{m}$ für zwei ausgewählte Niederschlagsereignisse dargestellt. Das Ereignis vom 03.04.2019 zeigt für beide Messverfahren eine sehr gute Übereinstimmung bezüglich der Anteile der feinputikulären Fraktion, die über die gesamte Niederschlagsdauer fast durchgehend im Bereich zwischen 60 und 80% liegen. Die maximale Abweichung der Werte aus beiden Bestimmungsmethoden beträgt hier nur etwa 20%.

Für das Ereignis vom 11.07.2019 zeigen beide Kurven zwar einen ähnlichen Verlauf, wobei der Anteil der feinputikulären Fraktion ab der Probennummer 6 abnimmt, jedoch sind die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden insgesamt größer als im ersten Beispiel. Dies kann anhand der Labornotizen für die AFS-Bestimmung nachvollzogen werden, demzufolge in den Proben 7 – 22 hohe Sandanteile in der Fraktion AFS_{grob} beobachtet wurden. Die extreme Abweichung in der Probe 19 ist auf ein Steinchen in der Fraktion AFS_{grob} zurückzuführen, welches absichtlich nicht entfernt worden ist. Aufgrund ihres Sandanteils weist die Fraktion AFS_{grob} in dieser Probenserie eine höhere Korndichte auf als die Fraktion AFS63.

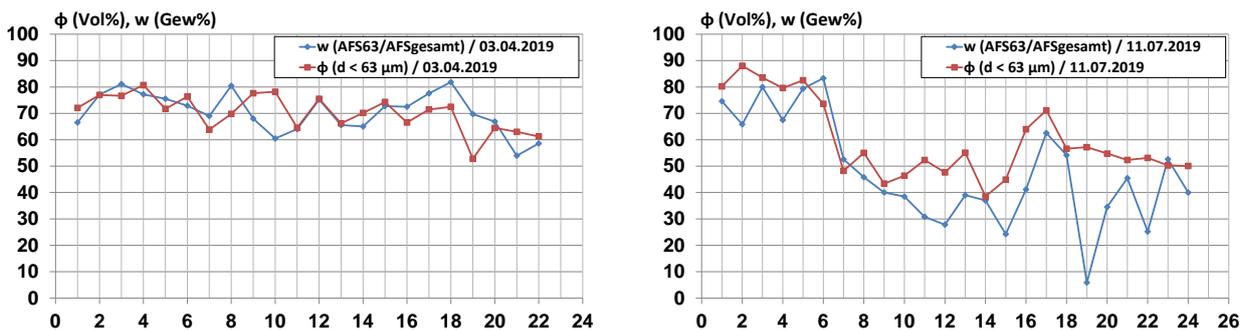


Abbildung 54: Massenanteile AFS63/AFS_{gesamt} und Volumenanteile der Partikel mit einem Durchmesser von $d < 63 \mu\text{m}$ während eines Niederschlagsereignisses; ausgewählte Beispiele; Links: Ereignis vom 03.04.2019; Rechts: Ereignis vom 11.07.2019

5.6.4.4 Korndurchmesser d_{10} , d_{90} und d_{95}

Eine weitergehende Beschreibung der in den Proben gefundenen Verteilungen der Korngrößen erfolgt anhand der Korndurchmesser d_{10} , d_{90} und d_{95} . In Abbildung 55 sind die Ergebnisse der Bestimmung des Korndurchmessers d_{10} als dem Durchmesser, dem ein Volumenanteil von 10% aller Partikeln zuzuordnen ist, für den Gesamtzeitraum und die einzelnen Quartale dargestellt. Der Median aller Messungen beträgt $d_{10} = 7 \mu\text{m}$ und stimmt mit dem arithmetischen Mittelwert überein. Der Interquartilabstand beträgt $d_{10} = 5 - 9 \mu\text{m}$ und weist somit eine recht geringe Spannweite auf. Als Maximalwert aller Messungen wurden $d_{10} = 33 \mu\text{m}$ und als Minimalwert $d_{10} = 2 \mu\text{m}$ gefunden.

Wie bereits bei dem Korndurchmesser d_{50} werden im Jahresverlauf in den Quartalen des Winterhalbjahres mit jeweils $d_{10} = 6 \mu\text{m}$ die geringsten Medianwerte ermittelt. Auch die Interquartilabstände fallen in diesen Zeiträumen geringer aus als in den Sommermonaten. In den Quartalen Q2 und Q3 des Sommerhalbjahres sind die Medianwerte mit $d_{10} = 7 \mu\text{m}$ (Q2) und $d_{10} = 10 \mu\text{m}$ (Q3) höher, und die Proben scheinen etwas inhomogener zu sein.

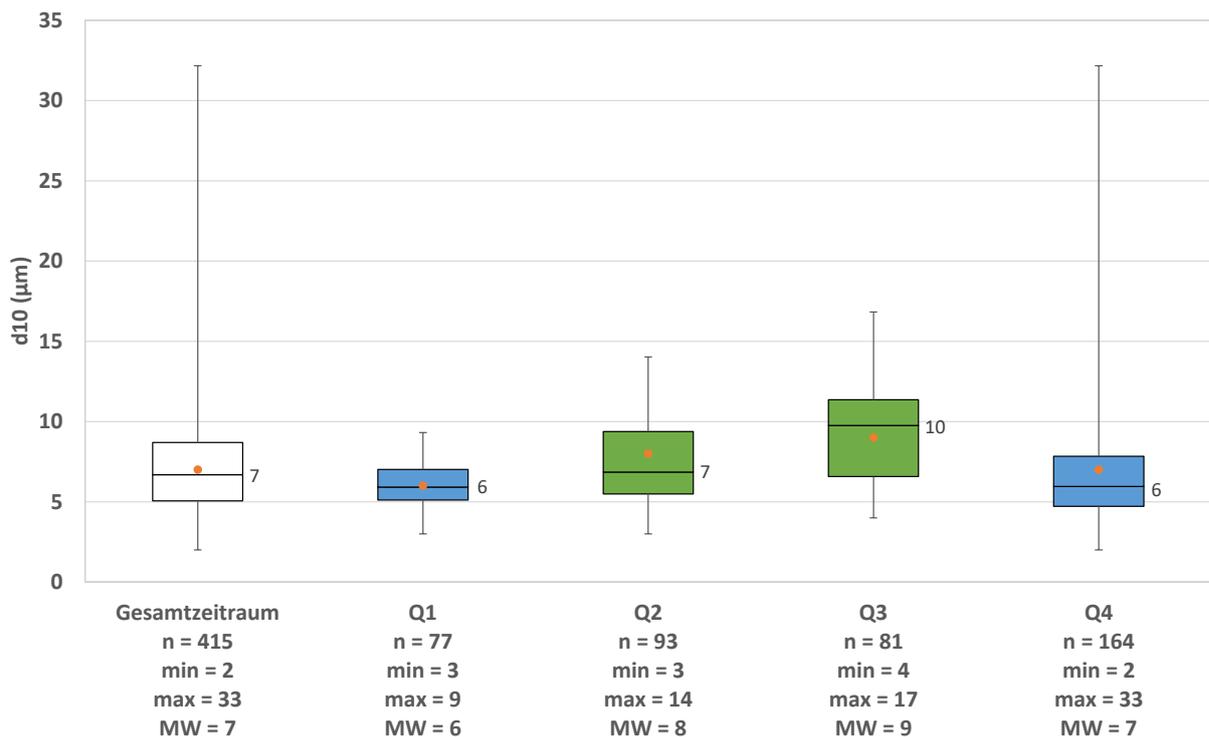


Abbildung 55: Statistische Auswertung des Korndurchmessers d_{10} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Die Ergebnisse der Auswertung des Korndurchmessers d_{90} sind in Abbildung 56 für den Gesamtzeitraum und die einzelnen Quartale dargestellt. Der Medianwert aller Messungen beträgt $d_{90} = 169 \mu\text{m}$, wobei der arithmetische Mittelwert mit $d_{90} = 222 \mu\text{m}$ höher ausfällt. Der Abstand zwischen dem unteren und dem oberen Quartil beträgt $d_{90} = 108 - 286 \mu\text{m}$. Als Maximalwert wurden $1.215 \mu\text{m}$ und als Minimalwert $32 \mu\text{m}$ ermittelt.

Bei einer Betrachtung der jahreszeitlichen Verteilung über die vier Quartale werden ähnliche Muster wie bereits bei den Korndurchmessern d_{50} und d_{10} beobachtet. In den Quartalen des Winterhalbjahres fallen einerseits die Medianwerte mit $d_{90} = 173 \mu\text{m}$ (Q1) und $d_{90} = 153 \mu\text{m}$ (Q4) geringer aus als in den Quartalen des Sommerhalbjahres mit $d_{90} = 178 \mu\text{m}$ (Q2) und $d_{90} = 222 \mu\text{m}$ (Q3). Andererseits weisen die Quartale Q1 und Q4 geringere Interquartilabstände auf, als dies im Sommerhalbjahr der Fall ist.

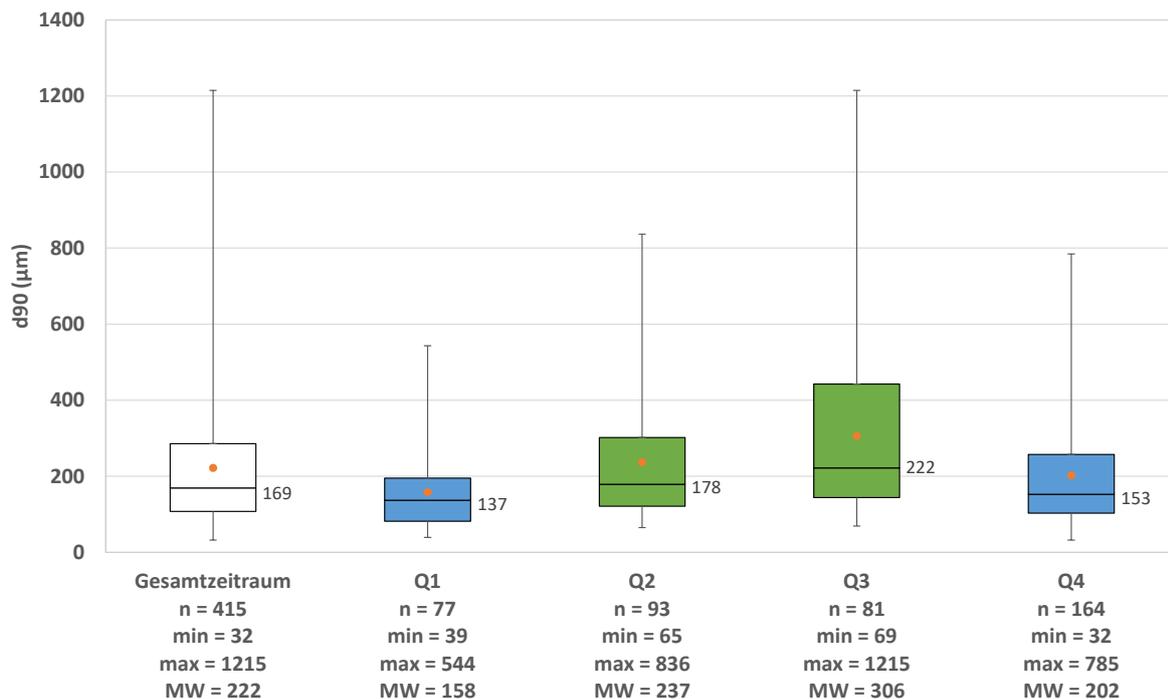


Abbildung 56: Statistische Auswertung des Korndurchmessers d_{90} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

Für den Korndurchmesser d_{95} wurden die in Abbildung 57 dargestellten Ergebnisse ermittelt. Der Median aller Messungen beträgt $d_{95} = 313 \mu\text{m}$, während der arithmetische Mittelwert mit $d_{95} = 372 \mu\text{m}$ einen etwas höheren Wert aufweist. Der Abstand zwischen dem unteren und dem oberen Quartil beträgt $d_{95} = 200 - 486 \mu\text{m}$. Der Maximalwert aller Messungen liegt bei $1.419 \mu\text{m}$ und der Minimalwert bei $40 \mu\text{m}$.

Die jahreszeitliche Verteilung über die vier Quartale weist wiederum ein ähnliches Muster auf wie die bereits oben beschriebenen Klassen. Während des Winterhalbjahres betragen die Medianwerte $d_{95} = 260 \mu\text{m}$ (Q1) und $d_{95} = 309 \mu\text{m}$ (Q4), für das Sommerhalbjahr werden $d_{95} = 337 \mu\text{m}$ (Q2) und $d_{95} = 340 \mu\text{m}$ (Q3) gefunden. Insgesamt weist das dritte Quartal stets den größten Interquartilabstand und somit die größte Inhomogenität auf.

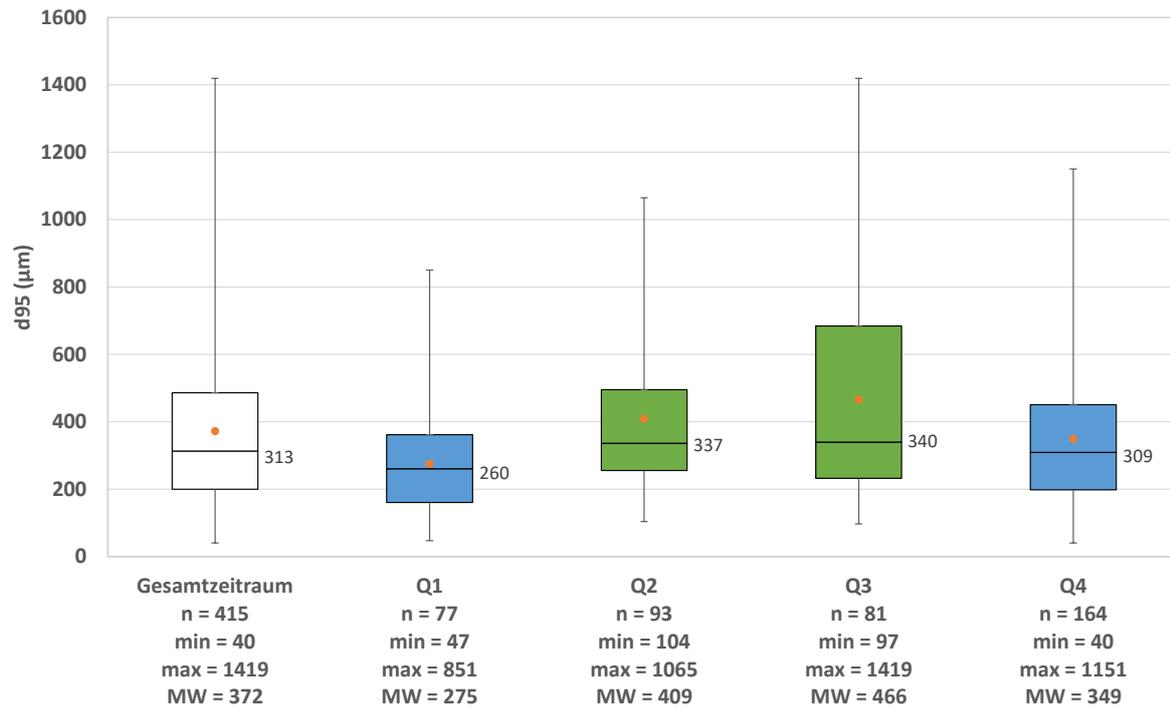


Abbildung 57: Statistische Auswertung des Korndurchmessers d_{95} für den gesamten Beprobungszeitraum und die einzelnen Quartale

5.6.5 Korndichten

5.6.5.1 Korndichte von Siebfractionen einer Nasssiebung

Korndichtewerte für die einzelnen Fraktionen einer Nasssiebung von vier ausgewählten Mischproben sind in Tabelle 15 dargestellt. Für einen Teil der erhaltenen Siebrückstände wurden zusätzlich die Glühverluste bestimmt, um eine mögliche Korrelation mit der Korndichte ableiten zu können.

Abbildung 58 stellt die gefundenen Einzelwerte der Korndichte für die Siebfractionen aus Tabelle 15 grafisch in Form einer Punktverteilung dar. Eine Abhängigkeit der Korndichte vom Siebschnitt und somit dem Korndurchmesser kann demnach lediglich für die Fraktion mit $d > 125 \mu\text{m}$ angenommen werden. Hier wurden mit Korndichten im Bereich von $\rho = 1,89 - 2,15 \text{ g/cm}^3$ etwas höhere Werte ermittelt, als dies in den restlichen Fraktionen mit $\rho = 1,55 - 1,93 \text{ g/cm}^3$ der Fall war. Der im Diagramm in Klammern gesetzte Wert wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Tabelle 15: Ergebnisse der Korndichtebestimmung von Siebfractionen einer Nasssiebung

Probe	Sieb (μm)	Siebschnitt (μm)	ρ (g/cm^3)	GV (%)
Mischprobe 03.09.2019	125	$d > 125 \mu\text{m}$	1,886	n.b.
	63	$63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$	1,795	n.b.
	25	$25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$	1,241	n.b.
		$d < 25 \mu\text{m}$ (Siebdurchgang)	1,719	n.b.
Mischprobe 27.09. - 30.09.2019 und 02.10. - 04.10.2019	125	$d > 125 \mu\text{m}$	1,917	30,07
	63	$63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$	1,903	22,37
	25	$25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$	1,930	27,08
		$d < 25 \mu\text{m}$ (Siebdurchgang)	n.b.	n.b.
Mischprobe 27.11. - 29.11.2019	125	$d > 125 \mu\text{m}$	2,147	18,76
	63	$63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$	1,551	31,85
	25	$25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$	1,660	36,57
		$d < 25 \mu\text{m}$ (Siebdurchgang)	1,967	21,22
Mischprobe 26.12.2019 und 14.01.2020	125	$d > 125 \mu\text{m}$	1,985	19,86
	63	$63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$	1,635	41,25
	25	$25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$	1,761	26,79
		$d < 25 \mu\text{m}$ (Siebdurchgang)	1,665	33,01

n.b. = nicht bestimmt

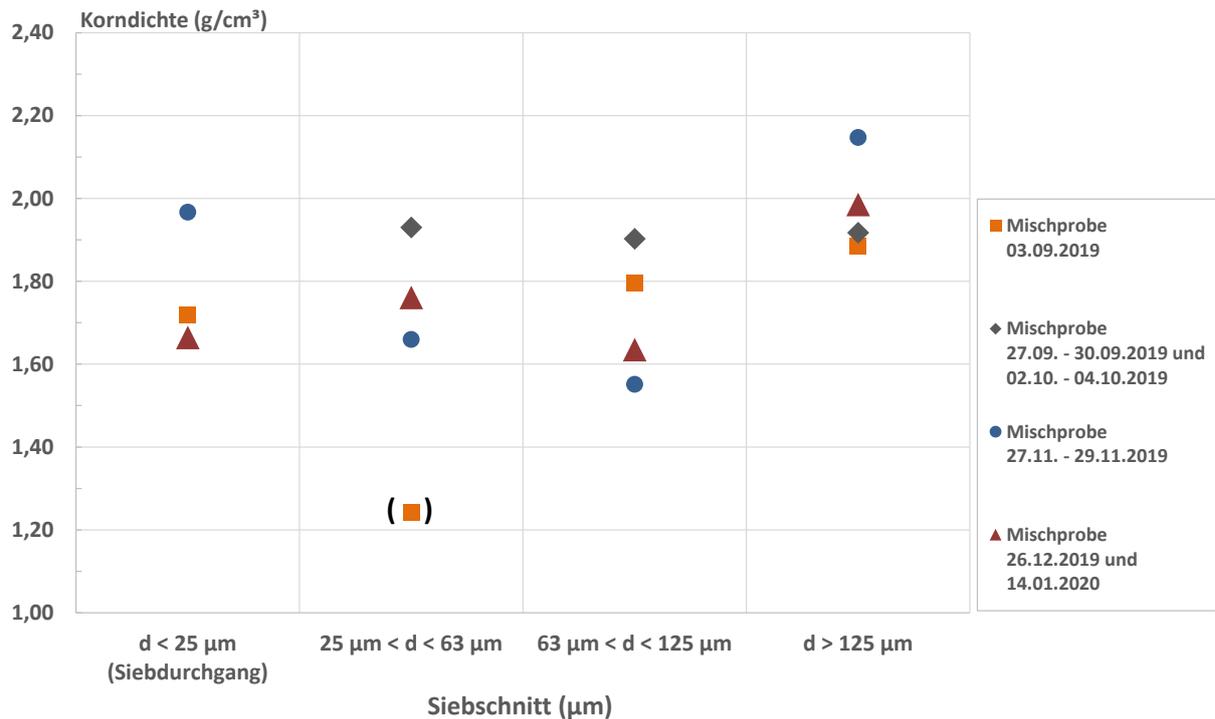


Abbildung 58: Verteilung der ermittelten Korndichten für die einzelnen Siebschnitte aus vier verschiedenen Nasssiebungen

In Abbildung 59 ist ein Photo der getrockneten Siebrückstände und der Glühverluste aus der Nasssiebung vom 14.01.2020 dargestellt. Die Siebrückstände weisen nach der Trocknung bei 105 °C Farben von hellgrau bis schwarz auf. Die Fraktion mit $d > 125 \mu\text{m}$ wirkt aufgrund von größeren organischen Anteilen „fluffig“ bis „wollig“. Dennoch wird für diese Fraktion die höchste Dichte und der geringste Glühverlust verzeichnet. Gut zu erkennen sind die kleinen Steinchen und feinsandiges Material im resultierenden Glührückstand.

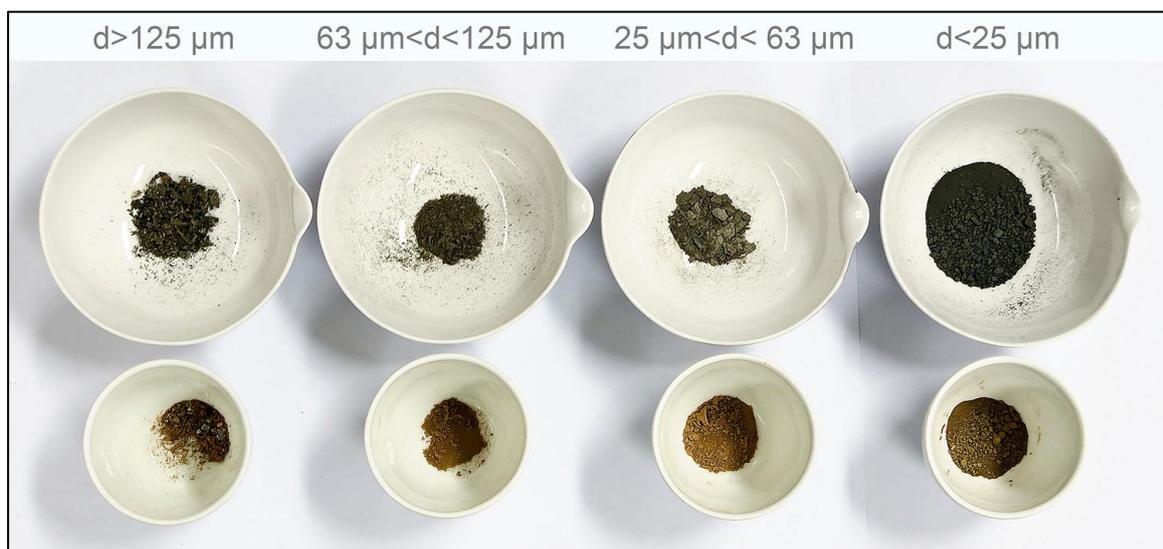


Abbildung 59: Getrocknete Siebrückstände (Abdampfschalen in oberer Reihe) und Glührückstände (Tiegel in unterer Reihe) für die Nasssiebung vom 14.01.2020

Aus den ermittelten Glühverlusten wurde eine Korrelation mit der Korndichte erstellt, auch um die Ergebnisse der Dichtebestimmung auf Plausibilität zu überprüfen. Die Werte sind in Abbildung 60 zusammen mit der linearen Regressionsgeraden dargestellt und weisen eine gewisse Streuung auf, was sich auch im Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,71$ widerspiegelt. Dennoch ist für die Feststoffe im Straßenablauf eindeutig eine Abnahme des Glühverlustes mit zunehmender Korndichte zu erkennen, was bei der vorliegenden Matrix an Wasserinhaltsstoffen der Erwartung entspricht.

Eine Auflösung der im Diagramm angegebenen Steigungsfunktion nach $y = 0$ ergibt einen Schnittpunkt mit der x-Achse bei einer Korndichte von $\rho = 2,68 \text{ g/cm}^3$, die recht genau dem charakteristischen Bereich von Sand ($\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$) entspricht. Somit sollten die gemessenen Korndichten im Rahmen der Genauigkeit des angewendeten Verfahrens als plausibel anzusehen sein.

Es sei jedoch darauf verwiesen, dass aus dieser Betrachtung keine allgemein gültige Abhängigkeit abgeleitet werden kann, da die Wasserzusammensetzung standortbedingten und saisonalen Schwankungen unterworfen ist, die unter Umständen zu einem stark abweichenden Kurvenverlauf führen könnten. Deshalb sollte der Datenverlauf in Abbildung 60 auch nicht extrapoliert werden. Im vorliegenden Fall würde beispielsweise aus dem Schnittpunkt mit der Y-Achse eine fiktive Komponente mit einer Korndichte von $\rho = 0 \text{ g/cm}^3$ und einem Glühverlust von 88,3% resultieren.

