



Plastik in der Umwelt – Quellen · Senken · Lösungsansätze

Mikroplastik in Binnengewässern

Untersuchung und Modellierung des
Eintrags und Verbleibs im Donaugebiet als
Grundlage für Maßnahmenplanung

Abschlussbericht

Oktober 2021



Mikroplastik in Binnengewässern

Untersuchung und Modellierung des Eintrags und Verbleibs im Donauegebiet als Grundlage für Maßnahmenplanung (*MicBin*)

Cordula Witzig⁷, Katharina Wörle³, Corinna Földi¹, Raphael Rehm⁴, Ann-Katrin Reuwer⁵, Katrin Ellerbrake⁵, Stephanie Cieplik², Astrid Rehorek⁶, Korbinian Freier³, Georg Dierkes¹, Arne Wick¹, Thomas Ternes¹, Peter Fiener⁴, Jörg Klasmeier⁵, Nicole Zumbülte⁷

¹Referat Gewässerchemie, Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)

²BKV GmbH (BKV)

³Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

⁴Institut für Geographie, Universität Augsburg (UniA)

⁵Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück (UOS)

⁶Technische Hochschule Köln (THK)

⁷TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (TZW)

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WPL1447 A-G gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.



Bayerisches Landesamt für Umwelt



Verbundprojektpartner

1. TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Dr. N. Zumbülte, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe – FZK: 02WPL1447A – **TZW**
2. Universität Osnabrück, Institut für Umweltsystemforschung, Dr. J. Klasmeier, Barbarastr. 12, 49078 Osnabrück – FZK: 02WPL1447B – **UOS**
3. Universität Augsburg, Institut für Geographie, Prof. Dr. P. Fiener, Alter Postweg 118, 86159 Augsburg – FZK: 02WPL1447C – **UniA**
4. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Prof. Dr. Th. Ternes, Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz – FZK: 02WPL1447D – **BfG**
5. TH Köln, :metabolon Institut der TH Köln, Prof. Dr. A. Rehorek, Am Berkebach 1, 51789 Lindlar-Remshagen – FZK: 02WPL1447E – **THK**
6. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Dr. K. Freier, Demollstr. 31, 82407 Wielenbach – FZK 02WPL1447F – **LfU**
7. BKV GmbH, St. Cieplik, Mainzer Landstr. 55, 60329 Frankfurt am Main – FZK: 02WPL1447G – **BKV**

Danksagung

Neben den Autoren dieses Abschlussberichts haben viele weitere Personen einen Beitrag zum Gelingen des Projekts *MicBin* geleistet. Besonderer Dank gilt Maria Kemser, Luise Wölfle, Christoph Naab, Ann-Sophie Heldele, Susanne Becher, Marco Kunaschk, Margit Krapp, Tim Lauschke, Heike Schumacher, Jürgen Berlekamp, Melinda Zirek, Christoph Steiner, Ronny Cieplik, Alexander Kuß, Kristina Wie, Arthur Schmidt, Tabea Zeyer, Yanina Müller, Marco Pittroff, Peter Habermehl, Jonas Bowers, Olivia Sigmund, Nadine Löffler, Verena Kernebeck und Florian Storck für ihre Unterstützung und Mitarbeit an dem Projekt *MicBin*.

Das *MicBin*-Konsortium bedankt sich außerdem bei allen Kooperationspartnern, die zum Gelingen dieses Projekts beigetragen haben.

- Wasserwirtschaftsamt Weilheim
- Betreiber und MitarbeiterInnen der beteiligten Kläranlagen
- Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS)
- KIT-Campus Alpin, Garmisch-Partenkirchen
- Bayerisches Landesamt für Landwirtschaft
- Technische Universität München
- Anna-Pröll Mittelschule Gersthofen, Gymnasium Weilheim
- Industriebetriebe, Infrastrukturdienstleister und Kraftwerksbetreiber, die uns für Experteninterviews zur Verfügung standen
- Fa. Vulco Reifenrunderneuerung GmbH
- Bergischer Abfallwirtschaftsverband (BAV) als Betreiber der Leppe Deponie und der Deponiesickerwasserreinigungsanlage
- Bundesgütegemeinschaft Kompost e. V.
- Rainer Zies, MKV GmbH Kunststoffgranulate

Für die Förderung des Projekts (FZK: 02WPL1447 A-G) danken die Autoren dem Bundesministerium für Bildung und Forschung.