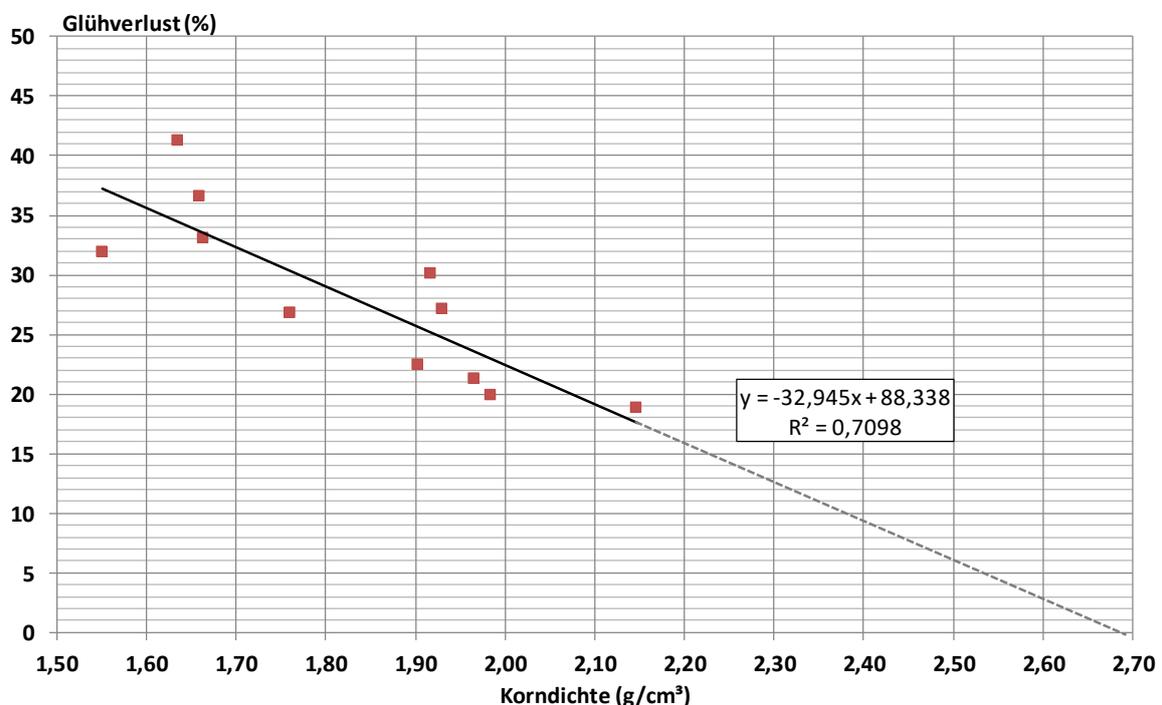


Abbildung 60: Glühverlust in Abhängigkeit von der der Korndichte

5.6.5.2 Korndichte von oxidierten Feststoffen

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zu dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Verfahren zur oxidativen Probenaufbereitung für die Raman-Spektroskopie wurden von oxidierten Feststoffen ebenfalls Korndichten und teilweise Glühverluste bestimmt, die zusammengefasst in Tabelle 16 dargestellt sind. Das für die Vorversuche aus einem Abscheider entnommene Ausgangsmaterial wies eine Dichte von $\rho = 2,04 \text{ g/cm}^3$ auf, die sich durch die Oxidation auf $\rho = 2,55 \text{ g/cm}^3$ erhöhte. Der Glühverlust nahm hierbei von 22,2% in der unbehandelten auf 8,3% in der oxidierten Probe ab. Es ist daher anzunehmen, dass ein Großteil der natürlichen organischen Partikel durch die oxidative Behandlung entfernt werden konnte.

Nach der darauffolgenden Trennung im Schwerfeld der Zentrifuge war eine weitere leichte Zunahme der Dichte in der erhaltenen schweren Fraktion auf $\rho = 2,66 \text{ g/cm}^3$ zu verzeichnen. Die als leichte Fraktion erhaltene Stoffmenge von $m < 100 \text{ mg}$ reichte für eine aussagekräftige Korndichtebestimmung leider nicht aus.

Für eine aus der Lauffläche eines handelsüblichen PKW-Reifens gewonnene Probe wurde eine Dichte von $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$ und ein Glühverlust von 66,5% ermittelt. Nach der Oxidation mit Wasserstoffperoxid betrug die Massenabnahme 3,5 – 4%, und die Dichte nahm geringfügig auf $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$ zu. Dies zeigt, dass Reifenmaterial durch die Oxidation zwar verändert wird, eine nennenswerte Verringerung des organischen Anteils aber nicht stattfindet. Somit sollte es grundsätzlich einer anschließenden analytischen Bestimmung zugänglich sein.

Tabelle 16: Ergebnisse der Korndichtebestimmung von oxidierten Feststoffen

Probe	ρ (g/cm^3)	GV (%)	Anmerkung
Sediment aus Abscheider, nicht gesiebt	2,04	22,2	
Oxidiertes Sediment	2,55	8,3	
Schwere Fraktion des oxidierten Sediments	2,66	n.b.	
Leichte Fraktion des oxidierten Sediments	n.b.	n.b.	keine ausreichende Stoffmenge
Reifenabrieb	1,15	66,5	
Reifenabrieb oxidiert	1,18	n.b.	

n.b. = nicht bestimmt

5.6.6 Mikroskopische Untersuchungen

Die nachfolgenden Darstellungen mikroskopischer Aufnahmen dienen der Vermittlung eines visuellen Eindruckes unterschiedlicher Referenzmaterialien sowie der Feststoffe in ausgewählten Proben. Sofern möglich, wurden Aufnahmen von Trockenpräparaten im sog. Fokus-Stacking-Verfahren erstellt, um durch die erweiterte Schärfentiefe eine verbesserte räumliche Darstellung zu erhalten. Als kleiner Nachteil können bei der Montage der Einzelaufnahmen dabei methodenbedingt mehr oder weniger sichtbare Artefakte um die Objekte auftreten (sog. Halos), die aus den ebenfalls aufgenommenen unscharfen Bildbereichen herrühren. Bis auf wenige Ausnahmen wurde Auflicht für die Aufnahmen eingesetzt, um auch opake Objekte ablichten zu können und einen natürlicheren Farbeindruck zu vermitteln.

5.6.6.1 Referenzaufnahmen

In Abbildung 61 sind Sandkörner unterschiedlicher Korngröße aus einer Probe des regional vorkommenden Wesersandes bei 100-facher Vergrößerung dargestellt. Sehr gut zu erkennen sind neben der unregelmäßigen, teilweise scharfkantigen Form die unterschiedlichen Färbungen der einzelnen Körner, die von transparent-weiß bis zu schwarz reichen.

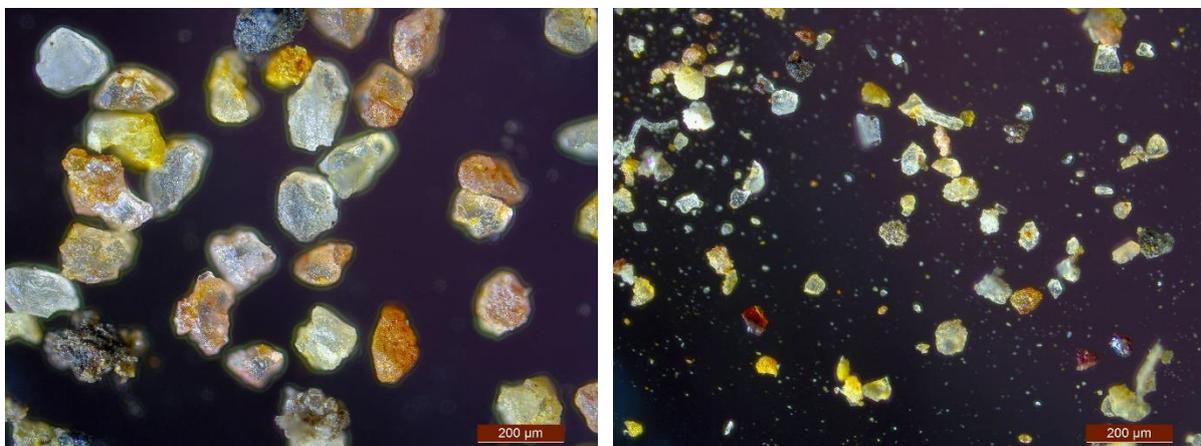


Abbildung 61: Sand (Vergrößerung 100x); Links: Siebschnitt 125 µm; Rechts: Siebschnitt 63 µm, beide erfasst mittels Fokus-Stacking

Der Siebschnitt der Fraktion $500 \mu\text{m} < d < 1.000 \mu\text{m}$ aus der Nasssiegung einer Sedimentprobe aus einem Abscheider zur Behandlung des Niederschlagsabflusses von Verkehrsflächen ist mit zwei Detailaufnahmen in Abbildung 62 wiedergegeben. Die Probe enthält sowohl natürliche organische Pflanzenbestandteile als auch anorganisches Material. Daneben kommen Agglomerate aus kleinen Sandteilchen und einer nicht näher spezifizierbaren schwarzen Substanz vor (rot umrandet), bei der es sich potentiell um Reifen- und Straßenabrieb handeln könnte.

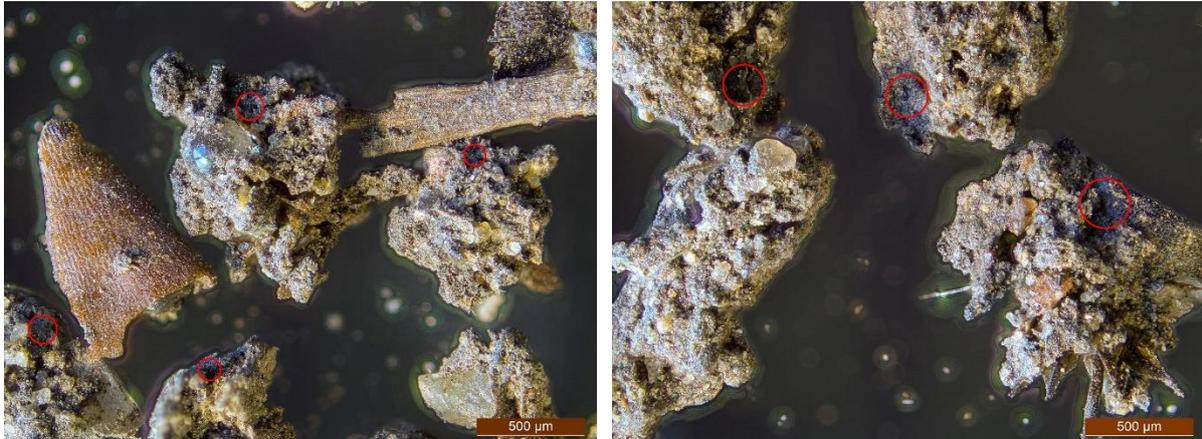


Abbildung 62: Sedimentprobe aus einem Abscheider; Fraktion $500 \mu\text{m} < d < 1.000 \mu\text{m}$ (Vergrößerung 50x); erfasst mittels Fokus-Stacking

Materialproben aus einer Straßendecke sowie aus der Lauffläche eines handelsüblichen PKW-Reifens sind in Abbildung 63 dargestellt. Gut zu erkennen ist die Zusammensetzung des Asphaltes aus mineralischen Komponenten, die in eine organische Masse eingebettet sind. Der im rechten Bild dargestellte Reifenabrieb weist eine unregelmäßige, stark zerklüftete Struktur auf, die auf eine relativ hohe spezifische Oberfläche schließen lässt.

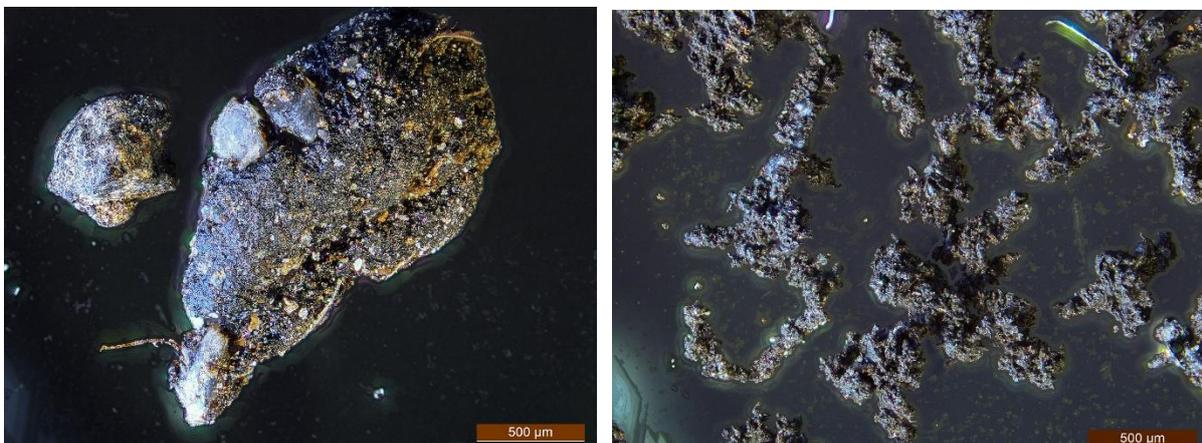


Abbildung 63: Materialproben aus einer Straßendecke (links) und aus der Lauffläche eines PKW-Reifens (rechts); Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking

5.6.6.2 Bilder von Feststoffen in ausgewählten Proben

Feststoffe im Niederschlagsabfluss

Beispiele für die im Niederschlagsabfluss von Verkehrsflächen enthaltenen Feststoffe sind in Abbildung 64 dargestellt. Die Proben wurden mit einem Edelstahlsieb mit einer Maschenweite von $d = 10 \mu\text{m}$ gewonnen, welches im Hintergrund der Aufnahmen erkennbar ist. Augenfällig ist der große Anteil einer schwarzen Substanz, die vermutlich aus einer Mischung aus feinen Sandpartikeln und organischen Stoffen besteht. Daneben werden gröbere Teilchen von Pflanzen und gelegentlich faserige Substanzen gefunden, deren genaue Herkunft nicht geklärt werden konnte.



Abbildung 64: Feststoffe aus Niederschlagswasserproben auf $10 \mu\text{m}$ -Sieb (Vergrößerung 50x)

Feststoffe im Niederschlagsabfluss nach Oxidation

Die Siebrückstände in Abbildung 64 wurden mit Wasserstoffperoxid analog zu dem in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Verfahren oxidiert und die Feststoffe danach erneut über ein $10 \mu\text{m}$ -Sieb abgetrennt. Das Ergebnis ist in Abbildung 65 dargestellt. Offensichtlich liegen nach der Oxidation nur wenige Partikel vor, die einen Durchmesser von mehr als $10 \mu\text{m}$ aufweisen und noch auf dem Sieb zurückgehalten werden können. Auch die vor der Oxidation vorhandene schwarze Substanz wird nicht mehr gefunden. Die im linken Bild zu erkennenden Partikel bestehen größtenteils aus Sand. Daneben werden jedoch auch schwarze Teilchen gefunden (rot umrandet), die potentiell aus Reifen- oder Straßenabrieb bestehen können. Im rechten Bild sind Fasern unbekannter Herkunft zu erkennen.

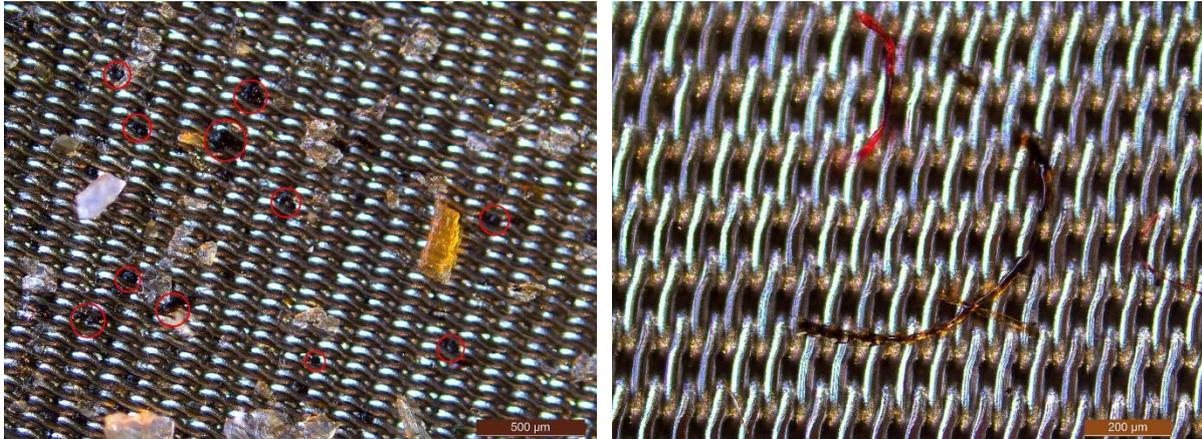


Abbildung 65: Oxidierte Feststoffe aus Niederschlagswasserproben auf 10 µm-Sieb; Links Vergrößerung 50x; Rechts Vergrößerung 100x

Oxidiertes natürliches organisches Material

Beispiele für eine Probe von Resten natürlichen organischen Materials nach Oxidation gemäß des in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Verfahrens sind in Abbildung 66 anhand eines Nasspräparates dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird das Material nicht vollständig mineralisiert, sondern es bleiben einige partikuläre Reststrukturen erhalten.



Abbildung 66: Beispiele für Reste natürlicher Organik nach Oxidation (Vergrößerung 100x)

Oxidation einer Sedimentprobe aus dem Abscheider

Abbildung 67 zeigt eine gesiebte Probe (Maschenweite 630 µm) aus einem Abscheider zur Behandlung des Niederschlagsabflusses von Verkehrsflächen vor und nach einer Oxidation analog zu dem in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Verfahren. In der Ausgangsprobe sind einzelne Sandkörnchen sowie größere Agglomerate zu erkennen, die vereinzelt auch Anteile einer schwarzen Substanz aufweisen, wie sie bereits in der Beschreibung zu Abbildung 62 erwähnt wurde. Daneben werden Reste von Pflanzenbestandteilen (z.B. Holzstückchen) gefunden.

Nach der Oxidation weist die Probe bei der visuellen Beurteilung einen geringeren Anteil an Pflanzenbestandteilen auf, die nur noch vereinzelt vorkommen. Auch die schwarze Substanz wird durch die Oxidation zum Teil eliminiert. Insgesamt wirkt die Probe nach der Oxidation optisch etwas heller als die Ausgangsreferenz.

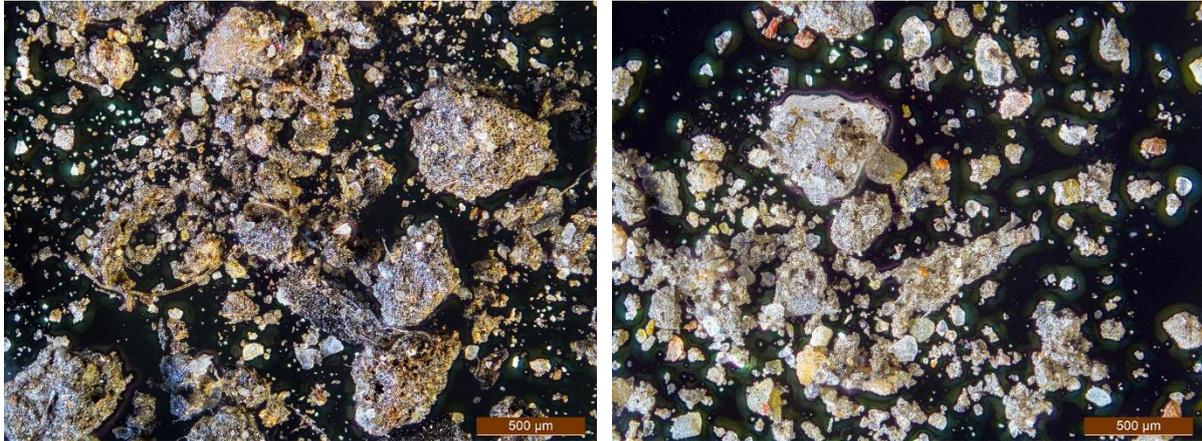


Abbildung 67: Sedimentprobe aus dem Abscheider; Links: Vor der Oxidation; Rechts: Nach der Oxidation; Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking

Schwere und leichte Fraktion aus der Dichteseparation

Nach der Überführung der oxidierten Feststoffe in eine gesättigte Zinkchloridlösung und anschließender Dichtentrennung im Schwerefeld einer Zentrifuge lagen die Inhaltsstoffe getrennt in Form einer schweren (Sediment) und leichten Fraktion (Schwimmstoffe) vor, von denen jeweils ein Beispiel in Abbildung 68 dargestellt ist.

In der schweren Fraktion, die sich nahezu vollständig aus anorganischen Bestandteilen (Sand) zusammensetzt, konnten keine Reste organischer Substanz mehr festgestellt werden. Der vorwiegende Anteil der Teilchen weist eine Größe von mehreren Hundert Mikrometern auf.

Die leichte Fraktion setzt sich vorwiegend aus feineren sandähnlichen Partikeln und vereinzelt vorkommenden Partikeln unbekannter Herkunft zusammen. Zwei Beispiele hierfür sind in Form eines blauen und weißen Teilchens, die aus Plastik bestehen könnten, im oberen Teil der Bildmitte zu erkennen. Über dem blauen Teilchen ist eine transparente Faser ebenfalls unbekannter Herkunft auszumachen. Besonders auffällig ist der recht hohe Anteil an Partikelverbänden, bestehend aus einer schwarzen Masse, in die feine Sand- und sonstige Partikel eingebunden sind. Bei einigen der Teilchen besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit der unter Abbildung 63 dargestellten Asphaltprobe.

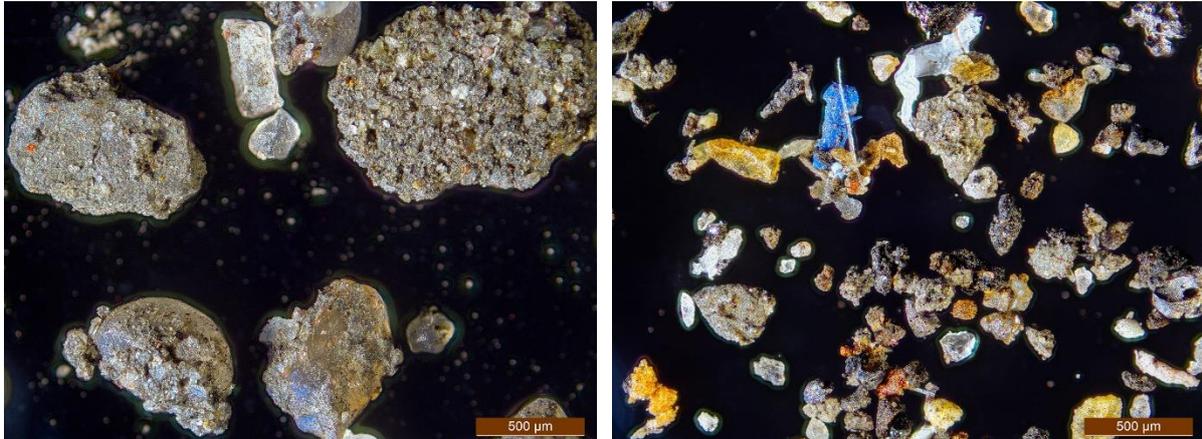


Abbildung 68: Proben nach der Dichteseparation; Links: Schwere Fraktion; Rechts: Leichte Fraktion; Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking

Fazit zur Eignung der oxidativen Probenaufbereitung in Kombination mit einer Dichteseparation

Aufgrund der großen Anzahl an mineralischen Teilchen und Aggregaten mit einem Korndurchmesser von mehreren zehn Mikrometern, die nach der Dichteseparation in der leichten Fraktion gefunden werden, erscheint dieses Verfahren für die Probenaufbereitung vor einer Raman-Spektroskopie bei der gegebenen Wassermatrix nur bedingt geeignet. Der Dichteunterschied zwischen einem Sandpartikel ($\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$) und der Zinkchloridlösung ($\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3$) sollte im Schwerefeld der Zentrifuge eigentlich zu einer Abscheidung des Sandes mit der schweren Fraktion führen. Dies gelingt aber nicht quantitativ, weil offensichtlich einige Partikelverbände geringere mittlere Korndichten aufweisen. Ursache hierfür kann ein organischer Anteil sein, der bei der Oxidation nicht vollständig entfernt wird, so dass es nicht gelingt, diese Verbände aufzubrechen.

Siebfraktionen einer Nasssiebung

Die nachfolgenden Abbildungen stammen aus Siebfraktionen (Mischprobe vom 26.12.2019 und 14.01.2020), die im Rahmen der Bestimmung der Korndichten aus der Nasssiebung gemäß Abschnitt 5.6.5.1 gewonnen worden sind. In Abbildung 69 sind die beiden Siebfraktionen mit Korndurchmessern von $d > 125 \mu\text{m}$ und $63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$ dargestellt. Hierzu muss angemerkt werden, dass alle Fraktionen nach der Siebung nur getrocknet und nicht mechanisch weiterbearbeitet wurden. Dies kann dann zu einer Aggregation der Teilchen führen, die anschließend größere Durchmesser aufweisen als die Maschenweite des verwendeten Siebes. In der Fraktion mit einem Korndurchmesser von $d > 125 \mu\text{m}$ werden vorwiegend natürliche organische Substanzen in Form von Pflanzenteilchen und einige Sandkörner gefunden. Daneben werden auch wenige größere Aggregate aus einer schwarzen Substanz und feinen Sandpartikeln beobachtet. Die Fraktion mit einem Korndurchmesser von $63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$ weist ebenfalls vorwiegend natürliche organische Teilchen sowie einen größeren Anteil an mineralischen Partikeln (Sand) auf.

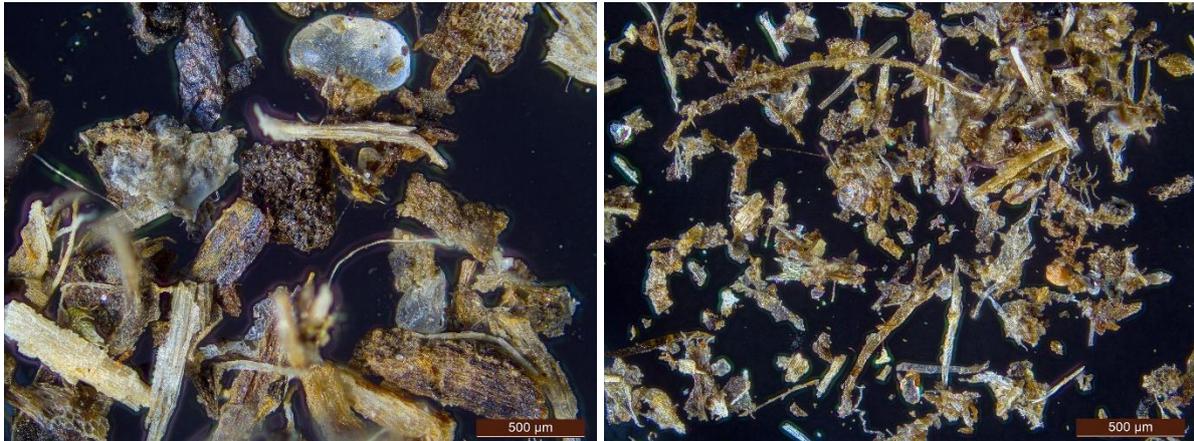


Abbildung 69: Fraktionen aus der Nasssiebung einer Niederschlagswasserprobe; Links: Fraktion $d > 125 \mu\text{m}$; Rechts: Fraktion $63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$; Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking

Abbildung 70 zeigt Beispiele für die Fraktionen $25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$ und $d < 25 \mu\text{m}$, letztere in Form eines Eindampfrückstandes. Sehr gut zu erkennen ist die Aggregation der Sandteilchen in der Fraktion $25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$ zu größeren Verbänden, die den visuellen Eindruck vermitteln, als seien sie „verklebt“. Bei dem Eindampfrückstand aus der Fraktion mit einem Korndurchmesser $d < 25 \mu\text{m}$ werden vorwiegend graue, opake Partikel gefunden, die keine optische Ähnlichkeit mit den Sandpartikeln in den anderen Abbildungen aufweisen. Eventuell ist dies auf Salze, die bei der Einengung ausgefallen sind, zurückzuführen.

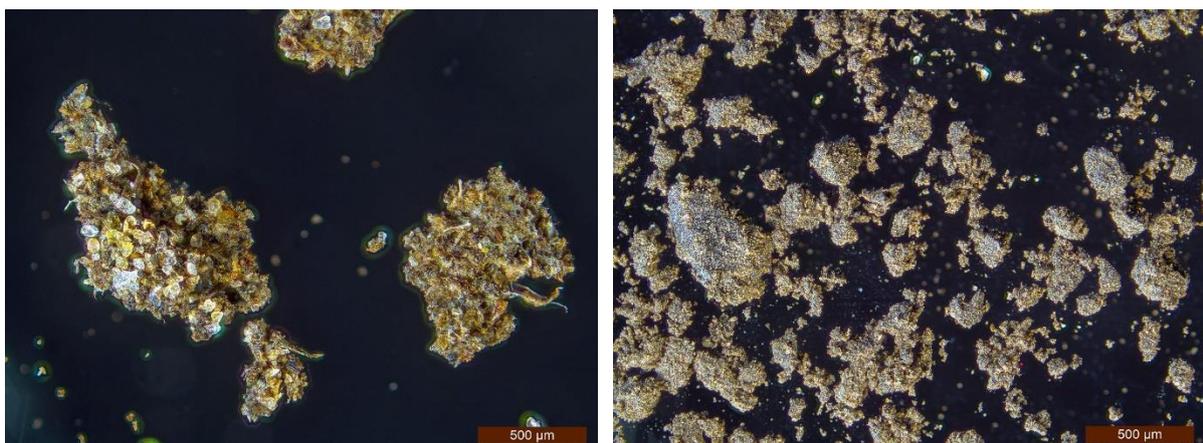


Abbildung 70: Fraktionen aus der Nasssiebung einer Niederschlagswasserprobe; Links: Fraktion $25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$; Rechts: Eindampfrückstand aus Fraktion $d < 25 \mu\text{m}$; Vergrößerung 50x; erfasst mittels Fokus-Stacking

5.6.7 Mikroplastik, Reifenabrieb

5.6.7.1 Raman-Spektroskopie

Für die Mikroplastik-Bestimmung mittels Raman-Spektroskopie wurden drei Mischproben aus ausgewählten Niederschlagsereignissen gemäß des in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Verfahrens bis zum Erhalt der leichten Fraktion aus der Zentrifugation behandelt und an das IUVT versendet. Die Bearbeitungsschritte zur Überführung der Probe auf das SI-Filter wurden am IUVT ausgeführt. Bei der anschließend durchgeführten Raman-Spektroskopie gab es zwar positive Befunde für Polyethylen- (PE) und Polypropylenpartikel (PP); sie lagen jedoch im Bereich des Blindwertes und wurden deshalb nicht mit ausgewertet.

Die im Rahmen der Untersuchungen gefundenen Anzahlen an Partikeln und Fasern sind in Tabelle 17 getrennt für nicht identifizierbare Partikel und nicht identifizierbare schwarze Partikel aufgeführt. Demnach weisen die Proben eine sehr unterschiedliche Gesamtanzahl an Partikeln und Fasern auf, die von rund 25.500 – 621.000 reicht. Der prozentuale Anteil an schwarzen Partikeln ist in allen Fällen in der Größenklasse von 10 – 50 µm am höchsten und beträgt in der Mischprobe aus dem Niederschlagsereignis vom 26.09. – 27.09.2019 immerhin 23,5%.

Tabelle 17: Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie

Probe	Größenklasse	Gesamtanzahl Partikel und Fasern (n)	Nicht identifizierbare Partikel und Fasern in der Gesamtprobe ohne schwarze Partikel		Nicht identifizierbare schwarze Partikel Partikelanzahl (n)	Anteil schwarze Partikel an Gesamtanzahl x (%)
			Partikelanzahl (n)	Faseranzahl (n)		
Mischprobe aus ND-Ereignis vom 04.03.2019 V Probe = 260 ml	< 5.000 µm - 1.000 µm	400	0	400	0	
	< 1.000 µm - 500 µm	800	0	800	0	
	< 500 µm - 100 µm	22.600	19.000	3.600	0	
	< 100 µm - 50 µm	48.000	46.000	400	1.600	3,3
	< 50 µm - 10 µm	549.000	510.000	0	39.000	7,1
	< 10 µm	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Summe	620.800	575.000	5.200	40.600	6,5
Mischprobe aus ND-Ereignis vom 20.05. - 21.05.2019 V Probe = 480 ml	< 5.000 µm - 1.000 µm	125	0	125	0	
	< 1.000 µm - 500 µm	625	0	625	0	
	< 500 µm - 100 µm	3.250	1.750	1.500	0	
	< 100 µm - 50 µm	10.500	10.000	250	250	2,4
	< 50 µm - 10 µm	75.500	73.375	250	1.875	2,5
	< 10 µm	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Summe	90.000	85.125	2.750	2.125	2,4
Mischprobe aus ND-Ereignis vom 26.09. - 27.09.2019 V Probe = 2.794 ml	< 5.000 µm - 1.000 µm	214	0	214	0	
	< 1.000 µm - 500 µm	142	71	71	0	
	< 500 µm - 100 µm	2.750	2.250	429	71	2,6
	< 100 µm - 50 µm	5.929	4.929	143	857	14,5
	< 50 µm - 10 µm	16.428	12.571	0	3.857	23,5
	< 10 µm	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Summe	25.463	19.821	857	4.785	18,8

n.b. = nicht bestimmt

Daneben wurde in den Proben eine unterschiedlich große Anzahl an Partikeln und Fasern detektiert, unter anderem auch ein Anteil an schwarzen Partikeln, bei denen es sich um Reifen- oder Straßenabrieb handeln könnte. Es war dem IUVT jedoch nicht

möglich, dafür ein auswertbares Raman-Spektrum zu erzeugen und eine Zuordnung zu anthropogenen Kunststoffen vorzunehmen. Das hier eingesetzte Messverfahren stellt sich daher als nicht geeignet für die Detektion von Mikroplastik, u.a. Reifenabrieb, im Straßenablauf dar. Dieser Befund bestätigt die in Abschnitt 2.2.2 zitierten Folgerungen von Borg Olesen et al. (2019).

5.6.7.2 Thermo-Extraktion-Desorption-GC-MS (TED GC-MS)

Die Aufbereitung der Proben für die Bestimmung mittels TED GC-MS erfolgte analog zu dem in Abschnitt 4.2.6.2 beschriebenen Verfahren durch Einengen bis zum Trockenrückstand. Neben sechs Mischproben aus ausgewählten Niederschlagsereignissen wurden auch drei getrocknete Siebschnitte und ein Eindampfrückstand aus einer Nasssiebung untersucht, die im Rahmen der Korndichtebestimmungen hergestellt worden waren.

Da die Mischproben aus den Niederschlagsereignissen neben den abfiltrierbaren Stoffen auch gelöste Salze enthalten, die nach dem Einengen in der Trockensubstanz vorliegen und deren Masse erhöhen, wurden die von der BAM erhaltenen Messwerte entsprechend korrigiert, um die Konzentrationen der einzelnen Kunststoffspezies auf die Trockensubstanz an AFS beziehen zu können ($\mu\text{g}/\text{mg}$ AFS) und in einem weiteren Schritt auch als Konzentrationen in der wässrigen Probe abzubilden (mg/l). Die hierfür benötigten Informationen hinsichtlich des AFS-Gehaltes und der Leitfähigkeit der untersuchten Mischproben wurden aus den Analysen der Einzelproben, gewichtet mit deren Volumenanteilen, abgeleitet. Für die Ermittlung des Salzgehaltes aus der Leitfähigkeit wurde ein Excel-Tool verwendet, welches die Berechnung in Anlehnung an das Verfahren von Rice gemäß den Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association, 1999) durchführt. Die Methode wurde eigentlich für Wässer mit höheren Leitfähigkeiten unter Bezug auf eine KCl-Lösung entwickelt, so dass sich bei der Anwendung auf die hier vorliegende Wassermatrix eher zu geringe als zu hohe Salzkonzentrationen ergeben.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung aus den Mischproben, zunächst ohne Berücksichtigung des Salzanteils, dargestellt. Neben dem für die Ermittlung des Reifenabriebes wichtigen Leitparameter Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) werden in allen Proben demnach auch Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Naturkautschuk (NR) gefunden. Die Konzentrationsniveaus für PE, NR und SBR liegen in der Regel etwas höher als die für PP und PS. Der aus dem Parameter SBR nach dem Ansatz von Eisentraut et al. (2018) abgeleitete Anteil an Reifenabrieb liegt demnach im Bereich von 13,5 – 67 $\mu\text{g}/\text{mg}$ TS.

Tabelle 18: Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung mittels TED GC-MS **ohne** Berücksichtigung des Salzgehaltes in den Trockenrückständen

Mischprobe aus Niederschlags-Ereignis	Probennummer BAM	Polyethylen (PE) (µg/mg TS)	Polypropylen (PP) (µg/mg TS)	Polystyrol (PS) (µg/mg TS)	Natural Rubber (NR) (µg/mg TS)	Styrene-Butadiene Rubber (SBR) (µg/mg TS)	Reifenabrieb (µg/mg TS)
03.03.2019	19240	1,71	0,21	0,24	0,36	1,53	13,54
04.03.2019 - Teil 1	19241	4,80	0,83	0,52	2,34	4,43	39,19
04.03.2019 - Teil 2	19242	3,36	0,26	0,42	2,39	3,64	32,24
20.05.2019	19330	2,95	1,21	0,50	2,22	5,58	49,39
12.06.2019	19331	1,98	1,58	0,65	3,30	7,57	67,03
19.06.2019	19332	2,43	2,05	1,36	3,62	6,07	53,72

Die für eine Berücksichtigung der Salzanteile in den Trockenrückständen verwendeten Parameter sind in Tabelle 19 aufgeführt. Das in der letzten Spalte aufgeführte Massenverhältnis von AFS zur Summe aus AFS und Salzen wird als Divisor für die Korrektur der Messwerte aus Tabelle 18 verwendet. Da die Trockenrückstände aus Mischproben gewonnen worden sind, wurde deren Zusammensetzung über die Einzelproben wie folgt berechnet:

Die gewichtete Konzentration an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) in der Mischprobe wurde aus den Konzentrationen in den Einzelproben und deren Volumenanteilen gemäß Formel 3 ermittelt.

$$c(\text{AFS}_{\text{gewichtet}}) = \sum_{i=1}^n \frac{(c_{i, \text{AFS}} \cdot V_i)}{V_{\text{gesamt}}} \quad \text{Formel 3}$$

mit:

$c(\text{AFS}_{\text{gewichtet}})$	Gewichtete Konzentration an AFS in der Mischprobe (mg/l)
$c_{i, \text{AFS}}$	AFS-Konzentration in der Einzelprobe (mg/l)
V_i	Volumen der Einzelprobe (l)
V_{gesamt}	Gesamtvolumen der Mischprobe

Die (gewichtete) Masse an AFS in der Mischprobe wurde gemäß Formel 4 aus der Produktsumme der Einzelkonzentrationen mit den Einzelvolumina gebildet. Hierfür hätte auch das Produkt aus der gewichteten Konzentration und dem Gesamtvolumen eingesetzt werden können.

$$m(\text{AFS}_{\text{gewichtet}}) = \sum_{i=1}^n c_{i, \text{AFS}} \cdot V_i \quad \text{Formel 4}$$

mit:

$m(\text{AFS}_{\text{gewichtet}})$	Gewichtete Masse an AFS in der Mischprobe (mg/l)
$c_{i, \text{AFS}}$	AFS-Konzentration in der Einzelprobe (mg/l)
V_i	Volumen der Einzelprobe (l)

Die gewichtete Leitfähigkeit in der Mischprobe wurde aus den Leitfähigkeiten in den Einzelproben und deren Volumenanteilen gemäß Formel 5 ermittelt.

$$LF_{\text{gewichtet}} = \frac{\sum_{i=1}^n (LF_i \cdot V_i)}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad \text{Formel 5}$$

mit:

$LF_{\text{gewichtet}}$ Gewichtete Leitfähigkeit in der Mischprobe ($\mu\text{S/cm}$)
 LF_i Leitfähigkeit in der Einzelprobe ($\mu\text{S/cm}$)
 V_i Volumen der Einzelprobe (l)

Tabelle 19: Zusammensetzung der Mischproben und berechnete Salzanteile (Werte gerundet)

Mischprobe aus Niederschlags-Ereignis	V(Probe)	c(AFS) gewichtet	m(AFS) gewichtet	LF gewichtet	c(Salze)	m(Salze)	m(AFS+Salz)	x(AFS/(AFS+Salz))
	(l)	(mg/l)	(mg)	($\mu\text{S/cm}$)	(mg/l)	(mg)	(mg)	(-)
03.03.2019	0,486	100	48	450	240	117	165	0,293
04.03.2019 - Teil 1	0,260	547	142	314	170	44	186	0,763
04.03.2019 - Teil 2	0,466	361	168	242	130	61	229	0,735
20.05.2019	0,480	585	281	221	120	58	339	0,830
12.06.2019	0,486	508	247	190	100	49	295	0,835
19.06.2019	0,508	1143	580	169	90	46	626	0,927

Die Messwerte unter Berücksichtigung des Salzanteiles in den Proben sind in Tabelle 20 dargestellt. Alle Konzentrationen weisen nach der Korrektur höhere Werte und zugleich geringere Schwankungsbreiten auf. Besonders deutlich ist dies bei der Probe aus dem Niederschlagsereignis vom 03.03.2019 abzulesen, welche mit 100 mg/l die geringste AFS-Konzentration und zugleich mit 450 $\mu\text{S/cm}$ die höchste Leitfähigkeit aufweist. Die spezifische Konzentration an Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) beträgt ohne Berücksichtigung des Salzanteiles in der Probe 1,5 $\mu\text{g/mg}$ TS und mit seiner Berücksichtigung 5,2 $\mu\text{g/mg}$ TS und liegt somit in der Größenordnung der anderen Proben.

Die Konzentrationen an Polyethylen (PE) in der Trockensubstanz der abfiltrierbaren Stoffe betragen 2,4 – 6,3 $\mu\text{g/mg}$ TS, während für Polypropylen (PP) 0,3 – 2,2 $\mu\text{g/mg}$ TS gefunden werden. Polystyrol (PS) weist mit Konzentrationen von 0,6 – 1,5 $\mu\text{g/mg}$ TS ein vergleichbares Niveau auf wie PP.

Für den Naturkautschukgehalt, der teilweise dem Reifenabrieb von LKW zuzuordnen ist, werden Konzentrationen von 1,2 – 4 $\mu\text{g/mg}$ TS bestimmt. Er liegt demnach in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich wie der Gehalt an Styrol-Butadien-Kautschuk, welcher maßgeblich aus dem Abrieb von PKW-Reifen stammt. Dafür werden Werte von 5 – 9 $\mu\text{g/mg}$ TS ermittelt.

Der Massenanteil des aus dem Parameter SBR abgeleiteten Reifenabriebs weist unter Berücksichtigung des Salzgehaltes der Proben demnach Werte von 44 – 80 µg/mg TS (= 4,4 – 8%) auf.

Tabelle 20: Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung mittels TED GC-MS mit Berücksichtigung des Salzgehaltes in den Trockenrückständen

Mischprobe aus Niederschlags-Ereignis	Probennummer BAM	Polyethylen (PE)	Polypropylen (PP)	Polystyrol (PS)	Natural Rubber (NR)	Styrene-Butadiene Rubber (SBR)	Reifenabrieb
		(µg/mg TS)	(µg/mg TS)	(µg/mg TS)	(µg/mg TS)	(µg/mg TS)	(µg/mg TS)
03.03.2019	19240	5,83	0,72	0,82	1,23	5,22	46,17
04.03.2019 - Teil 1	19241	6,30	1,09	0,69	3,07	5,81	51,38
04.03.2019 - Teil 2	19242	4,57	0,36	0,57	3,25	4,96	43,87
20.05.2019	19330	3,55	1,45	0,60	2,68	6,73	59,52
12.06.2019	19331	2,37	1,89	0,77	3,95	9,07	80,23
19.06.2019	19332	2,62	2,21	1,47	3,91	6,55	57,96

Aus den auf die Trockensubstanz bezogenen spezifischen Konzentrationen können unter Berücksichtigung der AFS-Konzentration in den jeweiligen Ausgangsproben die Gehalte in der wässrigen Phase berechnet werden, deren Ergebnisse in Tabelle 21 wiedergegeben sind. Für Reifenabrieb ergeben sich in den untersuchten Proben demnach Konzentrationen von 5 – 66 mg/l. Diese Werte liegen zwar im unteren Bereich der von Wik und Dave (2009) angegebenen Spannweite von 12 – 179 mg/l; sie können aber von der Größenordnung her als bestätigt angesehen werden.

Tabelle 21: Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung mittels TED GC-MS, umgerechnet in Konzentrationswerte in den wässrigen Proben

Mischprobe aus Niederschlags-Ereignis	Probennummer BAM	Polyethylen (PE)	Polypropylen (PP)	Polystyrol (PS)	Natural Rubber (NR)	Styrene-Butadiene Rubber (SBR)	Reifenabrieb
		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
03.03.2019	19240	0,58	0,07	0,08	0,12	0,52	4,60
04.03.2019 - Teil 1	19241	3,44	0,60	0,37	1,68	3,17	28,08
04.03.2019 - Teil 2	19242	1,65	0,13	0,20	1,17	1,79	15,81
20.05.2019	19330	2,08	0,85	0,35	1,57	3,94	34,84
12.06.2019	19331	1,20	0,96	0,39	2,01	4,60	40,75
19.06.2019	19332	3,00	2,53	1,68	4,47	7,49	66,25

Zusätzlich zu den Untersuchungen aus den Trockenrückständen der Mischproben einzelner Niederschlagsereignisse wurden Siebschnitte aus einer Nasssiebung, die für die Bestimmung der Korndichten durchgeführt worden war, analysiert, um die Verteilung der Mikroplastik-Spezies über die Korngrößen abschätzen zu können. Die hierbei ermittelten Massenanteile sind in Tabelle 22 dargestellt. Demnach werden die höchsten Werte für Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) in den Fraktionen der größeren Partikel mit einem Korndurchmesser von $d > 63 \mu\text{m}$ gefunden. Für das Polystyrol (PS) und den Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) ist hingegen eine Zunahme mit abnehmendem Korndurchmesser zu beobachten. Der Naturkautschuk (NR) weist zwar in der Kornfraktion $d > 125 \mu\text{m}$ den geringsten Anteil auf, er findet sich aber in den kleineren Kornklassen auf einem annähernd gleichen Niveau.

Diesen Untersuchungsergebnissen zufolge ist der Anteil an Reifenabrieb bei den Partikeln mit einem Korndurchmesser von $d < 25 \mu\text{m}$ mit Abstand am höchsten.

Tabelle 22: Ergebnisse der Mikroplastik-Bestimmung mittels TED GC-MS für Siebschnitte aus der Nasssiebung einer Mischprobe vom 26.12.2019 und 14.01.2020

Siebschnitt	Proben- nummer BAM	Polyethylen (PE) ($\mu\text{g}/\text{mg TS}$)	Polypropylen (PP) ($\mu\text{g}/\text{mg TS}$)	Polystyrol (PS) ($\mu\text{g}/\text{mg TS}$)	Natural Rubber (NR) ($\mu\text{g}/\text{mg TS}$)	Styrene- Butadiene Rubber (SBR) ($\mu\text{g}/\text{mg TS}$)	Reifenabrieb ($\mu\text{g}/\text{mg TS}$)
$d > 125 \mu\text{m}$	20232	6,44	0,55	0,07	1,65	0,67	5,92
$63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$	20233	7,11	0,76	0,16	2,84	1,46	12,96
$25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$	20234	3,12	0,45	0,27	2,41	1,98	17,55
$d < 25 \mu\text{m}$ (Eindampfrückst.)	20235	<LOD	0,10	0,39	2,46	3,75	33,16

< LOD (limit of detection) = kleiner Bestimmungsgrenze

5.6.7.3 Pyrolyse-GC-MS

Insgesamt drei nicht vorbehandelte wässrige Mischproben ausgewählter Niederschlagsereignisse wurden für die Bestimmung von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) mittels Pyrolyse-GC-MS auch an die Wessling GmbH übersandt. Da zwischen der Probenahme und der Übersendung an das Labor stets mehrere Wochen lagen, wurden die Proben bis zum Versand tiefgefroren gelagert, um mögliche Abbauprozesse zu unterbinden.

Die weitere Probenvorbehandlung erfolgte bei der Wessling GmbH mittels Fraktionierung und physikalisch-chemischer sowie enzymatischer Aufreinigung. Bei der anschließend durchgeführten Thermodesorptions-Pyrolyse-GC-MS lieferten alle Proben Negativbefunde, d.h. es wurden keine SBR-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens mit $0,01 \mu\text{g} / \text{g TS}$ nachgewiesen.

Um Matrixeffekte in den wässrigen Proben ausschließen zu können, wurden die Messungen mit den Trockenrückständen aus der Nasssiebung von Mischproben vom 26.12.2019 und 14.01.2020 wiederholt, die auch von der BAM untersucht worden waren. Bei der Durchführung der Analysen wurde ein SBR-Signal detektiert, welches jedoch Überlagerungen durch die enthaltene natürliche Organik aufwies, so dass die in Tabelle 23 dargestellten Analyseergebnisse nur als halbquantitativ einzustufen sind. Der Reifenabrieb in den Proben wurde auf Basis der mitgeteilten SBR-Massenanteile mit dem von Eisentraut et al. (2018) vorgeschlagenen Faktor von $8,85 \times \text{SBR}$ berechnet. Die erhaltenen Massenanteile an SBR bzw. Reifenabrieb weisen demnach eine ähnliche Größenordnung auf wie die bei der BAM ermittelten Werte, absolut gesehen liegen sie jedoch in allen Proben höher. Für den Siebschnitt $d > 125 \mu\text{m}$ wird mit $7,29 \mu\text{g}/\text{mg TS}$ ein SBR-Massenanteil ausgewiesen, der rund 11-mal höher ausfällt als das Ergebnis der Messung bei der BAM ($0,67 \mu\text{g}/\text{mg TS}$). Für die beiden anderen Siebschnitte und den Eindampfrückstand ($d < 25 \mu\text{m}$) sind die Abweichungen kleiner, und der Massenanteil an SBR nimmt mit abnehmendem Korndurchmesser zu. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem der BAM-Messungen.