Inhaltsverzeichnis

Verbundprojektpartner.....	
Danksagung.....	
1. Einleitung	2
1.1 Zielsetzung und Aufgabenstellung.....	3
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens.....	6
1.3.1 Planung	6
1.3.2 Ablauf.....	9
1.4 Anknüpfungspunkte – Stand der Wissenschaft und Technik zu Projektbeginn	9
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	12
2. Forschungsarbeiten und Ergebnisse	13
2.1 Analytik	13
2.1.1 Pyrolyse–Gaschromatographie/Massenspektrometrie.....	13
2.1.2 Mikrospektroskopische Methoden.....	16
2.1.3 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	19
2.1.4 Mikroskopie	20
2.2 Qualitätsmanagement	23
2.2.1 Blindwertvermeidung und Blindwertkontrolle.....	23
2.2.2 Handschuhe – Eine Quelle für falsch-positiv Befunde.....	25
2.2.3 Wiederfindungsversuche	26
2.2.4 Vergleichsstudie im Rahmen von Plastik in der Umwelt	28
2.3 Probenahme und Aufbereitung	28
2.3.1 Probenahme mittels mehrstufiger, fraktionierender Filtrations-kaskade im Gewässer und Abwasser.....	28
2.3.2 Aufbereitung der Gewässer, Abwasser und Deponiesickerwasser Proben.....	32
2.3.3 Fraktionierung und Dichtentrennung von Bodenproben, Sedimentproben und Netztaschen für mikroskopische Untersuchung	36
2.4 Quellen, Senken, Prozesse	38
2.4.1 Atmosphärische Deposition.....	38
2.4.2 Littering.....	41
2.4.3 Austrag von Makroplastik aus Gewässern.....	50
2.4.4 Boden.....	55

2.4.5	Abwasser	75
2.4.6	Gewässer und Uferbereich	94
2.5	Modellierung und Bilanzierung.....	133
2.5.1	Georeferenzierte Modellierung im EZG der oberen Donau (Modell GREAT-ER)	133
2.5.2	Ergebnisse	142
2.5.3	Vom Land ins Meer	150
2.6	Kommunikation und Öffentlichkeitsarbeiten	154
2.6.1	Deutschen Aktionstage der Nachhaltigkeit	154
2.6.2	Website	155
2.6.3	Film.....	155
2.7	Verwertungsplan.....	156
2.7.1	Aufbau einer vollautomatisierten Probenahme-Apparatur zur kontinuierliche Beprobung	156
2.7.2	MP Detektion in Bodenmaterialien mithilfe eines 3D konfokal Laserscanner Mikroskops	157
2.7.3	Veröffentlichungen	158
3.	Zusammenfassung	167
Anhang A	169
Anhang B	176
Anhang C	181
Abbildungsverzeichnis	182
Tabellenverzeichnis.....	185

1. Einleitung (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

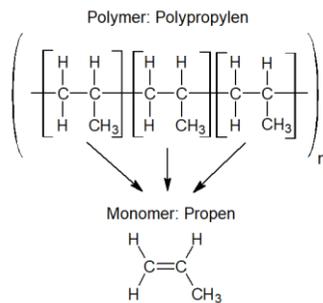


Abbildung 1: Aufbau des Polymers Polypropylen aus dem Monomer Propen (TZW)

Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften sind Kunststoffe aus unserem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Umgangssprachlich werden sie oft als Plastik bezeichnet. Jeder Kunststoff ist aus einer oder mehreren spezifischen sich wiederholenden chemischen Einheiten, sogenannten Monomeren, aufgebaut¹. Aus diesem Grund werden Kunststoffe auch als synthetische Polymere bezeichnet. Die grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kunststoffe werden durch die eingesetzten Monomere festgelegt. Der Polymername gibt Aufschluss darüber, aus welchen Monomeren der Kunststoff aufgebaut ist (zum Beispiel: PP – Polypropylen, Monomer: Propen, Abbildung 1). Durch den Einsatz von Additiven können die Eigenschaften von Polymeren den Anforderungen entsprechend angepasst werden. Wesentliche Eigenschaften von Kunststoffen sind u. a. eine geringe Dichte, elektrisch