Tabelle 23: Ergebnisse der Bestimmung von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) mittels Pyrolyse-GC-MS für Siebschnitte aus der Nasssiebung einer Mischprobe vom 26.12.2019 und 14.01.2020

Siebschnitt	Proben- nummer Wessling	Styrene- Butadiene Rubber (SBR) (µg/mg TS)	Reifenabrieb (µg/mg TS)
d > 125 µm	20-080489-02	7,29	64,54
63 µm < d < 125 µm	20-080489-03	1,50	13,28
25 µm < d < 63 µm	20-080489-04	7,37	65,22
d < 25 µm (Eindampfrückst.)	20-080489-05	9,85	87,17

Anm.: Die Werte sind nach Aussagen des ausführenden Analysenlabors infolge von Matrixeffekten nur als halbquantitativ anzusehen.

5.6.7.4 Diskussion

Für eine Plausibilitätsbetrachtung der erhaltenen Messwerte wurden die gefundenen Konzentrationen an Reifenabrieb in den wässrigen Proben aus Tabelle 21 mit der am Beprobungsstandort theoretisch zu erwartenden maximalen Konzentration von 62 mg/l verglichen, welche nach dem in Anhang 2 beschriebenen Vorgehen unter Zugrundelegung einer vollständigen Abflussverfügbarkeit abgeschätzt worden ist.

Der arithmetische Mittelwert der in Tabelle 21 aufgeführten Konzentrationen von 4,6 – 66 mg/l beträgt rund 32 mg/l und weist somit ungefähr das halbe Niveau der theoretisch zu erwartenden maximalen Konzentration auf. Daher sind die gefundenen Werte durchaus als plausibel anzusehen, denn, wie in Abschnitt 2.2.1 dargestellt, ist Reifenabrieb auch in Bodenproben in einigem Abstand zu Straßenflächen gefunden worden. Die dafür erforderliche Verfrachtung auf dem Luftweg in Trockenwetterphasen stellt somit eine zweite wahrscheinliche Senke für Reifenabrieb dar. Um quantitativ genauere Aussagen treffen zu können, hätte allerdings ein wesentlich umfangreicheres Analysenprogramm für den Parameter SBR mit einer entsprechend höheren Auflösung der Beprobung durchgeführt werden müssen.

5.7 Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Proben

Die Fragestellung des Einflusses einer längeren Lagerung von Wasserproben auf deren Matrices wurde anhand von zwei Referenzproben aus einem Niederschlagsereignis vom 28.01.2020 untersucht, die unterschiedliche Konzentrationen an AFS aufwiesen. Die Proben wurden nach der zeitnah durchgeführten Eingangsanalytik für einen Zeitraum von drei Wochen in LDPE-Kunststoffflaschen ($V = 500 \text{ ml}$), welche vorab mit einem Magnetrührer versehen wurden, im Kühlschrank bei einer Temperatur von ca. $7 - 8 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtabschluss gelagert. Als Parameter wurden pH, Sauerstoffgehalt, TOC und DOC gewählt und im wöchentlichen Abstand bestimmt. Während der Messungen und Entnahmen kleiner Teilvolumina für die TOC- und DOC-Bestimmung wurden die Proben mit geringer Intensität gerührt, um einerseits eine Homogenisierung und Anströmung der Sonden zu gewährleisten und andererseits einen Eintrag von Luftsauerstoff zu vermeiden. Die Ergebnisse der Eingangsanalytik für beide Proben sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Ergebnisse der Eingangsanalytik für die beiden Referenzproben aus dem Niederschlagsereignis vom 28.01.2020

Probe	pH	LF	Trübung	AFS ₆₃	AFS _{grob}	AFS _{gesamt}	TOC	DOC
	(-)	($\mu\text{S/cm}$)	(FNU)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
11	8,35	986	294	322	91,5	413	79	7,9
21	8,41	215	377	721	609	1.331	95	4,2

In Abbildung 71 sind die zeitlichen Verläufe der Parameter pH-Wert und gelöster Sauerstoff dargestellt. Demnach wird in beiden Proben über die gesamte Zeit eine Abnahme des Ausgangswertes von $\text{pH} = 8,4$ auf $\text{pH} = 7,4$ verzeichnet. Die Ursache für den vorübergehenden Abfall der Werte auf $\text{pH} < 7$ nach einer Lagerzeit von rund einer Woche konnte nicht abschließend geklärt werden. Eventuell war die Messzeit zu kurz, um eine ausreichende Temperaturkompensation des Messwertes durch den in der Messkette (Elektrode) des Gerätes integrierten Temperaturfühler zu gewährleisten.

Die Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff nehmen in beiden Proben während der gesamten Zeit nur geringfügig von 11 mg/l auf 10 mg/l ab, was als Hinweis darauf gedeutet werden kann, dass keine sauerstoffzehrenden biologischen Abbauprozesse stattfinden.

Die in Abbildung 72 dargestellten Konzentrationen an TOC und DOC weisen für beide Proben über den gesamten Untersuchungszeitraum ein annähernd gleichbleibendes Niveau mit leichten Schwankungen zwischen den Einzelmessungen auf. Für den DOC-Wert der Probe 21 wird zwar eine leichte Zunahme von rund 4 mg/l auf 6 mg/l verzeichnet, in der zweiten Probe bleibt der Wert aber nahezu konstant.

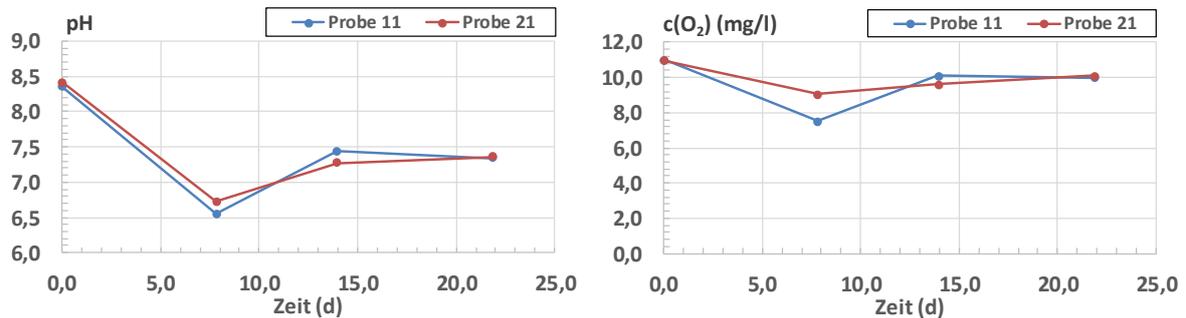


Abbildung 71: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes und Sauerstoffgehaltes in den Proben

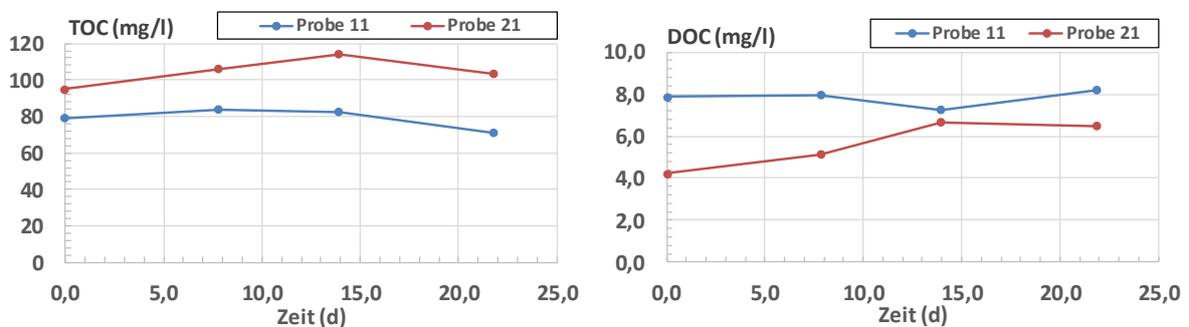


Abbildung 72: Zeitlicher Verlauf der TOC- und DOC-Konzentrationen in den Proben

Insgesamt können aus den Messwerten innerhalb der untersuchten Zeitspanne von drei Wochen keine Schlussfolgerungen hinsichtlich signifikanter Veränderungen der Probenmatrices bei einer gekühlten Lagerung unter Lichtabschluss abgeleitet werden. Aerobe Abbauprozesse hätten zu einer deutlichen Abnahme der Konzentration an gelöstem Sauerstoff führen müssen. Anaerobe Prozesse wären durch die Abwesenheit von Sauerstoff und einen fauligen Geruch gekennzeichnet, was bei beiden Proben nicht der Fall war. Mögliche Auswirkungen auf die Partikelgrößenverteilung in den Proben sind im Rahmen der Untersuchungen nicht betrachtet worden.

5.8 Korrelation zwischen Trübungswerten und AFS-Konzentrationen

Der Parameter Trübung lässt sich rasch mit verhältnismäßig geringem Aufwand bestimmen. Er kann linear von der Konzentration der im Wasser enthaltenen Feststoffe abhängen, sofern die Partikelgrößenverteilung keiner großen Varianz unterliegt. Allgemein gilt, dass bei gleicher Feststoffkonzentration Partikel mit kleinem Durchmesser eine höhere Trübung bedingen als solche mit großem Durchmesser. Darüber hinaus kann eine uneinheitliche Wassermatrix das Ergebnis der Trübungsmessung beeinflussen. Bei Einhaltung gewisser Randbedingungen kann jedoch anhand einer Trübungsmessung nach entsprechender Kalibrierung eine Abschätzung der Feststoffkonzentration im Wasser erfolgen.

Für eine Überprüfung, ob dies bei der gegebenen Wassermatrix im Straßenablauf möglich ist, wurden die Konzentrationen der Parameter AFS₆₃ und AFS_{gesamt} gegen die im Labor in den Proben gemessenen Trübungen in Abbildung 73 aufgetragen. Sehr hohe Trübungswerte von mehr als 500 FNU wurden hierbei nicht berücksichtigt, da diese vermutlich durch größere Mengen an Teilchen kleiner 1 Mikrometer verursacht werden und damit nicht mit den AFS-Parametern korrelierbar sind. Demnach ist die Korrelation zwischen Trübung und AFS₆₃ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,68$ besser als die zwischen Trübung und AFS_{gesamt}, die einen Wert von $R^2 = 0,36$ aufweist. In beiden Fällen wird jedoch eine relativ große Streuung der Werte um die jeweilige Regressionsgerade verzeichnet, die für AFS_{gesamt} aufgrund des Einflusses der groben Stofffraktion (AFS_{grob}) deutlich ausgeprägter ist als für AFS₆₃. Untersuchungen von Leutnant et al. (2019) haben bei dem Einsatz einer Online-Trübungsmessung für die AFS-Bestimmung im Zu- und Ablauf einer großen dezentralen Niederschlagswasserbehandlungsanlage bei Proben mit einem hohen Anteil der Fraktion AFS_{grob} ebenfalls eine höhere Varianz der resultierenden Trübungsmesswerte ergeben.

Die Trübungsmessung wäre demnach nur bedingt geeignet, um eine verlässliche Aussage zur gesamten Feststoffkonzentration in den Proben zu treffen. Überschlägig könnte dagegen der Parameters AFS₆₃ mit Hilfe der zugehörigen Regressionsgeraden $AFS_{63} = 1,26 \cdot \text{Trübung}$ aus dem Trübungswert abgeleitet werden.

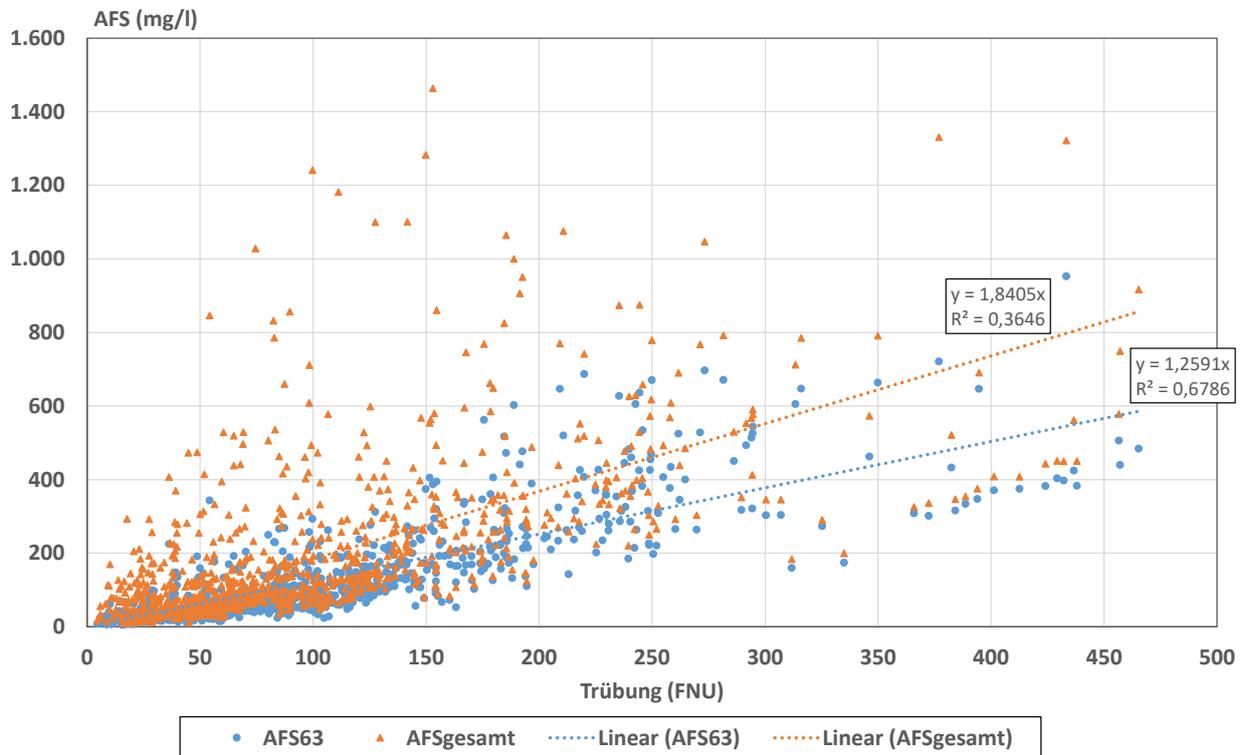


Abbildung 73: AFS63 und AFS_{gesamt} in Abhängigkeit von der Trübung im Wertebereich bis 500 FNU

Zusätzlich wurden die Werte aus der bei der Probenahme vorgenommenen Online-Trübungsmessung mit den im Labor bestimmten Werten der einzelnen Probenflaschen verglichen. Die mit einer Auflösung von 10 s vorliegenden Daten aus der Online-Messung wurden hierfür als Einminuten-Mittelwerte den einzelnen Probenflaschen zugeordnet. In der Auswertung wurden für die Labor- und Online-Werte Trübungen bis maximal 500 FNU berücksichtigt, um Ausreißer auszuklammern. Das Ergebnis ist in Abbildung 74 dargestellt. Demnach weisen die Werte mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,58$ eine verhältnismäßig schwache Korrelation auf. Die im Labor bestimmten Trübungswerte liegen unter denen der Online-Messung, was auch an der Steigung der linearen Regressionsgeraden von $y = 0,84 x$ abzulesen ist.

Da sowohl das Messgerät im Labor als auch die Sonde der Online-Messung vor dem Einsatz regelmäßig kalibriert wurden, wird davon ausgegangen, dass die erhöhten Werte bei der Online-Messung ggf. auf eingetragene Luftbläschen zurückgeführt werden können. Zudem ist nicht auszuschließen, dass es bei der Lagerung der Proben vor der Messung im Labor zu Aggregationsvorgängen kam, bei denen größere Partikelverbände mit entsprechend geringeren Trübungswerten entstanden sind.

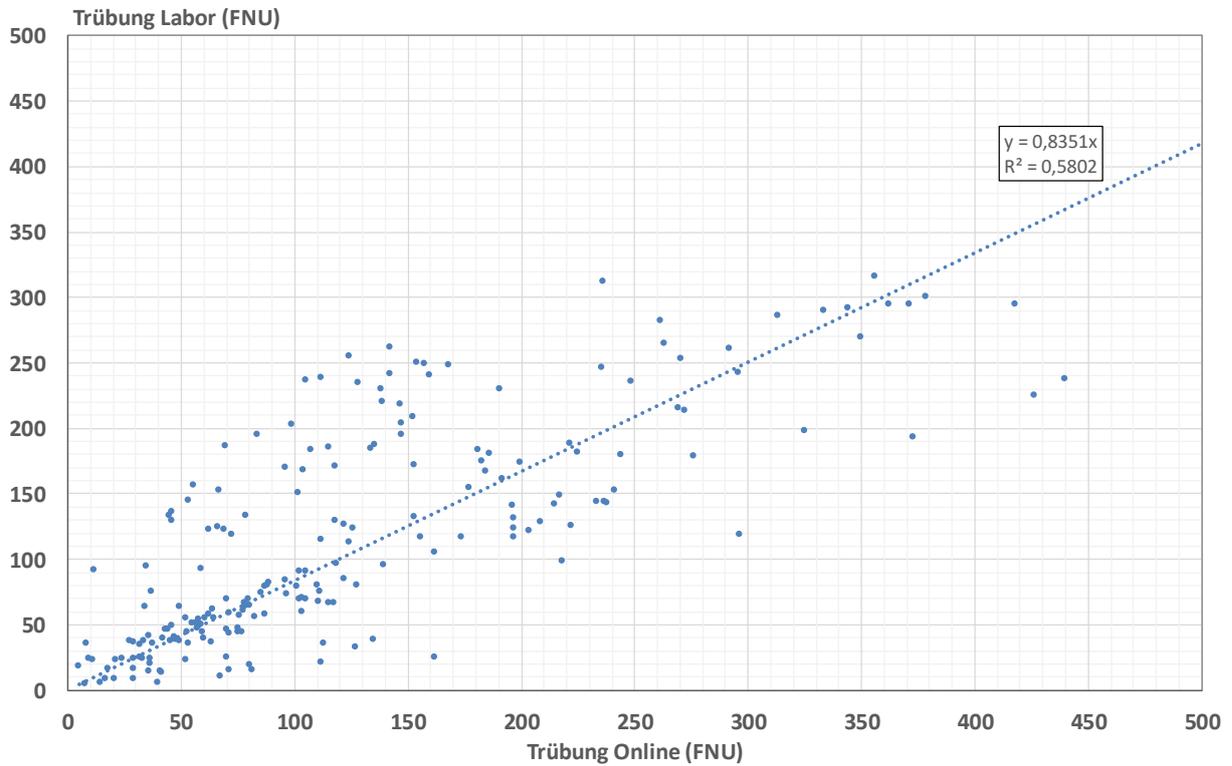


Abbildung 74: Korrelation der Trübungswerte aus der Online-Messung mit den im Labor bestimmten Werten; Wertebereich auf < 500 FNU reduziert.

5.9 Abflussgewichtete Konzentrationen und spezifischer Stoffabtrag

Für eine überschlägige Abschätzung des spezifischen Stoffabtrages wurden die abflussgewichteten Konzentrationen für die drei AFS-Fractionen (AFS₆₃, AFS_{grob}, AFS_{gesamt}) nach Formel 6 für die einzelnen Quartale und anschließend für den gesamten Untersuchungszeitraum ermittelt. In der Auswertung wurden hierbei nur die 69 vollständig beprobten Ereignisse berücksichtigt.

$$c(\text{AFS}_{\text{gewichtet}}) = \sum_{i=1}^n \frac{c_{i, \text{AFS}} \cdot V_i}{V_{\text{Quartal, gesamt}}} \quad \text{Formel 6}$$

mit:

$c(\text{AFS}_{\text{gewichtet}})$	Gewichtete Konzentration an AFS ₆₃ , AFS _{grob} und AFS _{gesamt} für das ausgewertete Quartal (mg/l)
$c_{i, \text{AFS}}$	AFS-Konzentration in der Einzelprobe (mg/l)
V_i	Beprobtes Inkrementvolumen des Niederschlagsereignisses (l)
$V_{\text{Quartal, gesamt}}$	Gesamtabflussvolumen der beprobten Niederschlagsereignisse (l)

Das Ergebnis der Auswertung ist in Abbildung 75 für die einzelnen Quartale und den Gesamtzeitraum dargestellt. Demnach wird für den Parameter AFS₆₃ während des ersten Quartals mit 242 mg/l die höchste Konzentration im Jahresverlauf verzeichnet. Während des zweiten und dritten Quartals nimmt die Konzentration bis auf 67 mg/l ab und steigt im vierten Quartal wieder auf 109 mg/l an. Die Konzentrationen an AFS_{grob} sind im zweiten (103 mg/l) und dritten Quartal (89 mg/l) am höchsten und im vierten Quartal mit 31 mg/l am niedrigsten.

Insgesamt entsprechen die abflussgewichteten Konzentrationen größenordnungsmäßig den arithmetischen Mittelwerten der im Abschnitt 5.6.2 dargestellten Einzelparameter. Im Vergleich zu den in der vorangegangenen Untersuchung (Fkz. N-01/12-Hx) ermittelten abflussgewichteten Konzentrationen aus Wochenmischproben, die in Abbildung 76 dargestellt sind, wird für den Gesamtzeitraum jedoch nahezu das doppelte Konzentrationsniveau an AFS₆₃ und AFS_{grob} verzeichnet. Dies wird maßgeblich auf die folgenden Randbedingungen, unter denen das aktuelle F+E-Vorhaben durchgeführt worden ist, zurückgeführt:

1. Durch die zeitlich und mengenmäßig hoch aufgelöste Beprobung werden Konzentrationsspitzen zu Beginn eines Ereignisses besser erfasst, die bei der Gewinnung von Wochenmischproben aufgrund der geringeren Auflösung unterrepräsentiert sind.

2. Die Reinigung des Laubfanges nach und vor jedem Beprobungsdurchgang sollte verhindern, dass sich in diesem Anlagenteil durch die Abscheidung zunächst grober Bestandteile eine filterwirksame Schicht aufbaut, die dann zu einer Reduzierung der groben und feinen Partikel an der Probenahmestelle führt. Im vorangegangenen F+E-Vorhaben wurde der Laubfang während des gesamten Untersuchungszeitraumes entsprechend dem Regelbetrieb von Straßenabläufen jedoch nur zweimal entleert und dessen Inhalt anschließend als Trockenmasse bestimmt. Somit kann bei dem Betrieb im Jahr 2017 von einer stärkeren Filtrationswirkung des im Laubfang befindlichen Materials ausgegangen werden, so dass die erfassten Konzentrationen an AFS63 und AFG_{grob} entsprechend geringer ausgefallen sind.
3. Im vorangegangenen F+E-Vorhaben umfasste der Untersuchungszeitraum die Monate April bis Dezember. Der Feststoffabtrag ist jedoch linear auf einen zwölfmonatigen Zeitraum extrapoliert worden. Somit fehlt in der Bilanzierung das erste Quartal, in dem im aktuellen Vorhaben besonders hohe Feststoffkonzentrationen gemessen worden sind.

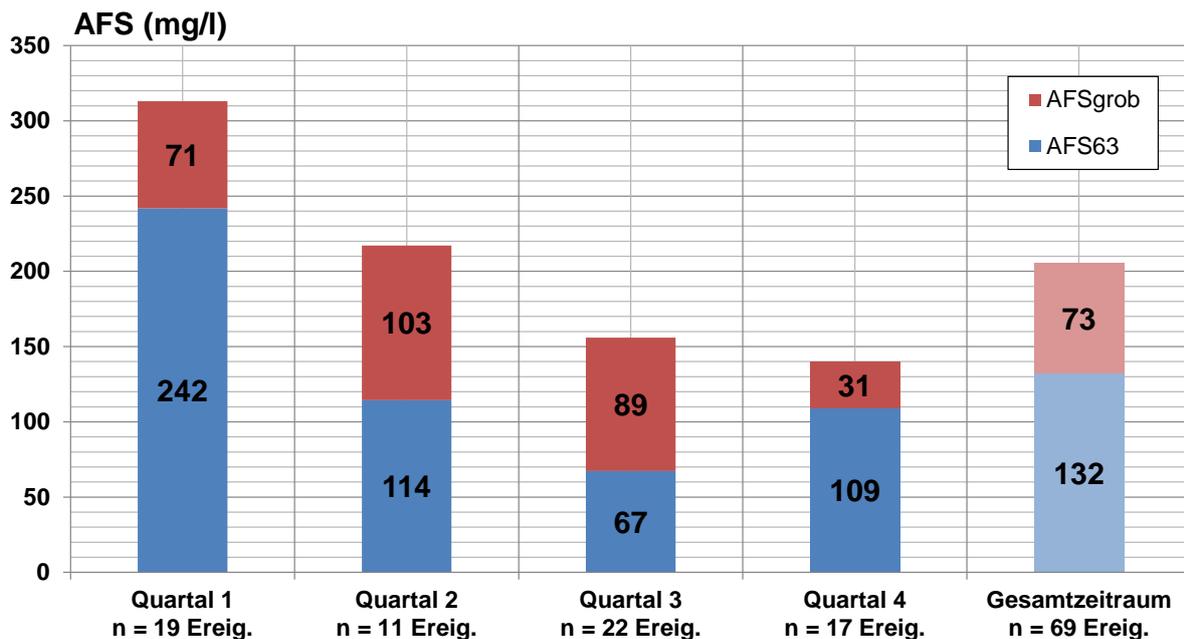


Abbildung 75: Abflussgewichtete mittlere Konzentrationen an AFS63 und AFS_{grob} für die einzelnen Quartale und den Gesamtzeitraum

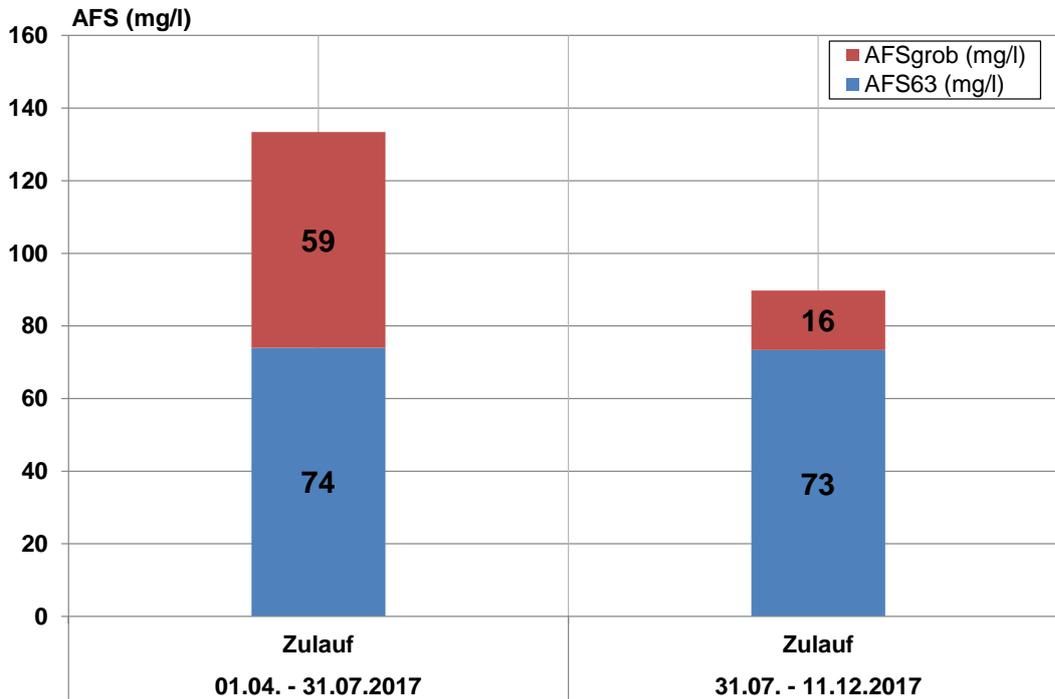


Abbildung 76: Abflussgewichtete mittlere Konzentrationen an AFS63 und AFS_{grob} im Zulauf eines dezentralen Behandlungssystems für zwei Betriebsphasen; Daten aus dem vorangegangenen F+E-Vorhaben (Fkz. N-01/12-Hx); die Konzentrationen beinhalten nicht die im Laubfang zurückgehaltene Masse an AFS

Die Ermittlung des spezifischen Feststoffabtrages erfolgte unter Zugrundelegung der folgenden Randbedingungen:

Mittlere Jahresniederschlagshöhe am Standort:	$h_{N,a} = 795 \text{ mm/a}$
Abflussbeiwert (befestigte Fläche):	$\psi = 0,7$
Abflusswirksame Jahresniederschlagshöhe:	$h_{N,a} = 557 \text{ mm/a}$
Befestigte Fläche:	$A_{red.} = 10.000 \text{ m}^2 = 1 \text{ ha}$
Resultierende Oberflächenabfluss:	$V = 5.570 \text{ m}^3$
Konzentration AFS63:	$c(\text{AFS}_{63}) = 132 \text{ mg/l}$
Konzentration AFS _{grob} :	$c(\text{AFS}_{grob}) = 73 \text{ mg/l}$

Für die spezifischen Feststoffabträge ergeben sich die folgenden Frachten:

Fracht AFS63:	$\dot{m}(\text{AFS}_{63}) = 735 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$
Fracht AFS _{grob} :	$\dot{m}(\text{AFS}_{grob}) = 407 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$
Summe AFS:	$\dot{m}(\text{AFS}_{gesamt}) = 1.142 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$

Die im Laubfang zurückgehaltene Stoffmenge ist in dieser Betrachtung nicht enthalten. Da aber bei der routinemäßigen Entnahme nach jedem Beprobungsvorgang die Trockenmassen der dort abgeschiedenen Feststoffe bestimmt wurden, können sie überschlägig für die Abschätzung des gesamten Abtrags berücksichtigt werden. Die

rechnerische Konzentration beträgt für den Gesamtzeitraum $c(\text{AFS}_{\text{Laubfang}}) = 40 \text{ mg/l}$ und würde den spezifischen Feststoffabtrag um weitere $223 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$ auf $\dot{m}(\text{AFS}) = 1.365 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$ erhöhen. Im Vergleich dazu lag der aus den Konzentrationen der Wochenmischproben und der im Laubfang abgeschiedenen Feststoffe im vorangegangenen F+E-Vorhaben berechnete spezifische Abtrag bei rund $960 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$. Dies entspricht einem etwa 30% geringeren Wert als im aktuellen F+E-Vorhaben.

Ursache für diese Differenz dürfte der eingeschränkte neunmonatige Untersuchungszeitraum in 2017 sein, bei dem das feststoffreiche erste Quartal nicht beprobt worden ist. Zusätzlich wird vermutlich die hoch aufgelöste Beprobung im aktuellen F+E-Vorhaben zu einer stärkeren Berücksichtigung der Konzentrationsspitzen zu Beginn eines Ereignisses (first-flush-Effekt) und damit zu etwas höheren abflussgewichteten Konzentrationen geführt haben.

5.10 Empfehlungen für die Auswahl von Prüfmedien zur Prüfung von dezentralen Abscheidern

Wie die in Abschnitt 5.6.4 dargestellten Ergebnisse zeigen, liegt der Medianwert des volumenbezogenen Partikeldurchmessers über alle Messungen bei 31 μm . Der Anteil von AFS63 an AFS_{gesamt} beträgt Abschnitt 5.6.2.4 zufolge im Mittel 67%. Verglichen mit den in der Literatur zu findenden Angaben sind die Feststoffe also als relativ feinkörnig einzustufen.

Bei den Glühverlusten liegt der Medianwert für AFS_{gesamt} bei 36%, wobei die Fraktion AFS_{grob} stärker dazu beiträgt (Medianwert 50%) als AFS63 (Medianwert 32%). Sie sind maßgeblich auf partikuläre organische Bestandteile zurückzuführen, wie durch TOC-Messungen belegt werden kann.

Die Korndichte (Abschnitt 5.6.5) beträgt für die Fraktionen 25 μm und 25 – 63 μm im Mittel 1,78 g/cm^3 , für die Fraktion 63 – 125 μm im Mittel 1,72 g/cm^3 und für die Partikel > 125 μm im Mittel 1,98 g/cm^3 . Es konnte gezeigt werden, dass durch Oxidation organischer Anteile die Korndichte auf 2,55 g/cm^3 gesteigert werden kann. Einzelpartikel, die wie synthetischer Reifenabrieb eine Dichte von 1,15 g/cm^3 haben, ließen sich dagegen nicht identifizieren.

Auch die mikroskopischen Untersuchungen (Abschnitt 5.6.6) zeigen, dass in allen Fraktionen, insbesondere aber in der Fraktion 25 μm < d < 63 μm , heterogene Aggregate aus mineralischen Körnchen und einem dunklen Material vorkommen. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um Reifenabrieb und/oder Bitumen aus der Straßenoberfläche handelt. Diese Annahme wird gestützt durch das Ergebnis der Dichtentrennung von oxidierten Feststoffen bei der Aufbereitung für die Raman-Spektroskopie, bei der nicht die erwarteten Mengen an leichtem Material gefunden worden sind.

Für die zur Prüfung von Abscheidern eingesetzten Prüfmedien ist zu fordern, dass sie nicht nur die gefundenen Partikelgrößenverteilungen abbilden, sondern auch dem organischen Anteil Rechnung tragen. Zudem sollte die Dichte nicht die von Sand sein (2,67 g/cm^3), sondern eher bei 1,7 – 2,0 g/cm^3 liegen. Damit könnten vermutlich die Diskrepanzen, die sich zwischen mit Millisil W4 ermittelten Prüfwerten und in der Praxis beobachteten Wirkungsgraden in mehreren Untersuchungen ergeben haben, deutlich verringert werden.

5.11 Schlussfolgerungen hinsichtlich der Leistungsgrenzen von Absetzsystemen

Bezüglich der weiteren Optimierung von Absetzsystemen zur Behandlung von Straßenabflüssen sollte man versuchen, den gefundenen Ergebnissen gerecht zu werden. Für die ermittelten Partikelgrößenverteilungen und -dichten wurde daher eine Abschätzung der bei einer Sedimentation zu erwartenden Wirkungsgrade wie folgt vorgenommen: Zunächst wurden die Partikelgrößenverteilungen quartalsweise sowie insgesamt gemittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 77 zusammen mit der Größenverteilung von Millisil W4 dargestellt.

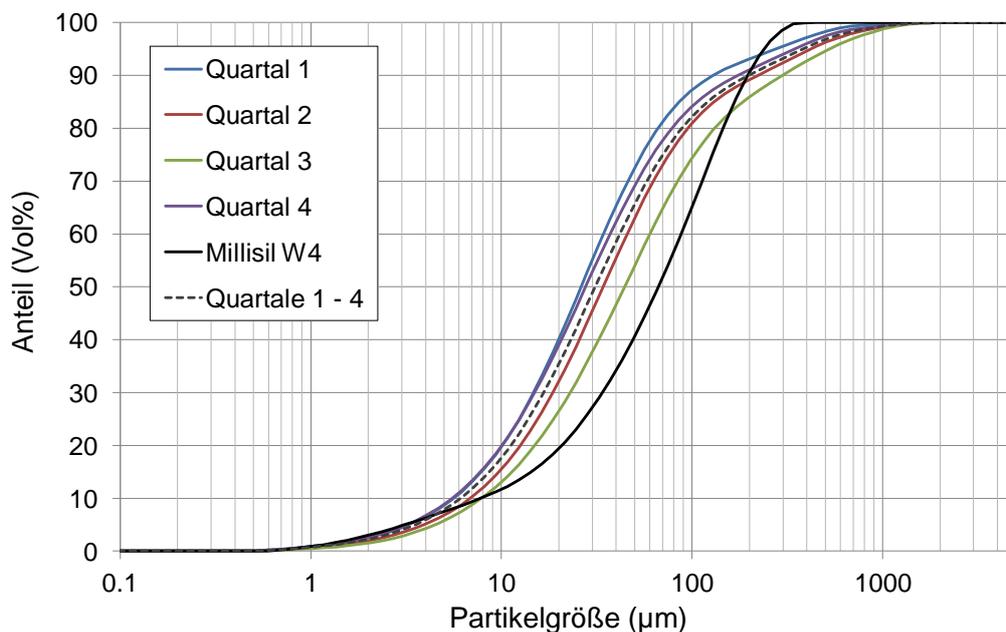


Abbildung 77: Mittlere Partikelgrößenverteilungen in den einzelnen Quartalen und im gesamten Zeitraum

Unter Verwendung einer mittleren Partikeldichte von $1,75 \text{ g/cm}^3$ wurde dann für jede Größenklasse die Sinkgeschwindigkeit v_{sed} nach STOKES berechnet und mit den Oberflächenbeschickungen q_A verglichen. Bei einem Quotienten $v_{\text{sed}}/q_A \geq 1$ wurden die Partikel als vollständig abscheidbar klassifiziert, bei $v_{\text{sed}}/q_A < 1$ wurde nur ein entsprechender Anteil aus der jeweiligen Größenklasse berücksichtigt. Aus der Aufsummierung über alle Größenklassen ergab sich schließlich die insgesamt abscheidbare Stoffmenge und daraus durch Bezug auf die Ausgangsmenge der Gesamtwirkungsgrad.

Abbildung 78 zeigt die berechneten Wirkungsgrade für den Parameter $\text{AFS}_{\text{gesamt}}$, aufgeteilt nach den vier Quartalen, um den jahreszeitlichen Einfluss zu verdeutlichen. Aufgrund des größeren Feinanteils in den Quartalen 1 und 4 sind im Winterhalbjahr deutlich geringere Wirkungsgrade zu erwarten. Dieser Effekt hat sich auch schon in praktischen Untersuchungen gezeigt (Fettig et al., 2017). Für eine Oberflächenbeschickung von $4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ergibt die Abschätzung Wirkungsgrade zwischen 40% und 57%; nur für Werte kleiner $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ wäre in allen Quartalen ein Wirkungsgrad von über 50% zu erwarten.

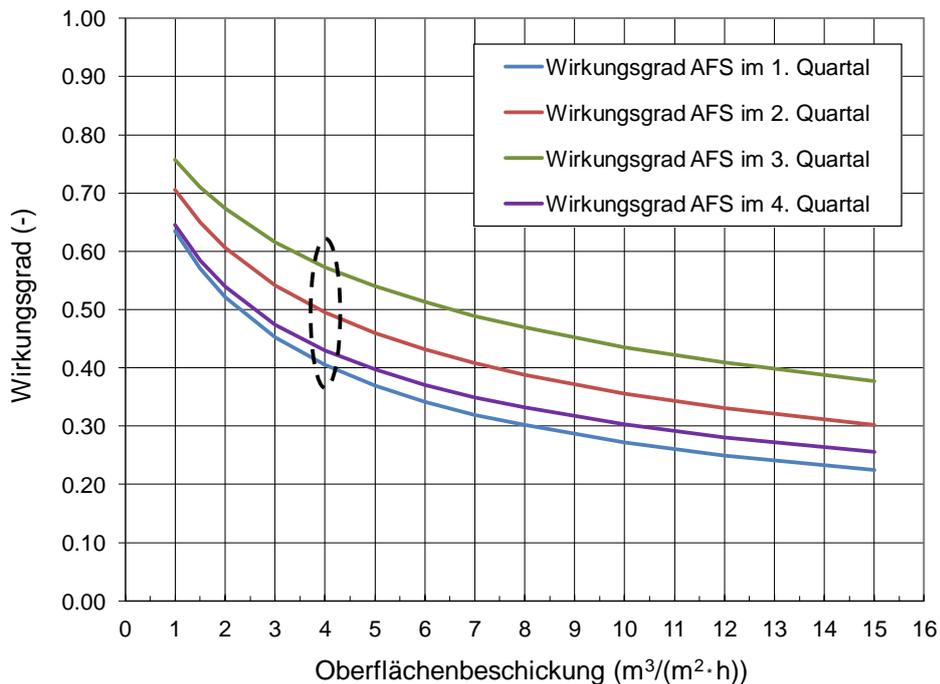


Abbildung 78: Berechnete Wirkungsgrade einer Absetzeinheit für AFS_{gesamt} bei 10°C

In Abbildung 79 sind die entsprechenden Ergebnisse für den Parameter AFS63 dargestellt. Hier sind die Unterschiede zwischen den Quartalen nicht so ausgeprägt wie für AFS_{gesamt}. Die Wirkungsgrade sind aber generell deutlich geringer, sie liegen für eine Oberflächenbeschickung von 4 m³/(m² · h) nur zwischen 23% und 28%. Um in allen Quartalen einen Wirkungsgrad von über 50% zu erreichen, dürfte die Oberflächenbeschickung demnach höchstens 1 m³/(m² · h) betragen.

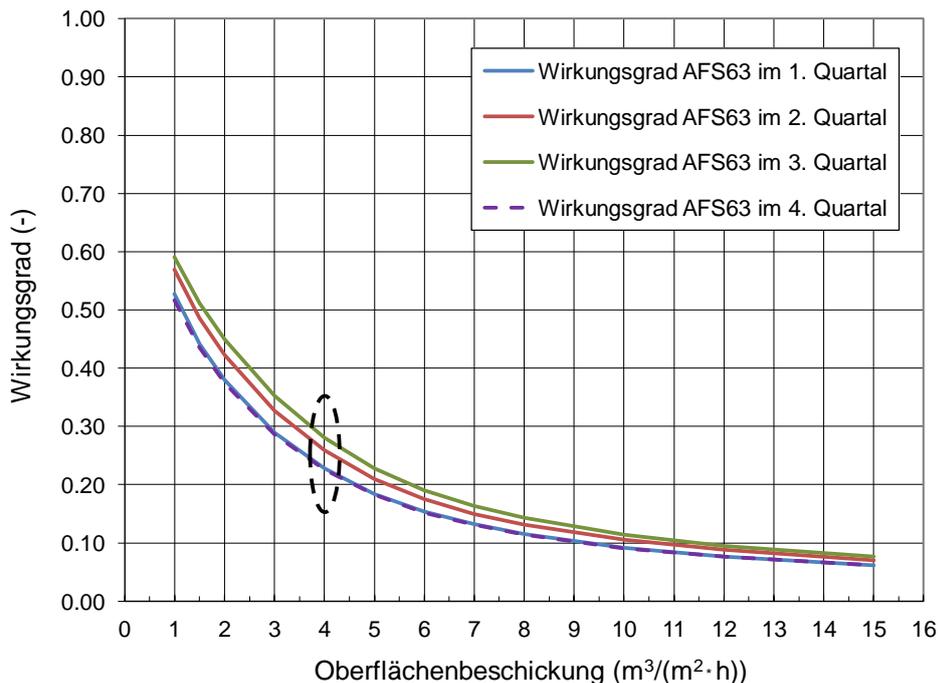


Abbildung 79: Berechnete Wirkungsgrade einer Absetzeinheit für AFS63 bei 10°C

Die Ergebnisse für AFS_{gesamt} und AFS63 auf der Basis der mittleren Partikelgrößenverteilungen über den gesamten Zeitraum sind in Abbildung 80 zusammen mit der entsprechenden Abschätzung für Millisil W4 aufgetragen. Wie schon in den Abbildungen 78 und 79 wird hier erneut der große Unterschied zwischen den Ergebnissen für die Gesamtmenge an Partikeln und deren Feinanteil AFS63 sichtbar. So liegt der mittlere Wirkungsgrad bei einer Oberflächenbeschickung von $4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ für AFS_{gesamt} bei 47% und für AFS63 bei 25%. Bei einer Oberflächenbeschickung von $10 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ gehen die Wirkungsgrade auf 33% bzw. 10% zurück.

Außerdem wird deutlich, dass die für das Prüfmedium Millisil W4 berechneten Daten, bedingt durch die nach Abbildung 77 etwas gröbere Körnung sowie insbesondere durch die höhere Korndichte, erheblich über den für die Partikel im Straßenabfluss abgeschätzten Wirkungsgraden liegen.

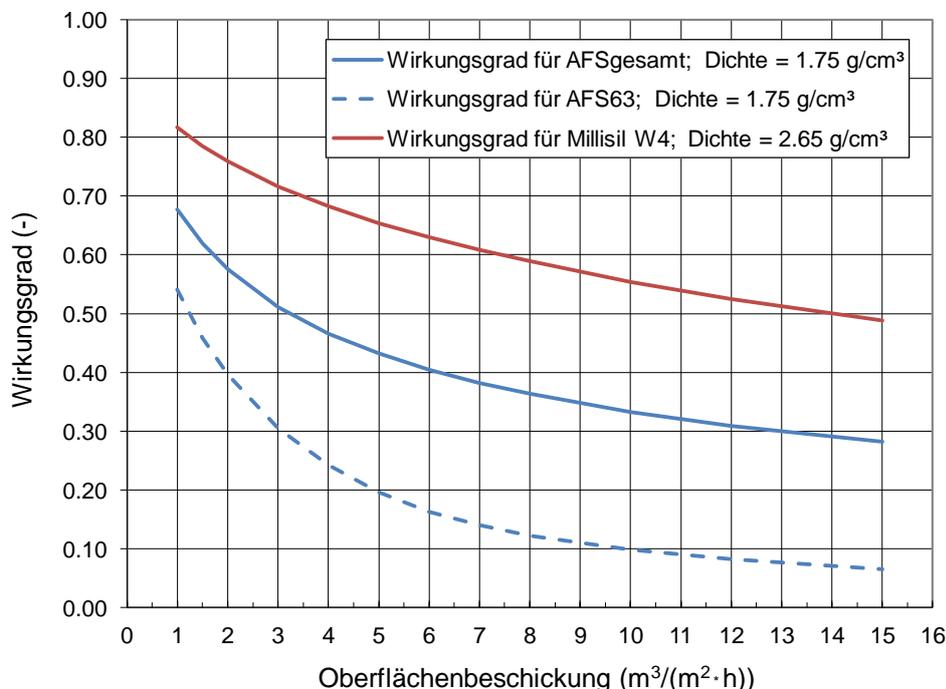


Abbildung 80: Berechnete Wirkungsgrade eines Absetzsystems für AFS, AFS63 und Millisil W4 bei 10°C

Auch wenn die zugrunde gelegten Partikelgrößenverteilungen vom Standort beeinflusst sein mögen, können die in der Praxis beobachteten niedrigen Wirkungsgrade von Absetzsystemen mit der beschriebenen Abschätzung rechnerisch gut nachvollzogen werden.

Zudem wird die in Abschnitt 5.10 gegebene Empfehlung bestätigt, dass das Prüfmedium Millisil W4 das reale Verhalten bei der Sedimentation von Partikeln in Straßenabflüssen nur unzureichend abbilden kann.

5.12 Ursache-Wirkungsbeziehungen ausgewählter Randbedingungen auf die stoffliche Belastung des Straßenabflusses

5.12.1 Festlegung der zu untersuchenden Randbedingungen

Die Fragestellung, inwieweit bestimmte Randbedingungen die stoffliche Belastung des Straßenabflusses beeinflussen, wurde anhand der aufgezeichneten Daten aus dem Untersuchungszeitraum für die folgenden Parameter betrachtet:

- Dauer der einem Niederschlagsereignis vorangegangenen Trockenphase (Dauer TP)
- Verkehrsaufkommen während der vorangegangenen Trockenphase (Kfz TP)
- Verkehrsaufkommen während des beprobten Niederschlagsereignisses (Kfz PN)
- Niederschlagshöhe des Ereignisses (NS Höhe)
- Maximaler Volumenstrom Q_{\max} gemäß der Daten des Q-Loggers (Q max PN)
- Mittlere Windrichtung während des Ereignisses (Windrichtung)

Die aufgeführten Parameter wurden hinsichtlich möglicher Korrelationen mit den abflussgewichteten Frachten an AFS63 und AFS_{gesamt}, die aus den Daten der Beprobungsvorgänge ermittelt wurden, analysiert und bewertet. Zusätzlich wurden mögliche Abhängigkeiten von der abflussgewichteten Fracht an AFS_{gesamt} untersucht, die innerhalb eines Zeitfensters von ± 10 Minuten um das Auftreten des maximalen Volumenstromes Q_{\max} eines Ereignisses vorlag (AFS 10 Min). Im Rahmen von Vorauswertungen hatten sich hierfür Abhängigkeiten vom Volumenstrom gezeigt, die näher betrachtet werden sollten. Verfahrensbedingt ist bei Ereignissen mit mehreren Abflussspitzen die Aussage nicht so genau wie bei Ereignissen mit nur einer klar ausgebildeten Spitze. Fiel die erste Abflussspitze bereits hoch aus und folgte darauf eine weitere mit einem höheren Q, wurde der zweite Wert für die Auswertung genutzt.

Für die Ermittlung der Trockenphasen vor einem beprobten Ereignis wurde bei Auswertung der Daten des Regenmessers zur Trennung der Ereignisse neben der festgelegten Trockenzeit von 240 Minuten auch ein Trockenäquivalent von $h_N = 0,5$ mm berücksichtigt. Dies bedeutet, dass ein Niederschlagsereignis nach einer Trockenzeit von 240 Minuten mindestens eine Niederschlagshöhe von $h_N = 0,5$ mm aufweisen musste, um als solches gewertet zu werden. Anderenfalls läuft die Zeit für die Trockenphase weiter. So sollte verhindert werden, dass nicht abflusswirksame Niederschläge die Dauer der Trockenphase vor einem Ereignis verkürzen.

5.12.2 Beschreibung der statistischen Auswertung

Aufgrund der hohen Anzahl der zu untersuchenden Parameter und der zugrundeliegenden Daten wurde die statistische Auswertung mit der Software R (Version 3.6.3) in Form einer Rangkorrelationsanalyse nach Kendall durchgeführt. Das Verfahren eignet sich sowohl für normal- als auch nichtnormalverteilte Daten und weist eine geringe Empfindlichkeit gegen Ausreißerpaare auf. Die Ausgangsdaten (Rohdaten, x_i , y_i) werden zunächst in Rangplätze überführt (Ordinalwerte) und danach aufsteigend nach x_i sortiert. Anschließend wird für jedes y_i die Anzahl der nachfolgenden Rangzahlen ($y_{i+1} \dots y_n$) bestimmt, die größer als y_i (konkordant) und die kleiner als y_i (diskordant) sind. Aus der Differenz der konkordanten und diskordanten Wertepaare wird der Korrelationskoeffizient Kendalls Tau gemäß Formel 7 berechnet.

$$\tau = \frac{2K}{n(n-1)} \quad \text{Formel 7}$$

mit:

- τ Kendalls Tau (-)
- K Anzahl Datenpaare konkordant minus Anzahl Datenpaare diskordant (-)
- n Anzahl Wertepaare (-)

Die erhaltenen Ergebnisse für τ liegen innerhalb eines Wertebereiches von -1 und +1. Dabei zeigen positive Werte an, dass beide Datensätze in die gleiche Richtung variieren, negative Werte deuten auf eine gegenläufige Richtung hin. Werte um 0 indizieren, dass keine Abhängigkeit zwischen den Variablen besteht. Ab welchem Wert eine signifikante bzw. hohe Korrelation besteht, ist nicht genau festgelegt und hängt u.a. auch von der Anzahl der untersuchten Wertepaare ab. Nach Dormann et al. (2013) besteht aber Konsens, dass das Erreichen eines Schwellenwertes von 0,5 – 0,7 für Kendalls Tau als Hinweis auf das Vorliegen einer hohen Korrelation angesehen werden kann.