isolierende Eigenschaften, Einfärbbarkeit, gute Dämmeigenschaften, Korrosionsbeständigkeit sowie je nach Polymerart unterschiedliche Temperaturbeständigkeit und chemische Stabilität. Zudem können Kunststoffe kostengünstig im Vergleich zu Alternativmaterialien produziert werden. Im Jahr 2015 wurden weltweit etwa 322 Millionen Tonnen an Kunststoffen hergestellt². Die Lebensdauer des Kunststoffs an sich übersteigt in der Regel die Lebensdauer des daraus hergestellten Produkts um ein Vielfaches. Vor allem Einwegprodukte und Verpackungsmaterialien werden nach einmaliger, kurzzeitiger Nutzung entsorgt. Als Konsequenz entstehen alleine in Deutschland jährlich mehrere Millionen Tonnen an Plastikabfällen.

Die Eintragspfade von Plastikbestandteilen in verschiedenen Umweltkompartimenten sind ausgesprochen vielfältig. Sie reichen von Einträgen über atmosphärische Deposition, Littering, Abwasser^{3,4} hin zum Abrieb von Kunststoffen bei deren Nutzung. Aber auch eine Freisetzung im Rahmen des Abfallmanagements (z. B. bei der Abfalllogistik oder bei der Aufbringung von Komposten unter Berücksichtigung der gesetzlichen Vorgaben), durch Pelletverluste oder durch Verwitterung gezielt eingesetzter, nicht vollständig zurückgeführter Plastikmaterialien (z. B. Landwirtschaft^{5,6}) wird diskutiert. In die Umwelt eingebracht, können Kunststoffe durch Fragmentierung (z. B. mechanische oder photochemische Prozesse) zu sekundärem Mikroplastik zerfallen. Als primäres Mikroplastik werden hingegen Kunststoffpartikel bezeichnet, welche gezielt hergestellt

¹ B. Tiede (2014): *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim. ISBN 978-3-527-33216-8

² Plastics Europe (2017): *Plastics – the Facts 2016 An analysis of European plastics production, demand and waste data*.

³ S. Ziajahromi, P. A. Neale, L. Rintoul, F. D. Leusch (2017): Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics, *Water Research* 112, 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>

⁴ S. M. Mintenig, I. Int-Veen, M. G. J. Löder, S. Primpke, G. Gerdtts (2017): Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging, *Water Research* 108, 365-372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>

⁵ A. Lechner, H. Keckeis, F. Lumesberger-Loisl, B. Zens, R. Krusch, M. Tritthart, M. Glas, E. Schludermann (2014): The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river, *Environmental Pollution* 188, 177-181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.006>

⁶ L. Nizzetto, M. Futter, S. Langaas (2016): Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin?, *Environmental Science & Technology* 50, 10777-10779. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04140>

wurden (z. B. als Pellets für die Industrie)⁷ oder während der Produktnutzung entstehen (z. B. Reifenabrieb). Mikroplastik bezeichnet dabei Polymerpartikel mit einem Durchmesser zwischen 1 µm und 5000 µm⁸.

Das genaue Ausmaß der Umweltverschmutzung durch Plastik und Mikroplastik in den verschiedenen Umweltkompartimenten, wie Meeren, Flüssen, Böden oder anderen Lebensräumen, ist noch weitestgehend ungeklärt. Darüber hinaus fehlen standardisierte Analyseverfahren zur Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik von Mikroplastik. Diese sind aber essenziell um wissenschaftlich solide und vergleichbare Datensätze zu erheben. Ohne diese Daten ist eine belastbare Risikobewertung der Gefahren, die von Plastik und Mikroplastik für die Umwelt, Tiere und den Menschen ausgehen, nicht möglich.