5.12.3 Ergebnisse

Für eine bessere Übersicht wurden die Ergebnisse der Analyse in Form einer Scatterplot-Histogramm-Korrelationsmatrix aufbereitet, die in Abbildung 81 dargestellt ist. Als zusätzlichen Vorteil bietet dieses Vorgehen auch weitere Informationen über die Abhängigkeiten der Parameter untereinander, also nicht nur in Bezug auf die AFS-Frachten. Die absteigende Diagonale von oben links nach unten rechts stellt die untersuchten Parameter und die Verteilung der jeweils zugrundeliegenden Daten in einem Histogramm dar. Unterhalb der Diagonalen werden in den Schnittpunkten Scatterplots der miteinander verglichenen Daten angezeigt. Oberhalb der Diagonalen sind die Korrelationskoeffizienten nach Kendall abzulesen. Korrelationskoeffizienten mit einem Wert von $\geq 0,5$ sind farbig markiert. Die blau hinterlegten Felder stehen dabei für Korrelationen der als Randbedingungen definierten Parameter untereinander, wie z.B. die Dauer der Trockenphase und die Gesamtanzahl der Kfz in diesem Zeitraum, für die ein Wert von $\tau = 0,84$ ermittelt wurde. Korrelationen mit Auswirkung auf die AFS-Frachten sind rot markiert. Grün eingefärbt sind Korrelationen zwischen den einzelnen AFS-Parametern.

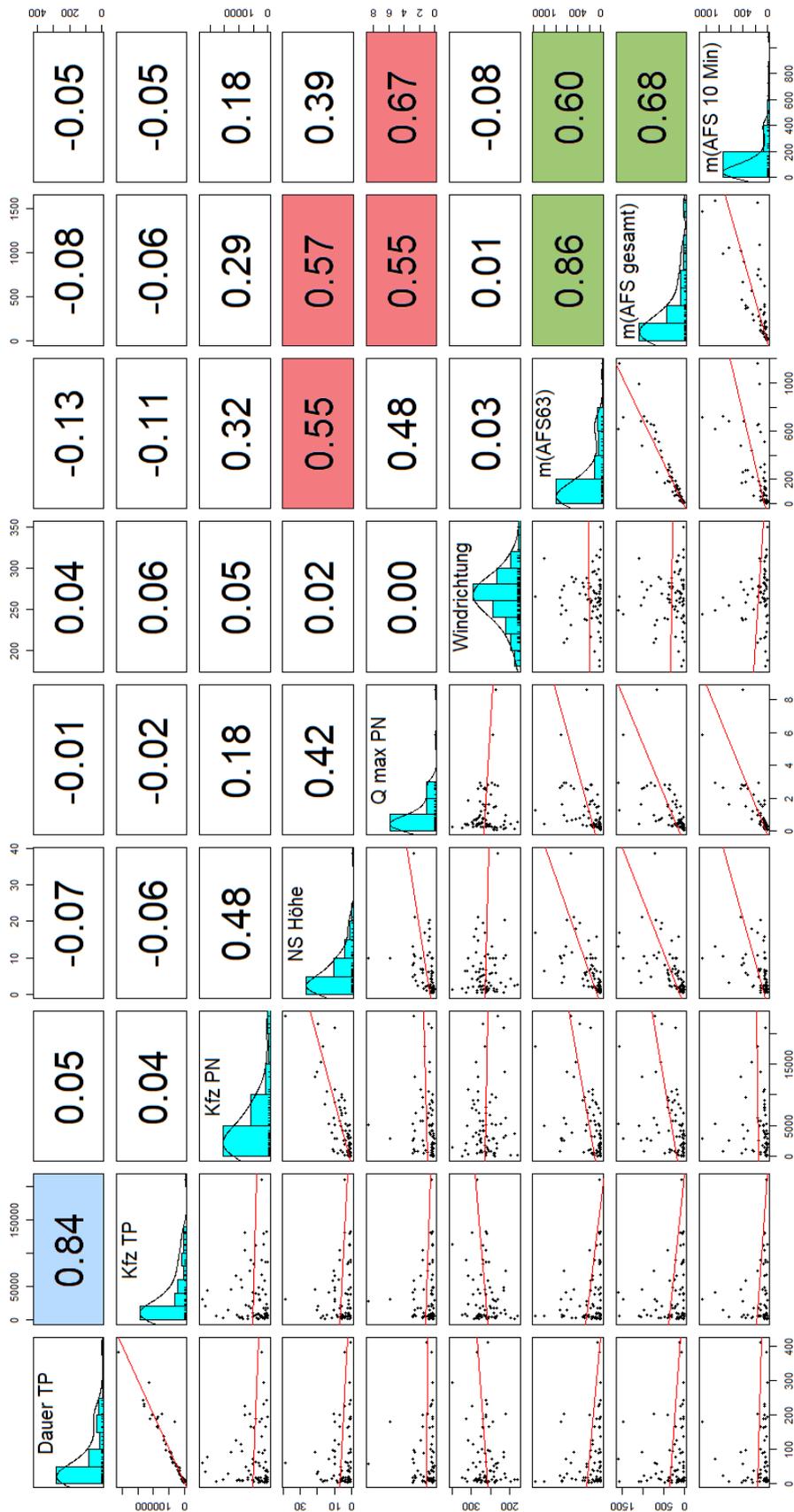


Abbildung 81: Scatterplot-Histogramm-Korrelationsmatrix der ausgewählten Parameter

Dauer der Trockenphase

Die Dauer der Trockenphase (Dauer TP) vor einem Niederschlagsereignis weist lediglich eine einzige signifikante Korrelation mit der Anzahl der Kfz (Kfz TP) in diesem Zeitraum auf ($\tau = 0,84$), was aufgrund der Verkehrssituation am Standort der Probenahme auch der Erwartung entspricht. Hinsichtlich aller anderen Parameter, insbesondere den AFS-Frachten, werden keine Abhängigkeiten festgestellt, d.h. alle Korrelationskoeffizienten weisen hier Werte im Bereich um 0 auf.

Anzahl der Kfz während der Trockenphase

Die Anzahl der Kfz während der Trockenphase (Kfz TP) weist die bereits beschriebene Abhängigkeit von der Dauer der Trockenphase (Dauer TP) auf. Weitere Korrelationen können für keinen der dargestellten Parameter abgeleitet werden, d.h. die Koeffizienten liegen im Bereich um Null. Somit beeinflusst das Verkehrsaufkommen die Frachten an AFS im Straßenabfluss den Daten zufolge nicht signifikant.

Anzahl der Kfz während der Probenahme

Die Anzahl der Kfz während der Beprobung eines Ereignisses (Kfz PN) zeigt keine signifikante Korrelation mit den drei AFS-Parametern. Für die Frachten an AFS63 ($\tau = 0,32$) und AFS_{gesamt} ($\tau = 0,29$) deuten sich lediglich schwach positive Korrelationen an in der Weise, dass die AFS-Frachten mit der Verkehrsstärke während der beprobten Niederschlagsereignisse geringfügig zunehmen.

Niederschlagshöhe

Für die Niederschlagshöhe (NS Höhe) der Ereignisse werden positive Korrelationen mit AFS63 ($\tau = 0,55$) und AFS_{gesamt} ($\tau = 0,57$) ermittelt. Eine Zunahme der Niederschlagshöhe führt demzufolge zu einer erhöhten Fracht an AFS im Straßenabfluss.

Maximaler Volumenstrom Q_{max}

Der während des beprobten Ereignisses ermittelte maximale Volumenstrom Q_{max} weist Korrelationen mit der Fracht an AFS_{gesamt} ($\tau = 0,55$) und der Fracht an AFS_{gesamt} im Zeitfenster von ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{max} (AFS 10 Min, $\tau = 0,67$) auf. Der Parameter AFS63, für den sich ein Koeffizient von $\tau = 0,48$ ergeben hat, korreliert im Vergleich dazu etwas schwächer mit dem maximalen Volumenstrom. Daher wird angenommen, dass ein zunehmender Volumenstrom zu einer höheren Schleppwirkung bei größeren und schwereren Partikel führt, die zuvor nicht mobilisiert werden konnten.

Windrichtung

Zwischen der mittleren Windrichtung und den AFS-Parametern kann keine Korrelation festgestellt werden.

Korrelationen zwischen den einzelnen AFS-Parametern

Der Parameter AFS63 weist mit $\tau = 0,86$ eine hohe Korrelation mit dem summarischen Parameter AFS_{gesamt} auf, was auf den relativ gleichbleibenden prozentualen Anteil dieser Fraktion an den gesamten abfiltrierbaren Stoffen zurückgeführt werden kann (vgl. Abbildung 54).

In Bezug auf die Fracht an AFS im Zeitfenster von ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{\max} . (AFS 10 Min) wird für AFS63 mit $\tau = 0,60$ eine schwächere Korrelation ermittelt, welche auf die bereits unter dem Punkt „Maximaler Volumenstrom Q_{\max} .“ diskutierten hydraulischen Effekte zurückgeführt wird.

Für den Parameter AFS_{gesamt} liegt mit $\tau = 0,68$ eine etwas stärkere Korrelation mit dem Parameter AFS 10 Min vor als für die Feinfraktion. Als summarischer Parameter beinhaltet dieser auch die Fraktion AFS_{grob} , die bei höheren Volumenströmen vermehrt mobilisiert wird.

Zwischenfazit

Aus den diskutierten Randbedingungen lassen sich lediglich für die hydrologische (Niederschlagshöhe) und die hydraulische Komponente (maximaler Volumenstrom) eindeutige Einflüsse auf die stoffliche Belastung im Straßenablauf ableiten. Die Dauer der dem Ereignis vorangegangenen Trockenphase und das in diesem Zeitraum registrierte Verkehrsaufkommen weisen für den betrachteten Standort hingegen keine Korrelation mit der Fracht an abfiltrierbaren Stoffen im Straßenablauf auf.

Unter der Annahme, dass die zweimal wöchentlich durchgeführte Straßenreinigung durch die Entnahme der im Rinnstein abgelagerten Feststoffe Auswirkungen auf eine Korrelation zwischen der Dauer der Trockenphase bzw. des Verkehrsaufkommens und der Fracht an abfiltrierbaren Stoffen haben könnte, wurden alle Ereignisse, die unmittelbar nach einer Straßenreinigung beprobt worden waren, aus der Auswertung aussortiert. Wie in Abbildung 82 dargestellt, konnte hierdurch aber keine Verbesserung des Korrelationskoeffizienten im Vergleich zu der Berücksichtigung aller Daten erreicht werden.

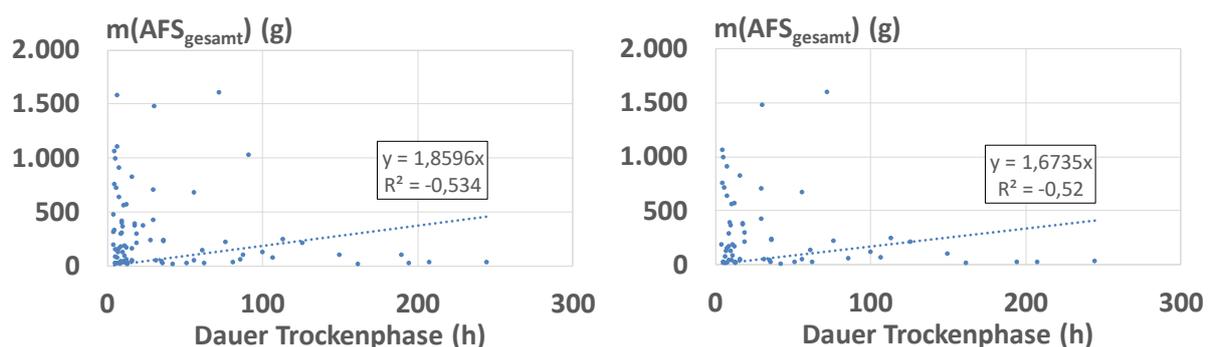


Abbildung 82: Massensummen an AFS_{gesamt} im Straßenablauf in Abhängigkeit von der Dauer der vorangegangenen Trockenphase; Links: Alle Ereignisse; Rechts: Ereignisse ohne unmittelbar vorangegangene Straßenreinigung

5.12.4 Detaillierte Betrachtung ausgewählter Ursache-Wirkungsbeziehungen

Die beiden Einflussgrößen Niederschlagshöhe und maximaler Volumenstrom werden nachfolgend etwas eingehender hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Frachten an abfiltrierbaren Stoffen im Straßenabfluss betrachtet.

5.12.4.1 Niederschlagshöhe

In Abbildung 83 sind die Massensummen an AFS₆₃ und AFS_{gesamt} in Abhängigkeit von der Niederschlagshöhe des jeweils zugrundeliegenden Ereignisses abgetragen. Sowohl bei AFS₆₃ als auch bei AFS_{gesamt} sind starke Streuungen der Werte um die lineare Regressionslinie zu erkennen. Die Bestimmtheitsmaße betragen in beiden Fällen $R^2 = 0,3$ und entsprechen damit in etwa den quadrierten Korrelationskoeffizienten nach Kendall. Tendenziell führen höhere Niederschläge zu einer höheren AFS-Fracht, jedoch können auch bei geringen Niederschlagshöhen hohe Feststofffrachten auftreten und umgekehrt geringe Feststofffrachten bei hohen Niederschlagshöhen. Eine robuste und belastbare Korrelation zwischen Niederschlagshöhe und der Masse an abfiltrierbaren Stoffen kann daher nicht abgeleitet werden.

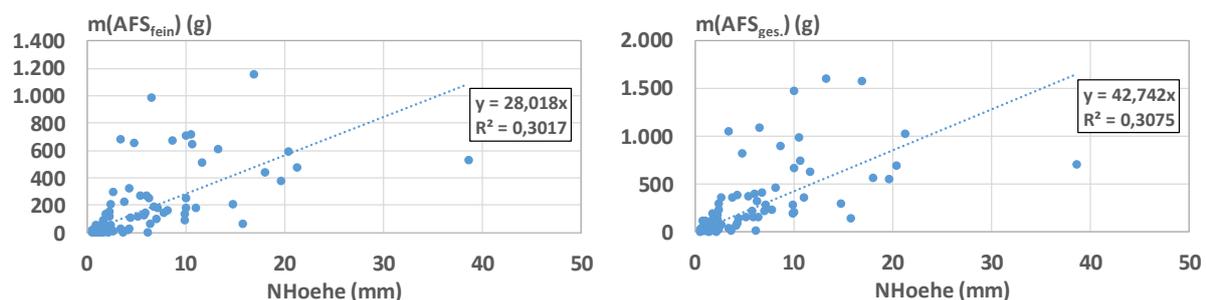


Abbildung 83: Massensummen an AFS₆₃ (links) und AFS_{gesamt} (rechts) in Abhängigkeit von der Niederschlagshöhe des Ereignisses

5.12.4.2 Maximaler Volumenstrom Q_{max} .

Die Masse an AFS_{gesamt} ist in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom für das gesamte Ereignis und innerhalb eines Zeitfensters von ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{max} in Abbildung 84 dargestellt. Demnach ergibt sich für das Gesamtereignis ein sehr niedriges Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,23$, welches bei einer Betrachtung des Zeitfensters um das Auftreten von Q_{max} signifikant auf $R^2 = 0,52$ zunimmt. Die Streuung der Werte um die lineare Regressionslinie ist im Vergleich zu dem Gesamtereignis deutlich geringer. In dem eingegrenzten Zeitabschnitt von insgesamt 20 Minuten ist somit eine stärkere Abhängigkeit der Masse an AFS im Straßenabfluss vom maximalen Volumenstrom gegeben.

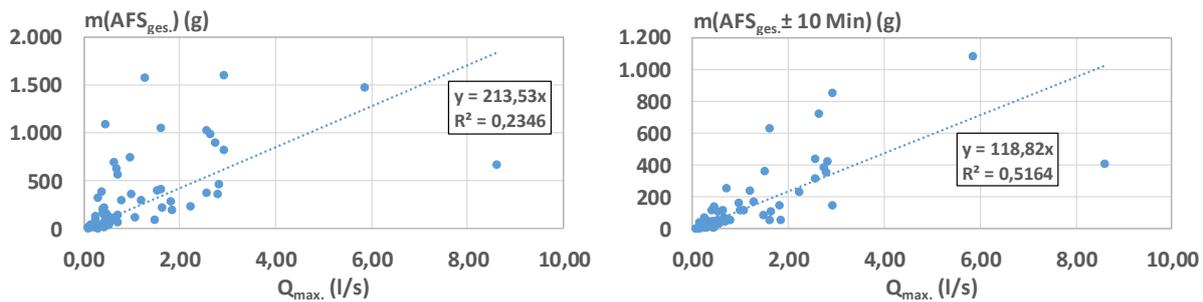


Abbildung 84: Masse an AFS_{gesamt} für das Gesamtereignis (links) und AFS_{gesamt} im Zeitfenster ± 10 Minuten (rechts) in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom Q_{\max} .

5.12.4.3 Kombination aus Dauer der Trockenphase und maximalem Volumenstrom

Bei der ersten Auswertung der Ursache-Wirkungsbeziehungen im Abschnitt 5.12.3 konnte zwischen der Dauer der dem Ereignis vorangegangenen Trockenphase und der Fracht an AFS im Straßenabfluss keine Korrelation festgestellt werden. Abschließend sollte nun untersucht werden, ob eine kombinierte Auswertung der Einflussgrößen a) Dauer der vorangegangenen Trockenphase und b) maximaler Volumenstrom Q_{\max} zu einer besseren Korrelation mit der Fracht an AFS im Straßenabfluss im Zeitfenster von ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{\max} führt. Hierzu wurde eine Aufteilung der Trockenphasendauer in vier Zeitklassen durchgeführt, die in Tabelle 25 dargestellt sind. Innerhalb der Zeitklassen wurden dann die Massen an AFS im Zeitfenster von ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{\max} in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom abgetragen. Bei Vorliegen einer Korrelation sollte die Steigung m der Regressionsgeraden $y = m \cdot x$ mit zunehmender Zeitklasse (= längerer Trockenphase) ebenfalls zunehmen, d.h. eine längere Trockenphase sollte bei gleichem maximalen Volumenstrom zu einem höheren Feststoffaufkommen führen.

Tabelle 25: Zeitklassen für die Dauer der Trockenphase vor dem Niederschlagsereignis

Klasse	Dauer Trockenphase (h)
1	4 - 10
2	10 - 24
3	24 - 48
4	> 48

In Abbildung 85 sind die Massen an AFS_{gesamt} im Zeitfenster von ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{\max} in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom für eine Trockenphasendauer von 4 – 10 h (links) und 10 – 24 h (rechts) dargestellt. Abbildung 86 zeigt die Auswertungen für die Zeitklassen 24 – 48 h (links) und größer 48 h (rechts). Die Bestimmtheitsmaße R^2 weisen mit einem Wertebereich von 0,48 – 0,66 auf eine eher schwache Korrelation zwischen den Frachten an AFS im Straßenabfluss und dem maximalen Volumenstrom der beprobten Ereignisse innerhalb der festgelegten

Zeitklassen der Trockenphasendauer hin. Höhere Volumenströme führen mit wenigen Ausnahmen zu einer höheren Fracht, jedoch weisen die Wertepaare eine gewisse Streubreite um die Regressionsgeraden auf. Die Steigungen m der Geraden liegen im Bereich von 91,5 – 178,3, zeigen allerdings über die betrachteten Zeitklassen keine stetige Zunahme mit der Trockenphasendauer. Eine klare Abhängigkeit von der Dauer der vorangegangenen Trockenphase ist somit nicht festzustellen. Die Frachten an AFS im Abfluss werden demzufolge ausschließlich über den maximalen Volumenstrom beeinflusst.

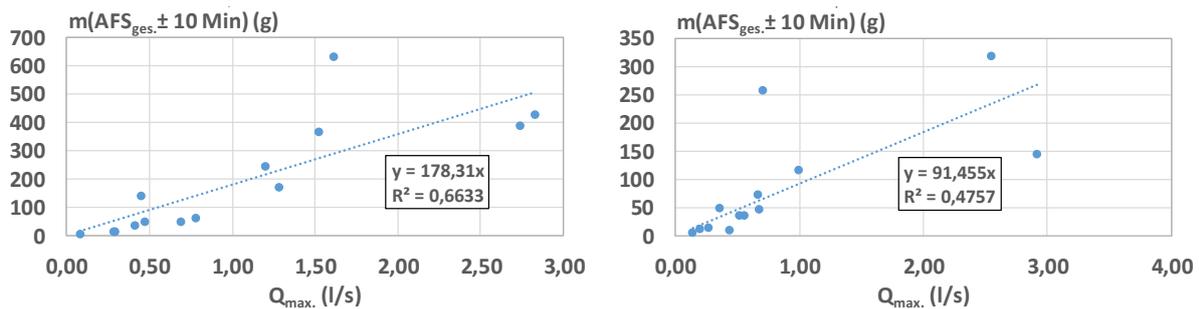


Abbildung 85: Masse an AFS_{gesamt} im Zeitfenster ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{\max} in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom Q_{\max} für unterschiedliche Längen der vorangegangenen Trockenphase; Links: Dauer Trockenphase 4 – 10 h; Rechts: Dauer Trockenphase 10 – 24 h

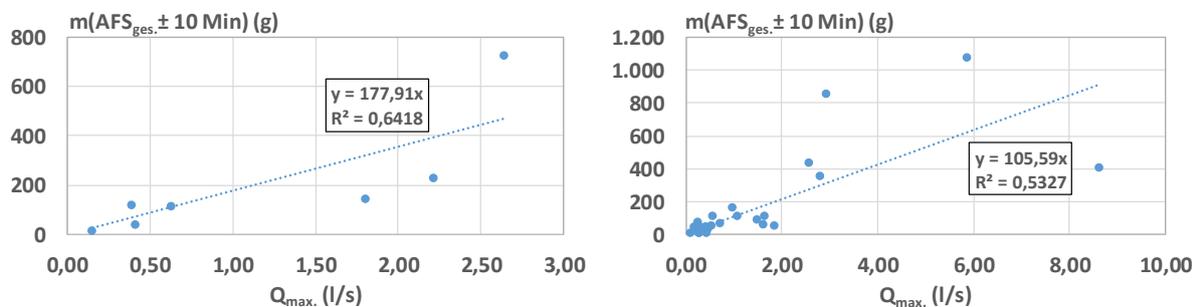


Abbildung 86: Masse an AFS_{gesamt} im Zeitfenster ± 10 Minuten um das Auftreten von Q_{\max} in Abhängigkeit vom maximalen Volumenstrom Q_{\max} für unterschiedliche Längen der vorangegangenen Trockenphase; Links: Dauer Trockenphase 24 – 48 h; Rechts: Dauer Trockenphase > 48 h

5.12.5 Diskussion

Bei den untersuchten Korrelationen wurden in Bezug auf die AFS-Frachten lediglich Abhängigkeiten von den hydrologischen und hydraulischen Parametern beobachtet. Stärkere Niederschläge mit höheren Spitzenabflüssen führen demnach auch zu höheren AFS-Frachten im Straßenablauf.

Die Dauer der dem Ereignis vorangegangenen Trockenphase sowie das während dieses Zeitabschnittes registrierte Verkehrsaufkommen zeigten hingegen keine erkennbare Wirkung auf die AFS-Frachten, obwohl für diese Parameter bei längeren Zeiträumen

aufgrund eines erhöhten Feststoffaufkommens aus der Deposition und dem Abrieb von Reifen und Straßenbelag ein Einfluss zu erwarten sein sollte, selbst wenn ein gewisser Austrag auf dem Luftpfad durch Verwehung angenommen wird. Dies setzt bei einer frachtbezogenen Betrachtung allerdings voraus, dass während eines Niederschlagsereignisses die gesamten auf der Straßenoberfläche abgelagerten Feststoffe zum Abfluss gelangen. Wenn dagegen nur ein Teil abgetragen wird, kann es durch die verbleibenden Feststoffe zum Aufbau eines Depots auf der Straßenfläche kommen. Die damit verbundene Pufferwirkung würde dazu führen, dass eine Abhängigkeit der AFS-Fracht von der Dauer der Trockenphase und dem Verkehrsaufkommen für das Einzelereignis nicht mehr zu erkennen wäre.

Für eine Abflussmodellierung wäre aber gerade eine Beschreibung dieser Einflussgrößen wichtig. In Abschnitt 5.6.2.1 ist dargestellt worden, dass eine Abhängigkeit des Konzentrationsverlaufes an AFS von der Hydraulik des Niederschlagsereignisses beobachtet werden konnte. Bei Auftreten mehrerer Abflussspitzen während eines Ereignisses war häufig ein damit korrelierender Anstieg der AFS-Konzentrationen zu beobachten, was als Hinweis auf ein mögliches Feststoffdepot auf der Straßenoberfläche gewertet werden könnte.

Für eine Abschätzung der Größenordnung der im Porenraum der Straßenoberfläche abgelagerten Feststoffe wurden Niederschlagsereignisse mit hoher Intensität ausgewertet, die bei der Beprobung vollständig erfasst worden sind und für die sichergestellt werden konnte, dass kein Feststoff aus dem bewachsenen Randbereich eingetragen worden ist. Für zwei Ereignisse (07.01. – 09.01.2019 und 19.06.2019) wurde eine Masse an AFS im Straßenablauf von jeweils rund 1.600 g ermittelt. Das Ereignis vom 07.01. – 09.01.2019 ist in Abbildung 87 dargestellt, Abbildung 88 zeigt den Verlauf des Ereignisses vom 19.06.2019.

Bezogen auf die abflusswirksame Fläche von $A_{red.} = 420 \text{ m}^2$ ergibt sich eine Flächenkonzentration von $c(\text{AFS}) = 3,8 \text{ g AFS/m}^2$. Dieser Wert deckt sich mit Beobachtungen von Zhao et al. (2018), die für unterschiedliche Asphaltraugigkeiten an 8 Standorten Konzentrationen im Bereich von 2,5 – 55 g AFS/m² gefunden haben. Die in derselben Studie durchgeführten Versuche zum Ausspülverhalten (wash-off) von auf der Oberfläche abgelagerten Feststoffen ($c = 20 \text{ g/m}^2$) haben für die eingesetzten Testgemische gezeigt, dass bei einer einstündigen Beregnung mit einer Intensität von 29,9 mm/h bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Feststoffe nur 40% der Partikel mit einem Durchmesser von $d < 44 \text{ }\mu\text{m}$ und 30% der Partikel mit einem Durchmesser von $44 < d < 62 \text{ }\mu\text{m}$ abgespült worden sind. Eine Steigerung der Beregnungsintensität auf 80,7 mm/h führte zu einem Stoffabtrag für diese Fraktionen von rund 60% bzw. 55%. Partikelklassen mit größerem Korndurchmesser wurden nur in geringerem Umfang mobilisiert.

Bezieht man die in den Versuchen von Zhao et al. (2018) verwendeten Beregnungsintensitäten auf die Versuchsfläche an der B64, ergeben sich Abflussvolumenströme von $Q = 3,5 - 9,4 \text{ l/s}$, die in dieser Höhe und Dauer eher selten auftreten und dem Bereich der Extremereignisse zuzuordnen sind. Die Ergebnisse der zitierten Studie können jedoch die Konzentrationszunahmen an AFS bei dem Auftreten von Abflussspitzen auch während längerer Ereignisse erklären.

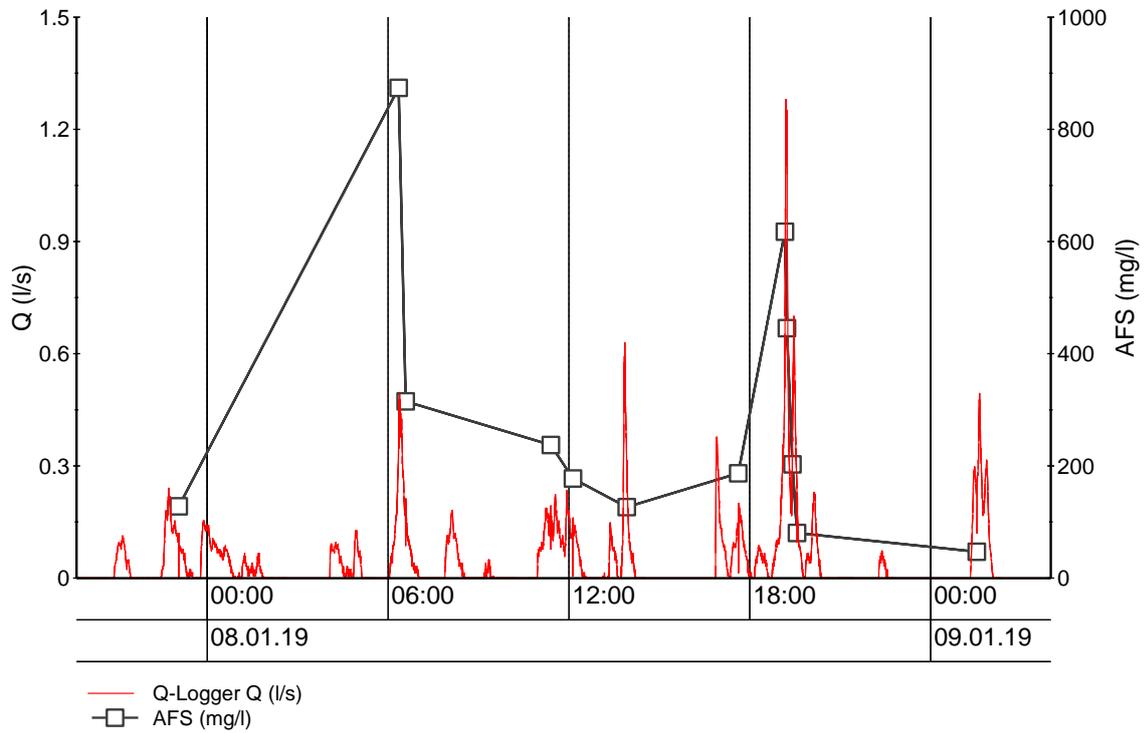


Abbildung 87: Verlauf des Parameters AFS_{gesamt} während eines Ereignisses vom 07.01. – 09.01.2019

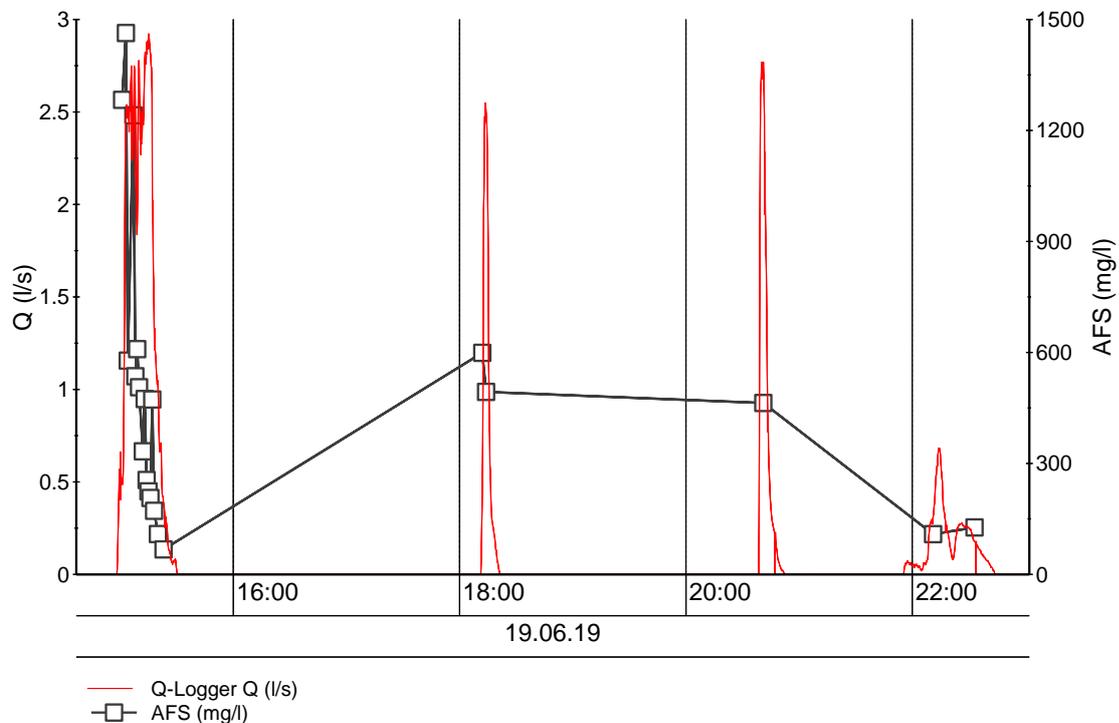


Abbildung 88: Verlauf des Parameters AFS_{gesamt} während eines Ereignisses vom 19.06.2019

Nach den Ergebnissen von Zhao et al. (2018) kann davon ausgegangen werden, dass die Flächenkonzentration an AFS am Standort an der B64 wesentlich höher anzunehmen ist, als dies auf der Basis der Frachten mit $c(\text{AFS}) = 3,8 \text{ g AFS/m}^2$ ermittelt wurde. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass eine Abhängigkeit der AFS-Fracht von der vorangegangenen Trockendauer und dem Verkehrsaufkommen nicht nachgewiesen werden konnte.

Eine schwache Abhängigkeit der AFS-Fracht vom Verkehrsaufkommen hat sich jedoch während eines Ereignisses gezeigt. Hierfür wird nicht nur der (geringe) Feststoffeintrag durch Reifen- und Straßenabrieb verantwortlich gemacht, sondern vielmehr auch physikalisch-mechanische Effekte beim Kontakt zwischen den Reifen und der Straße, die aufgrund des damit verbundenen Energieeintrages zu einer vermehrten Freisetzung von im Porenraum abgelagerten Feststoffen führen könnten.

Für ein besseres Verständnis und eine genauere Beschreibung der Prozesse bei der Speicherung und Freisetzung von Feststoffen auf Straßenoberflächen mit ihren multivariablen Abhängigkeiten wird daher weiterer Untersuchungsbedarf gesehen.

6 Zusammenfassung

6.1 Standort und apparative Ausrüstung

Im Rahmen des hier beschriebenen Vorhabens wurden im Zeitraum von 07/2018 – 03/2020 hoch aufgelöste Beprobungen von Niederschlagswasser aus einem Straßeneinlauf mit der Zielsetzung durchgeführt, den Kenntnisstand über die Art und Größenverteilung der in Straßenabflüssen vorkommenden Feststoffe, insbesondere der Fraktion AFS63, zu verbessern. Die Proben wurden an einem Straßenabschnitt der B64 in der Ortsausfahrt Höxter in Richtung Godelheim gewonnen, der einen durchschnittlichen Tagesverkehr von DTV = 12.100 Kfz/d aufweist. Die an den Straßenablauf angeschlossene Verkehrsfläche beträgt $A_{red.} = 420 \text{ m}^2$ und ist auf der Basis der gemessenen Höhendaten gemäß DWA-Arbeitsblatt A 118 der Neigungsgruppe 3 zuzuordnen. Begleitend wurde das Verkehrsaufkommen in beiden Fahrtrichtungen während der gesamten Laufzeit kontinuierlich mittels Verkehrszählgeräten (Traffic-Counter) für vier Fahrzeugklassen aufgezeichnet.

Auf die ursprünglich vorgesehene Beprobung eines dezentralen Abscheiders wurde in Absprache mit dem Auftraggeber zugunsten einer höheren zeitlichen Auflösung sowie der Erfassung auch längerer Regenereignisse mit den vorhandenen Probenehmern verzichtet.

Die Erfassung des abfließenden Niederschlagswassers erfolgte durch den Einsatz eines Durchflussmessers mit einer zeitlichen Auflösung von 10 s, der auch für die mengenproportionale Ansteuerung der beiden Probenehmer verwendet wurde. Alle aufgezeichneten Daten aus der Durchflussmessung, der zeitweise betriebenen Online-Trübungsmessung, den Verkehrszählgeräten, einem vom LANUV betriebenen Regenmesser sowie meteorologischen Daten aus der hochschuleigenen Wetterstation wurden in Datenbanken gespeichert und für die späteren Auswertungen entsprechend aufbereitet.

6.2 Allgemeine Wasserqualitätsparameter

Insgesamt wurden 81 Niederschlagsereignisse, deren abflusswirksame Volumina überwiegend im Bereich von 0,5 – 5,0 m³ lagen, mit mehr als 900 Einzelproben erfasst. Neben der Messung der allgemeinen Wasserqualitätsparameter pH-Wert, Leitfähigkeit und Trübung erfolgte in allen Proben die Bestimmung der Parameter AFS63 und AFS_{grob.}

Für den gesamten Zeitraum wurde für den pH-Wert ein Medianwert von pH = 6,9 ermittelt, der geringen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen war (Quartale des Winterhalbjahres Q4 und Q1: pH = 7,0 – 7,5; Quartale des Sommerhalbjahres Q2 und Q3: pH = 6,6 – 6,9).

Die Leitfähigkeit wies über den Gesamtzeitraum einen Medianwert von LF = 129 µS/cm auf, der, bedingt durch das Winterhalbjahr, stark vom arithmetischen Mittelwert mit LF = 381 µS/cm abwich. Während des Winterhalbjahres wurden infolge von Tausalzeinflüssen z.T. extrem hohe Leitfähigkeiten bis zu 23.500 µS/cm registriert. Während des Sommerhalbjahres hatten die Werte insgesamt eine geringere Schwankungsbreite.

Die Trübungswerte wiesen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Jahreszeit auf. Der Medianwert aller Proben in Höhe von 84 FNU war im Winterhalbjahr mit 154 FNU bzw. 89 FNU höher als im Sommerhalbjahr, für das 58 – 73 FNU ermittelt wurden.

6.3 Abfiltrierbare Stoffe AFS₆₃ und AFS_{gesamt}

Der Medianwert der Konzentration an AFS₆₃ betrug über den gesamten Zeitraum 76 mg/l bei einem nahezu doppelt so hohen arithmetischen Mittelwert von 144 mg/l. Die höchsten Konzentrationen wurden im Jahresverlauf innerhalb des ersten Quartals mit einem Medianwert von 160 mg/l gefunden. Über das zweite Quartal mit 88 mg/l nahm er auf 61 – 65 mg/l in den Quartalen Q3 und Q4 ab.

Für die Fraktion AFS_{grob} wurde für alle Messungen ein Medianwert von 39 mg/l ermittelt, wobei der arithmetische Mittelwert mit 83 mg/l mehr als doppelt so hoch ausfiel. Die höchsten Konzentrationen wurden innerhalb des zweiten (71 mg/l) und dritten Quartals (43 mg/l) beobachtet. Dies wird auf Einflüsse durch eine höhere Schleppwirkung für grobe anorganische Partikel infolge der im Sommerhalbjahr häufiger auftretenden Starkregen zurückgeführt.

Die Summe der beiden Parameter AFS₆₃ und AFS_{grob} wies als AFS_{gesamt} einen Medianwert aller Messungen in Höhe von 129 mg/l auf, der deutlich unter dem arithmetischen Mittelwert von 228 mg/l lag. Für diesen Parameter wurde ebenfalls ein ausgeprägter Jahresverlauf mit den höchsten Konzentrationen im ersten Quartal gefunden, was insbesondere auf den hohen Anteil der Fraktion AFS₆₃ zurückzuführen ist. Der Medianwert erreichte hier einen Wert von 210 mg/l und nahm sukzessive über die folgenden Quartale bis auf einen Wert von 95 mg/l im vierten Quartal ab.

Für den überwiegenden Anteil aller beprobten Ereignisse konnte für den Parameter AFS ein ausgeprägter „First-flush-Effekt“ beobachtet werden, bei dem der erste Abfluss deutlich höhere Feststoffbeladungen aufwies als die nachfolgenden Wasservolumina, sofern eine ausreichende Wassermenge (Mindestabfluss) gegeben war.

Der Anteil der Fraktion AFS₆₃ an der Gesamtkonzentration der abfiltrierbaren Stoffe AFS_{gesamt} wurde mit einem Medianwert von 67% und einem arithmetischen Mittelwert von 64% bestimmt. In den beiden Quartalen des Winterhalbjahres fiel der Wert mit 77% (Q4) bzw. 79% (Q1) signifikant höher aus als in den beiden Quartalen des Sommerhalbjahres (Q2: 56%; Q3: 53%).

6.4 Organischer Anteil der abfiltrierbaren Stoffe

Die Glühverluste wurden im überwiegenden Anteil der Proben bestimmt. Dabei wies die Fraktion AFS₆₃ für alle Messwerte einen Medianwert von 32% auf, der im Jahresverlauf nur geringen Schwankungen unterworfen war (26 – 37%). Für die Fraktion AFS_{grob} wurde ein Medianwert von 50% für alle Messungen ermittelt, wobei die Glühverluste während des Winterhalbjahres höher (jeweils 55% in Q4 und Q1) und während des Sommerhalbjahres geringer waren (42 – 43%). Für den Parameter AFS_{gesamt} wurden die Ergebnisse der Einzelmessungen durch eine Gewichtung des Massenanteils der Fraktionen AFS₆₃ und AFS_{grob} zusammengeführt. Der Median aller Messwerte betrug 36%. Während der einzelnen Quartale variierten die Medianwerte im Bereich von 32 – 41%, wobei der höchste Wert für das vierte Quartal ermittelt wurde.

Die Bestimmung des Parameters Gesamter Organischer Kohlenstoff (TOC) erfolgte in ausgewählten Proben über den gesamten Untersuchungszeitraum. Als Medianwert aller Messungen wurde ein TOC von 36 mg/l ermittelt, der unter dem arithmetischen Mittelwert von 50 mg/l lag. Während des Jahresverlaufes wurden im ersten Quartal mit einem Medianwert von 61 mg/l signifikant höhere Konzentrationen verzeichnet als in den Quartalen Q2 – Q4, in denen die Werte im Bereich von 28 – 35 mg/l lagen.

6.5 Partikelgrößenverteilungen

Eine weitergehende Charakterisierung der im Straßenablauf enthaltenen Feststoffe erfolgte in ausgewählten Proben mittels Laserbeugungsspektrometrie zur Ermittlung ihrer Größenverteilung. Der aus den Volumenanteilen der einzelnen Größenklassen berechnete mittlere Korndurchmesser wies für den gesamten Zeitraum einen Wert von $d_{50} = 31 \mu\text{m}$ auf. Bei der Betrachtung der einzelnen Quartale wurden in den Wintermonaten die geringsten Werte verzeichnet (viertes Quartal $d_{50} = 28 \mu\text{m}$; erstes Quartal $d_{50} = 29 \mu\text{m}$). Für die Sommermonate fielen die Werte etwas höher aus (zweites Quartal $d_{50} = 34 \mu\text{m}$; drittes Quartal $d_{50} = 48 \mu\text{m}$), und die Proben zeigten sich hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung inhomogener als im Winterhalbjahr.

Für die Ermittlung einer Korrelation zwischen den Ergebnissen der (massenbezogenen) AFS63-Bestimmungen und den (volumenbezogenen) Partikelgrößenverteilungen wurde aus den Messwerten der Laserbeugungsspektrometrie der Volumenanteil der Partikel bestimmt, die einen Korndurchmesser von $d < 63 \mu\text{m}$ aufweisen und somit der Fraktion AFS63 zuzuordnen sind. Anschließend wurden dann für die einzelnen Proben die Verhältnisse (Quotienten) zwischen dem Massenanteil an AFS63 und dem Volumenanteil für Partikel mit $d < 63 \mu\text{m}$ gebildet. Ein Wert von 1 bedeutet, dass die Anteile an AFS63 aus der massen- und der volumenbezogenen Auswertung übereinstimmen. Dies sollte dann der Fall sein, wenn die Korndichten in den Fraktionen AFS63 und AFS_{grob} (bzw. AFS_{gesamt}) annähernd gleich sind. Werte größer als 1 bedeuten eine höhere Korndichte, Werte unterhalb von 1 eine geringere Korndichte der Fraktion AFS63 im Vergleich zur Fraktion AFS_{grob}. Für den Gesamtzeitraum wurde mit einem Medianwert von 0,99 und einem arithmetischen Mittelwert von 0,93 eine recht gute generelle Übereinstimmung der beiden Bestimmungsmethoden, allerdings mit gewissen Abweichungen bei einigen Einzelproben, festgestellt. Besonders gute Übereinstimmungen wurden in den Quartalen des Winterhalbjahres (Medianwerte von 1,06 und 1,02) verzeichnet. In den Quartalen des Sommerhalbjahres sind die Medianwerte mit 0,81 und 0,64 kleiner als 1, was auf eine geringere Korndichte der Fraktion AFS63 im Vergleich zur Fraktion AFS_{grob} hinweist.

6.6 Korndichte und mikroskopische Bilder

In ausgewählten Mischproben wurde die Korndichte der Fraktionen $d > 125 \mu\text{m}$, $63 < d < 125 \mu\text{m}$, $25 < d < 63 \mu\text{m}$ und $d < 25 \mu\text{m}$ (Siebdurchgang) nach Nasssiebung bestimmt. Hierbei wies die Fraktion $d > 125 \mu\text{m}$ in allen Proben die höchste Korndichte auf (im Mittel $\rho = 1,98 \text{ g/cm}^3$). Für die restlichen drei Fraktionen wurden fast konstante mittlere Korndichten von $\rho = 1,72 - 1,78 \text{ g/cm}^3$ ermittelt. Es konnte auch gezeigt werden, dass durch Oxidation der organischen Anteile die Korndichte auf $2,55 \text{ g/cm}^3$ gesteigert werden kann. Einzelpartikel mit einer Dichte von $1,15 \text{ g/cm}^3$ entsprechend synthetischem Reifenabrieb ließen sich dagegen nicht identifizieren.

Auch die mikroskopische Untersuchungen (Abschnitt 5.6.6) haben gezeigt, dass in allen Fraktionen, insbesondere aber in der Fraktion $25 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$, heterogene Aggregate aus mineralischen Körnchen und einem dunklen Material vorkommen. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um Reifenabrieb und/oder Bitumen aus der Straßenoberfläche handelt. Diese Annahme wird gestützt durch das Ergebnis der Dichtentrennung von oxidierten Feststoffen bei der Aufbereitung für die Raman-Spektroskopie, bei der nicht die erwarteten Mengen an leichtem Material gefunden worden sind.

6.7 Mikroplastik, insbesondere Reifenabrieb

Die Bestimmung anthropogener organischer Partikeln (insbesondere Reifenabrieb) erfolgte in ausgewählten Proben mittels Raman-Spektroskopie, Thermo-Extraktion-Desorption-GC-MS (TED GC-MS) und Pyrolyse-GC-MS. Für die Bestimmung mittels Raman-Spektroskopie wurde ein Vorschlag für die oxidative Probenaufbereitung erarbeitet. Allerdings konnte anschließend mit der angewandten Raman-Spektroskopie für die vorliegende Probenmatrix kein auswertbares Spektrum erzeugt werden.

Eindampfrückstände ausgewählter Mischproben, die mittels TED GC-MS analysiert wurden, ergaben positive Befunde für Naturkautschuk (NR) ($1,2 - 4 \mu\text{g}/\text{mg TS}$) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) ($5 - 9 \mu\text{g}/\text{mg TS}$). Daneben wurden auch Polyethylen (PE) ($2,4 - 6,3 \mu\text{g}/\text{g TS}$), Polypropylen (PP) ($0,3 - 2,2 \mu\text{g}/\text{mg TS}$) und Polystyrol (PS) ($0,6 - 1,5 \mu\text{g}/\text{mg TS}$) detektiert. Der Massenanteil des aus dem Parameter SBR abgeleiteten Reifenabriebs betrug $44 - 80 \mu\text{g}/\text{mg TS}$, d.h. $4,4 - 8\%$ bezogen auf $\text{AFS}_{\text{gesamt}}$.

In Trockenrückständen von vier Siebschnitten der Nasssiebung wurde bei abnehmendem Korndurchmesser eine Zunahme des Massenanteiles an Reifenabrieb, berechnet aus dem Parameter SBR, beobachtet ($d > 125 \mu\text{m}$: $5,9 \text{ mg}/\text{mg TS}$; $d < 25 \mu\text{m}$: $33,2 \mu\text{g}/\text{mg TS}$). Der Massenanteil an Naturkautschuk wies in der groben Fraktion mit $d > 125 \mu\text{m}$ den geringsten Anteil ($1,65 \mu\text{g}/\text{mg TS}$) auf, während sich in den kleineren Kornklassen Werte auf annähernd gleichem Niveau ($2,4 - 2,8 \mu\text{g}/\text{mg TS}$) fanden.

Die aus den Ergebnissen für die Mischproben berechneten Konzentrationen an Reifenabrieb im Straßenabfluss lagen mit einem arithmetischen Mittelwert von $c(\text{Reifenabrieb}) = 32 \text{ mg}/\text{l}$ auf einem Niveau von rund 50% des nach Anhang 2 ermittelten maximalen theoretischen Wertes von $62 \text{ mg}/\text{l}$.

Die Anwendung der Pyrolyse-GC-MS zur Bestimmung von Styrol-Butadien-Kautschuk führte beim Einsatz von wässrigen Proben zu Negativbefunden, die vom Analysenlabor auf die vorliegende Probenmatrix zurückgeführt wurden. Hier ist eine Verbesserung des Analysenverfahrens erforderlich. Beim Einsatz von Trockenrückständen als Probenmaterial wurde SBR zwar detektiert, die Ergebnisse wurden jedoch als halbquantitativ eingestuft, da es auch in diesem Fall zu Überlagerungseffekten vor allem durch natürliche organische Stoffe kam.