1.1 Zielsetzung und Aufgabenstellung (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA UOS)

Ziel des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsschwerpunkts „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“ ist es, Kunststoffe in der Umwelt substanziell zu reduzieren. Durch Entwicklung, Etablierung und Anwendung von wissenschaftlichen Analyseverfahren und Methoden zur Untersuchung von Plastik in der Umwelt, wird ein konsistentes Bild des Gesamtproblems angestrebt, welches als Grundlage für Lösungsansätze dient.

Das im Rahmen dieses Forschungsschwerpunkts geförderte Verbundprojekt *MicBin* („Mikroplastik in Binnengewässern – Untersuchung und Modellierung des Eintrags und Verbleibs im Donauegebiet als Grundlage für Maßnahmenplanung“) hat sich zum Ziel gesetzt, eine erstmalige Bilanzierung des Ein- und Austrags von Makro-, und Mikroplastik für einen Teil des Einzugsgebiets eines größeren Binnengewässers durchzuführen. Angestrebt wird die Identifikation und eine nachfolgende Abschätzung der Relevanz von bis dato unberücksichtigten Quellen und Senken von Plastik in der Umwelt.

Das deutsche Donau-Einzugsgebiet wird an vier Zuflüssen der Donau (Ammer, Amper, Loisach, Würm) in zwei Probenahmekampagnen untersucht. Dabei wird neben dem Vorkommen und Verbleib von Mikroplastik in Fließgewässern auch die Bedeutung von Kläranlagen als mögliche Quelle evaluiert. Darüber hinaus werden Deponiesickerwässer der Deponie Leppe untersucht, um die Wirkung von Deponien als Quelle oder Senke für Mikroplastik zu verifizieren. Die gewonnenen Proben werden sowohl Größenklassen- und anzahlbasiert mittels mikrospektroskopischer Methoden sowie massenbasiert mittels thermoanalytischer Methoden quantifiziert. Dabei werden explizit auch Partikel mit einem Durchmesser kleiner 300 µm betrachtet, da gerade zu diesen „kleinen“ Mikroplastik-Partikeln bisher nur begrenzt Daten verfügbar sind. Durch eine vereinheitlichte Vorgehensweise bei allen Probenahmen und Analysen wird die Vergleichbarkeit aller erhobenen

⁷ D. Eerkes-Medrano, R. C. Thompson, D. C. Aldridge (2015): Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs, *Water Research* 75, 63-82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>

⁸ European Commission, Publications Office of the European Union (2013): *JRC Scientific and Policy Reports, Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas – A guidance document within the Common Implementation Strategy for the Marine Strategy Framework Directive*, Luxembourg, ISBN 978-92-79-32709-4. <https://doi.org/10.2788/99475>

Daten sichergestellt. Als eine weitere mögliche Senke werden Rechenanlagen von Wasserkraftwerken in Hinblick auf deren Potential zur Entfernung von Kunststoffen aus Gewässern untersucht.

Zusätzlich werden mögliche diffuse Mikroplastik-Einträge, wie etwa die atmosphärische Deposition und Littering, näher betrachtet. Die Bedeutung von Böden als Quelle oder Senke für Mikroplastik wird anhand von Feldstudien zum möglichen Verbleib und der Verlagerung von Mikroplastik im Boden erforscht. Durch ergänzende Laborstudien zu Alterungs- und Abbauprozessen von Plastik in der Umwelt (z. B. durch mechanische Reibung beim Transport im Gewässer und durch UV-Strahlung) wird ein besseres Prozessverständnis ermöglicht.

Als wichtige Hilfsmittel werden drei verschieden-skalige Stoffflussmodelle (kleinskaliges Erosions- und Transportmodell „SPEROS-C“, georeferenziertes Expositionsmodell „GREAT-ER“, großskaliges Modell „Vom Land ins Meer“) für die Modellierung des Transports und Verbleibs von Plastik in der Umwelt weiterentwickelt. In die abschließende Modellierung der Mikroplastik- und teils auch Makroplastik-Frachten im untersuchten Einzugsgebiet fließen Literaturrecherchen sowie die in *MicBin* erhobenen Daten ein.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Eine erfolgreiche Bearbeitung des Forschungsvorhabens *MicBin* setzt ein interdisziplinäres Verbundkonsortium voraus. Aus diesem Grund arbeiten in *MicBin* Experten aus den verschiedensten Fachbereichen zusammen. Im Konsortium sind neben den Universitäten Augsburg und Osnabrück sowie der Technischen Hochschule Köln, das TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser als nichtstaatliche Forschungseinrichtung, die Bundesanstalt für Gewässerkunde und das Bayerische Landesamt für Umwelt als Behörden sowie der BKV GmbH als Praxisakteur der Wirtschaft bzw. Kunststoffindustrie vertreten.