6.8 Abschätzung des Stoffabtrags

Aus insgesamt 69 vollständig beprobten Ereignissen wurden die abflussgewichteten Konzentrationen für die Fraktionen AFS63, AFS_{grob} und AFS_{gesamt} für die einzelnen Quartale und den Gesamtzeitraum ermittelt. Dabei zeigte sich, dass im ersten Quartal die Konzentration an AFS63 mit 242 mg/l mehr als doppelt so hoch ausfiel wie in den restlichen drei Quartalen. Für den Gesamtzeitraum wurde für die Fraktion AFS63 eine abflussgewichtete Konzentration von $c(\text{AFS63}) = 132 \text{ mg/l}$ und für die Fraktion AFS_{grob} eine Konzentration von $c(\text{AFS}_{\text{grob}}) = 73 \text{ mg/l}$ ermittelt. Unter Berücksichtigung der im Laubfang zurückgehaltenen Feststoffe, die einer abflussgewichteten Konzentration von $c(\text{AFS}_{\text{Laubfang}}) = 40 \text{ mg/l}$ entsprechen, ergibt sich für den Untersuchungsstandort ein spezifischer Stoffabtrag von $\dot{m}(\text{AFS}) = 1.365 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$. Dieser fällt noch rund 30% höher aus als im vorangegangenen F+E-Vorhaben, in dem der ermittelte Abtrag bei rund $960 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$ lag. Maßgeblich für den Unterschied dürfte der nur neunmonatige Untersuchungs- und Beprobungszeitraum des vorangegangenen Vorhabens sein, bei dem das besonders feststoffreiche erste Quartal nicht beprobt worden war.

6.9 Schlussfolgerungen bezüglich des Einsatzes dezentraler Abscheider

Ein Prüfmedium zur Prüfung von dezentralen Abscheidern sollte sowohl die in dieser Arbeit gefundenen Partikelgrößenverteilungen abbilden als auch dem organischen Anteil Rechnung tragen. Zudem sollte die Dichte des Materials eher bei $1,7 - 2,0 \text{ g/cm}^3$ liegen; Feinsand ist dazu also ungeeignet. Mit einem solchen Medium könnten vermutlich die Diskrepanzen, die sich in der Vergangenheit zwischen Prüfwerten und in der Praxis beobachteten Wirkungsgraden gezeigt haben, deutlich verringert werden.

Bei der Optimierung von Absetzsystemen zur Behandlung von Straßenabläufen sollte man versuchen, den hier dargestellten Ergebnissen gerecht zu werden. Mit den gefundenen Korngrößenverteilungen und Korndichten sind aber klare Leistungsgrenzen gegeben. So ist für ein Absetzsystem bei einer Oberflächenbeschickung von $4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ für die Fraktion AFS63 nur ein Wirkungsgrad von etwa 25% zu erwarten. Wird die Oberflächenbeschickung auf $10 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ erhöht, nimmt der Wirkungsgrad für AFS63 auf ca. 10% ab, und selbst für AFS_{gesamt} liegt er dann nur noch bei ca. 33%.

Dies hilft zu verstehen, weshalb in vielen praktischen Untersuchungen weder in dezentralen noch in semizentralen Absetzsystemen kaum einmal hohe Wirkungsgrade für den Feststoffrückhalt gefunden worden sind.

6.10 Analyse von Ursache-Wirkungs-Beziehungen

Eine Korrelationsanalyse möglicher Ursache-Wirkungs-Beziehungen zwischen der stofflichen Belastung des Straßenabflusses und Einflussgrößen wie den hydrologischen und hydraulischen Bedingungen, der Verkehrsstärke, der Dauer der Trockenphase vor einem Ereignis sowie meteorologischen Bedingungen, zeigte signifikante Korrelationen nur mit den hydrologischen und hydraulischen Bedingungen während des jeweiligen Niederschlagsereignisses auf.

Am Untersuchungsstandort sind somit nur die Parameter Niederschlagshöhe und Abflussintensität maßgebend für die AFS-Frachten im Straßenabfluss. Abhängigkeiten von der Verkehrsstärke und der Dauer der vorangegangenen Trockenphase konnten dagegen nicht abgeleitet werden. Es wird davon ausgegangen, dass es zwar einerseits während der Trockenphasen zu einem Austrag durch Verwehung auf dem Luftpfad kommt. Andererseits könnte es aber auch eine Art Feststoffdepot im Porenraum der Straßenoberfläche geben, das andere mögliche Effekte überlagert. Darauf deutet auch die Beobachtung hin, dass es selbst nach längerer Dauer eines Niederschlagsereignisses noch zu einem Anstieg der AFS-Werte kommen kann, wenn der Volumenstrom des abfließenden Wassers wieder zunimmt.

Für zwei Ereignisse wurde aus den AFS-Frachten auf eine für den Abtrag verfügbare mittlere Flächenkonzentration zurückgerechnet. Sie lag bei $3,8 \text{ g AFS/m}^2$ Straßenfläche und damit im unteren Bereich der Spannbreite von $2,5 - 55 \text{ g AFS/m}^2$, die in einer aktuellen Studie für asphaltierte Straßenflächen genannt wird. Auch dies könnte als Hinweis auf einen Depoteffekt interpretiert werden. Für ein besseres Verständnis der Speicherung und Freisetzung von Feststoffen auf Straßenoberflächen wird es jedoch erforderlich sein, weitere Untersuchungen zu den Abtragsprozessen und den sie bestimmenden Parametern durchzuführen.

7 Literatur

Araujo, C.F., Nolasco, M.M., Ribeiro, A.M.P., Ribeiro-Claro, P.J.A.: Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Wat. Res.* 142 (2018), 426-440.

Bannick, C.G., Szewzyk, R., Ricking, M., Schniegler, S., Obermaier, N., Barthel, A.K., Altmann, K., Eisentraut, P., Braun, U.: Development and testing of a fractionated filtration for sampling of microplastics in water. *Wat. Res.* 149 (2019), 650-658.

Barjenbruch, M., Kober, P.: Vergleich der Zu- und Ablaufwerte der dezentralen Anlagen in situ. Abschlusspräsentation zum Projekt „Dezentrale Reinigung von Straßenabflüssen“ im Berliner Umweltentlastungsprogramm UEPII/2, Berlin, 5. Oktober 2015.

Baumann, W., Ismeier, M.: Kautschuk und Gummi. Daten und Fakten zum Umweltschutz Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin 1998.

Bertling, J., Bertling, R., Hamann, L.: Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik. Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen. Kurzfassung der Konsortialstudie des Fraunhofer-Instituts für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik, Oberhausen 2018.

Borg Olesen, K., Stephansen, D.A., van Alst, N., Vollertsen, J.: Microplastics in a Stormwater Pond. *Water* (2019) 11, 1466; doi:10.3390/w11071466

Braun, U., Jekel, M., Gerdts, G., Ivleva, N.P., Reiber, J.: Mikroplastik-Analytik - Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren. Diskussionspapier im Rahmen des Forschungsschwerpunktes Plastik in der Umwelt, Ecologic Institut, Berlin 2018.

Broß, L., Badenberg, S.C., Krause, S., Schaum, C.: Abfiltrierbare Stoffe als Begleitparameter – Ist die Vergleichbarkeit von Messergebnissen gegeben? *Korrespondenz Abwasser Abfall* 67 (2020) 1, 28-36.

Butler, D., Clark, P.: Sediment Management in Urban Drainage Catchments. CIRIA (Construction Industry Research Information Association) Report 134, London 1995.

Charters, F.J., Cochrane, T.A., O'Sullivan, A.D.: Particle size distribution variance in untreated urban runoff and its implication on treatment selection. *Water Res.* 85 (2015), 337-345.

DIN 38409-2: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen, H-2 Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes. Beuth-Verlag, Berlin 1987.

DIN EN 872: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung suspendierter Stoffe, Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter. Beuth-Verlag, Berlin 2005.

Dierschke, M.: Methodischer Ansatz zur Quantifizierung von Feinpartikeln (PM₆₃) in Niederschlagsabflüssen in Abhängigkeit von der Herkunftsfläche. Dissertation, TU Kaiserslautern 2014.

Dierschke, M., Welker, A., Dierkes, C.: In-situ-Feststoffversuch - Dezentrale Behandlungsanlage für Straßenabflüsse. *fbr wasserspiegel* (2019) 3, 3-7.

Dormann, C.: Parametrische Statistik, Verteilungen, maximum likelihood und GLM in R, Springer Spektrum, Wiesbaden 2013, 92-93.

Dühring, I., Moldenhauer, A., Stockhause, M., Nitzsche, E., Lohmeyer, A.: Berechnung der KFZ-bedingten Feinstaubemissionen infolge Aufwirbelung und Abrieb für das Emissionskataster Sachsen. Bericht für das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie, Radebeul/Dresden 2004.

Duemichen, E., Eisentraut, P., Celina, M., Braun, U.: Automated thermal extraction-desorption gas chromatography massspectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products. *J. Chromatogr. A* (2018); doi:10.1016/j.chroma.2019.01.033

Eisentraut, P., Erik Dümichen, E., Ruhl, A.S., Jekel, M., Albrecht, M., Gehde, M., Braun, U.: Two Birds with One Stone-Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2018, XXX, XXX-XXX; doi:10.1021/acs.estlett.8b00446

Enfrin, M., Dumée, L.F., Lee, J.: Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes - Origin, impact and potential solutions. *Wat. Res.* 161 (2019), 621-638.

Fettig, J., Pick, V., Liebe, H.: Particle separation from road runoff by a decentralised lamella system – laboratory tests and experiences in the field. *Wat. Sci. Technol.* 75 (2017) 9, 2056-2063.

Fischer, D., Käppler, A., Fischer, F., Brandt, J., Bittrich, L., Eichhorn, K.J.: Identifizierung von Mikroplastik in Umweltproben. *GIT Labor-Fachzeitschrift* (2019) 9, 38-40.

Gehrke, I., Bertling, R.: Kunststoffemissionen im Wasserkreislauf. *Korrespondenz Abwasser Abfall* 67 (2020) 2, 99-104.

Grigoratos, T., Martini, G.: Brake wear particle emissions: a review. *Environm. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015), 2491-2504; doi:10.1007/s11356-014-3696-8

Grotehusmann, D., Kornmayer, K.: Immissionsbezogene Bewertung der Einleitung von Straßenabflüssen. Bericht für die Niedersächsische Landesbehörde für Straßenbau und Verkehr, Hannover 2018.

Grüning, H., Schmitz, T.: Systeme zur technischen Regenwasserfiltration, Teil 2: Kennwerte und Bemessung. *gwf Wasser | Abwasser* 159 (2018) 3, 63-69.

Gulia, S., Goyal, P., Goyal, S.K., Kumar, R.: Re-suspension of road dust: contribution, assessment and control through dust suppressants - a review. Intern. J. Environm. Sci. & Technol. 16 (2019), 1717–1728; doi:10.1007/s13762-018-2001-7

Hartmann, N.B., Hüffer, T., Thompson, R.C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A.E., Rist, S., Karlsson, T., Brennholt, N., Cole, M., Herrling, M.P., Hess, M.C., Ivleva, N.P., Lusher, A.L., Wagner, M.: Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. Environ. Sci. Technol. 53 (2019), 1039–1047.

Helmreich, B.: Einfluss der Verkehrsstärke und anderer Randbedingungen auf die stoffliche Belastung von Versickerungsanlagen. 11. DWA-Regenwassertage, Berlin, 11.-12. Juni 2012.

Herr, C., Sansalone, J.J.: In Situ Volumetric Filtration Physical Model to Separate Particulate Matter from Stormwater. J. Environm. Engrg. 2015; doi:10.1061/(ASCE)EE.19437870.0000946

Hillenbrand, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A., Hoffmann, M., Kreißig, J., Kotz, C.: Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden, Analyse der Emissionspfade und Möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen. Umweltbundesamt, Dessau 2005.

Hilliges, R.: Entwicklung eines dezentralen Behandlungssystems für hochbelastete Verkehrsflächenabflüsse im urbanen Raum. Berichte aus der Siedlungswasserwirtschaft 193, TU München 2007.

Kathmann, T., Ziegler, H., Thomas, B.: Straßenverkehrszählung 2005, Methodik. Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen (bast), Verkehrstechnik Heft V 179, 15, DTV-Verkehrsconsult GmbH, Aachen 2005.

Kemper, M., Fuchs, S., Vosswinkel, N., Uhl, M., Mohn, R., Weiß, G.: Optimierung der Leistungsfähigkeit von Regenüberlaufbecken mittels Schrägklärertechnologie. Bericht für das MKULNV NRW, Karlsruhe 2015.

Kerpen, J.: Vorkommen, Analytik und Elimination von Mikroplastik-Partikeln im Abwasser. Regierungspräsidium Darmstadt, Journal für Arbeitsschutz und Umwelt, Sonderausgabe März 2017, 24-28.

Kocher, B.: Rückhalteleistung von Böden. Seminar „Dezentrale Behandlung von Niederschlagsabflüssen“, FH Frankfurt, 11. Mai 2011.

Kole, P.J., Löhr, A.J., Van Belleghem, F.G.A.J., Ragas, A.M.J.: Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. Int. J. Environ. Res. Public Health (2017) 14, 1265; doi:10.3390/ijerph14101265

Kreider, M.L., Panko, J.M., McAtee, B.L., Sweet, L.I., Finley, B.L.: Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. Science of the Total Environment 408 (2010), 652–659.

Lee, S., Kwak, J., Kim, H., Lee, J.: Properties of Roadway Particles from Interaction between the Tire and Road Pavement. *Intern. J. Automotive Technol.* 14 (2013) 1, 163–173; doi:10.1007/s12239-013-0018-y

Lenz, R., Labrenz, M.: Small Microplastic Sampling in Water: Development of an Encapsulated Filtration Device. *Water* (2018), 10, 1055; doi:10.3390/w10081055

Leutnant, D., Haberkamp, J., Uhl, M.: Leistungsfähigkeit großer dezentraler Niederschlagswasserbehandlungsanlagen unter realen Bedingungen (DezNWBA). Abschlussworkshop im LANUV, Duisburg 2019.

Li J., Liu, H., Chen, J.P.: Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Wat. Res.* 137 (2018), 362-374.

Liu, Y., Wang, C., Yu, Y., Chen, Y., Du, L., Qu, X., Peng, W., Zhang, M., Gui, C.: Effect of Urban Stormwater Road Runoff of Different Land Use Types on an Urban River in Shenzhen, China. *Water* (2019), 11, 2545; doi:10.3390/w11122545

Luhana, L., Sokhi, R., Warner, L., Mao, H., Boulter, P., McCrae, I., Wright, J., Osborn, D.: Characterisation of exhaust particulate emissions from road vehicles, Deliverable 8: Measurement of non-exhaust particulate matter. EC-Project Report, Hatfield, UK 2004.

Malene Nielsen, M., Winther, M., Boll Illerup, J., Hjort Mikkelsen, M.: Danish emission inventory for particulate matter (PM). Research Note No. 189, National Environmental Research Institute, Denmark 2003. <http://research-notes.dmu.dk>

National Oceanic and Atmospheric Administration: Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments, NOAA Marine Debris Program, U.S. Department of Commerce, Technical Memorandum NOS-OR&R-48, 2015.

Ntziachristos, L., Boulter, P.: Road transport: Automobile tyre and brake wear, and road abrasion. *Air Pollutant Emission Inventory Guidebook*, European Environmental Agency, 2016.

Nyström, F., Nordquist, K., Herrmann, I., Hedström, A., Viklander, M.: Treatment of road runoff by coagulation/flocculation and sedimentation. *Wat. Sci. Technol.* 79 (2019) 3, 518-525.

Panko, J.M., Chu, J.A., Kreider, M.L., McAtee, B.L., Unice, K.M.: Quantification of tire and road wear particles in the environment. *Transactions on The Built Environment Vol. 128*, WIT Press 2012; doi:10.2495/UT120061

Polukarova, M., Markiewicz, A., Bjorklund, K., Stromvall, A.-M., Galfi, H., Skolda, Y.A., Gustafsson, M., Jarlskog, I., Aronsson, M.: Organic pollutants, nano- and microparticles in street sweeping road dust and washwater. *Environm. Int.* 135 (2020), 105337.

Puype, F., Samson, J.: Direkte Identifizierung von Hochleistungspolymeren: Reaktive und konventionelle Pyrolyse-GC-MS mittels des GCMS-QP2010 Plus. Shimadzu News (2015) 2, 6-7.

Rommel S.H., Helmreich, B.: Influence of Temperature and De-Icing Salt on the Sedimentation of Particulate Matter in Traffic Area Runoff. Water (2018) 10, 1738; doi:10.3390/w10121738

Rice, E. W., Baird, R. B, Eaton, A. D.: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (2017) 2520 B, 2-60.

Roos-Majewsky, M.: Mikroplastik im Wasser – Vorkommen, Risiken und Elimination. Whitepaper der Fa. EnviroChemie, Roßdorf 2018.

Schmitz, T., Olbertz, N., Grüning, H.: Mikroplastik in Oberflächenabflüssen – Grenzen der Sedimentierbarkeit. gwf Wasser | Abwasser 161 (2020) 2, 58-62.

Siejak, J.: Untersuchung der AFS-Zusammensetzung in Regenwasser von Dach-flächen und Straßenabflüssen. Bachelorarbeit, RTWH Aachen 2018.

Simon, M., Vianello, A., Vollertsen, J.: Removal of >10 µm Microplastic Particles from Treated Wastewater by a Disc Filter. Water (2019), 11, 1935; doi:10.3390/w11091935

Sun, S., Barraud, S., Castebrunet, H., Aubin, J., Marmonier, P.: Long-term stormwater quantity and quality analysis using continuous measurements in a French urban catchment. Water Res. 85 (2015), 432-442.

UMEG Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg: Hintergrundwerte für Atmosphärische Depositionen. Ausgabe S1, 19. März 2004. www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/91063/

Unice, K.M., Weeber, M.P., Abramson, M.M., Reid, R.C.D., van Gils, J.A.G., Markus, A.A., Vethaak, A.D., Panko, J.M.: Characterizing export of land-based microplastics to the estuary - Part I: Application of integrated geospatial microplastic transport models to assess tire and road wear particles in the Seine watershed. Science of the Total Environment 646 (2019), 1639–1649.

Vollertsen, J., Hansen, A.A.: Microplastic in Danish wastewater – Sources, occurrences and fate. Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen 2017.

Voßwinkel, N., Mohn, R.: Möglichkeiten und Grenzen des Leistungsvermögens von zentralen Regenbecken. gwf Wasser | Abwasser 161 (2020) 1, 62-72.

Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, Ph., Wehrhahn, M., Hofmann, T., Reemtsma, T.: Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. Wat. Res. 139 (2018), 83-100.

Welker, A., Dierschke, M., Gelhardt, L.: Methodische Untersuchungen zur Bestimmung von AFS63 (Feine Abfiltrierbare Stoffe) in Verkehrsflächenabflüssen. gwf Wasser | Abwasser 160 (2019) 4, 79-88.

Wik, A., Dave, G.: Occurrence and effects of tire wear particles in the environment – A critical review and an initial risk assessment. Environm. Pollut. 157 (2009), 1-11.

Winston, R.J., Hunt, W.F.: Characterizing Runoff from Roads: Particle Size Distributions Nutrients, and Gross Solids. J. Environm. Engrg. 143 (2017) 1;
doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001148

Zhao, H., Jian, Q., Xie, W., Li, X., Yin, C.: Role of urban surface roughness in road-deposited sediment build-up und wash-off. J. Hydrology 560 (2018), 77-79.

Anhang 1

Beschreibung der KOSIM-Modellierung

Der Aufbau und die Kalibrierung des KOSIM-Modells erfolgten im Rahmen des vorangegangenen F+E-Vorhabens „Verbesserung der Feststoffabscheidung in dezentralen Systemen zur Behandlung des von Verkehrsflächen abfließenden Niederschlagswassers“ (Förderkennzeichen N-01/12-Hx).

Die Versuchsfläche wurde im Modell als „Undurchlässige Fläche“ angelegt und eine Anpassung der Parameter vorgenommen, bis eine gute Deckung der berechneten mit den gemessenen Werten erzielt wurde. Die Parameter der Fläche lauten wie folgt:

- Fläche: 420 m²
- Neigungsgruppe: 3
- Benetzungs- / Interzeptionsverluste: 0,30 mm
- Muldenverluste: 0,80 mm
- Anfangsabflussbeiwert: 0,30
- Endabflussbeiwert: 0,95

Die Simulationsergebnisse weisen auch im aktuellen F+E-Vorhaben für die Mehrzahl der Niederschlagsereignisse eine gute Übereinstimmung mit den Daten des Q-Loggers auf. Lediglich für einzelne Starkregenereignisse werden etwas größere Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Abflüssen verzeichnet.

Für die Ausgabe der nach KOSIM berechneten Abflüsse wurde als Bilanzknotenpunkt ein Durchlaufbecken im Hauptschluss verwendet.

Anhang 2

Abschätzung der Masse des anfallenden Reifenabriebs und der mittleren Konzentration im Straßenablauf

Eine überschlägige Ermittlung der Größenordnung für den am Untersuchungsstandort zu erwartenden Eintrag an Reifenabrieb erfolgte unter Zugrundelegung der folgenden Randbedingungen und Annahmen:

Fläche des Untersuchungsgebietes

$$A_{\text{red.}} = 420 \text{ m}^2$$

Länge der Fahrwege

$$\text{Außenkurve: } L_A = 32,5 \text{ m} = 0,0325 \text{ km}$$

$$\text{Innenkurve: } L_I = 31,3 \text{ m} = 0,0313 \text{ km}$$

Durchschnittliches tägliches Verkehrsaufkommen

$$\text{DTV} = 12.000 \text{ Kfz/d}$$

- Alle Kfz werden als Pkw angenommen (vereinfachter Ansatz)
- Für beide Fahrrichtungen ist das Verkehrsaufkommen mit 6.000 Kfz/d gleich groß.

Spezifischer Reifenabrieb

Nach Dierschke (2014) ist für den Reifenabrieb eines Pkw je nach Fahrzeugtyp ein Wert von 36-193 mg/km anzusetzen. Andere in Abschnitt 2.2.1 zitierte Arbeiten geben Werte von 28-69 mg/km als untere und 107-421 mg/km als obere Grenze an. Für die hier vorgenommene Abschätzung wurde die folgende, eher konservative Annahme getroffen:

$$\rightarrow \text{Spezifischer Reifenabrieb} = 100 \text{ mg}/(\text{km} \cdot \text{Pkw})$$

Die Annahme basiert auf der Beurteilung der Reifenbeanspruchung auf der beprobten Einzugsfläche der B64 als normal bis leicht erhöht. Hierfür maßgeblich sind Anfahr- und Abbremsvorgänge, die durch den Ampelbetrieb verursacht werden, sowie ein stärkerer Abrieb wegen des Durchfahrens der leichten Kurve.

Abschätzung der Fracht des Reifenabriebs auf der beprobten Einzugsfläche der B64

$$\dot{m}(\text{Reifenabrieb}), \text{Außenkurve} = 6.000 \frac{\text{Kfz}}{d} \cdot 0,0325 \text{ km} \cdot 0,1 \frac{\text{g}}{\text{Kfz} \cdot \text{km}} \cdot 365 \frac{d}{a} = 7.118 \frac{\text{g}}{a}$$

$$\dot{m}(\text{Reifenabrieb}), \text{Innenkurve} = 6.000 \frac{\text{Kfz}}{d} \cdot 0,0313 \text{ km} \cdot 0,1 \frac{\text{g}}{\text{Kfz} \cdot \text{km}} \cdot 365 \frac{d}{a} = 6.855 \frac{\text{g}}{a}$$

$$\sum \dot{m}(\text{Reifenabrieb}) = 7.118 + 6.855 \frac{\text{g}}{a} = 13.973 \frac{\text{g}}{a} \approx 14 \frac{\text{kg}}{a}$$

→ bezogen auf eine Fläche von $A_{\text{red.}} = 1 \text{ ha}$ ergibt sich somit eine Jahresfracht an Reifenabrieb von $\dot{m} = 333 \text{ kg}/(\text{ha} \cdot \text{a})$

Abschätzung der maximalen Konzentration im Niederschlagsabfluss am Standort der Anlage

Bei dieser Betrachtung wird angenommen, dass der gesamte Abrieb in den Straßenablauf gelangt.

Abflusswirksame Fläche: $A_{\text{red.}} = 420 \text{ m}^2$

Durchschnittliche Jahresvolumensumme des Niederschlags:

$$\text{ca. } 320 \text{ m}^3/(\text{a} \cdot 420 \text{ m}^2)$$

Durchschnittlicher abflusswirksamer Anteil aus KOSIM mit $\psi = 0,71$:

$$\text{ca. } 227 \text{ m}^3/(\text{a} \cdot 420 \text{ m}^2)$$

Maximale Konzentration an Reifenabrieb:

$$c(\text{Reifenabrieb}) = \frac{14.000 \text{ g} \cdot \text{a}}{227 \text{ m}^3 \cdot \text{a}} = 61,7 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \approx 62 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

Die Größenordnung der maximal zu erwartenden Konzentration an Reifenabrieb im Straßenablauf am Anlagenstandort beträgt demnach 62 mg/l unter der Annahme, dass die gesamte Fracht abflussverfügbar ist. Unberücksichtigt bleibt bei der Betrachtung der Anteil des Schwerlastverkehrs, der einen wesentlich höheren spezifischen Reifenabrieb aufweist als der Pkw-Verkehr. Seine Berücksichtigung würde zu einer weiteren Erhöhung der hier berechneten maximalen Konzentration führen.