Das TZW hat, im Rahmen des inhaltlich klar abgegrenzten BMBF Forschungsprojekts *MiWa*⁹ („Mikroplastik im Wasserkreislauf – Probenahme, Probenbehandlung, Analytik, Vorkommen, Entfernung und Bewertung“ FZK 02WRS1378F), eine fraktionierende Filtrationskaskade zur Probenahme von Wasserproben entwickelt und validiert sowie eine Analytik mittels Raman-Mikrospektroskopie (μ -Raman) für Wasserproben auf Mikroplastik-Partikel größer 5 μ m etabliert. Diese Filtrationskaskade bildet die Grundlage für die im Rahmen von *MicBin* durchgeführten vereinheitlichten Probenahmen in den Zuflüssen der Donau. Die Expertise des TZW in der Mikroplastik-Analytik mittels der μ -Raman fließt in die Analyse der in *MicBin* erhobenen Proben ein. Weitere Projektpartner mit Expertise auf dem Gebiet der Mikroplastik-Analytik sind das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU), das Institut für Umweltsystemforschung der Universität Osnabrück (UOS) und die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG, Referat Gewässerchemie). Die BfG untersucht Umweltproben auf Mik-

⁹ M. Jekel, P. Anger, C. G. Bannick, A.-K. Barthel, U. Braun, T. Braunbeck, S. Dittmar, P. Eisentraut, M. Elsner, R. Gnirß, T. Grummt, L. Hanslik, S. Huppertsberg, N. P. Ivleva, P. Klöckner, T. P. Knepper, H.-R. Köhler, S. Kraus, J. Kuckelkorn, E. May, Y. K. Müller, R. Nießner, N. Obermaier, J. Oehlmann, M. Pittroff, T. Reemtsma, H. Schmiege, T. Schmitt, C. Schür, F. R. Storck, C. Strobel, R. Triebkorn, M. Wagner, S. Wagner, C. S. Witzig, N. Zumbülte, A. S. Ruhl (2020): *Mikroplastik im Wasserkreislauf – Probenahme, Probenaufbereitung, Analytik, Vorkommen und Bewertung*, Universitätsverlag der TU Berlin, ISBN 978-3-7983-3162-4.

ropplastik mittels Pyrolyse und anschließender Analyse der Pyrolyseprodukte mittels Gaschromatographie gekoppelt an die Massenspektrometrie (Pyr-GC/MS). Die UOS nutzt zur Mikroplastik-Analyse ebenfalls die Pyr-GC/MS sowie zu Identifikation von Plastik-Additiven die Thermodesorptionen (TDS)-GC/MS. Am LfU ist eine Mikroplastik-Analytik mittels der Fourier-Transformations-Infrarot-Mikrospektroskopie (μ -FTIR) etabliert. Durch die kombinierte Anwendung aller drei qualitativen und quantitativen Analysemethoden auf eine Probe setzt sich das Forschungsprojekt *MicBin* von bisherigen Studien ab und kann ein ganzheitliches Bild der Mikroplastik-Belastung zum Zeitpunkt der Probenahme erzielen.

Aufgrund der räumlichen Nähe des LfU zum Modellgebiet und der Vernetzung in der bayerischen Wasserwirtschaft organisiert das LfU federführend die, mit dem Konsortium gemeinsam durchgeführten Probenahmen am Fließgewässern und Kläranlagen. Zur Untersuchung der atmosphärischen Deposition wird zudem auf die Expertise und Ausstattung des immissionsökologischen Messnetzes des LfU zurückgegriffen. Ergänzend dazu bringt sich die Technische Hochschule Köln (THK) mit ihrer Expertise im Bereich der Untersuchung und Behandlung von Deponiesickerwässern ein. Durch ihre enge Verzahnung mit der Deponie Leppel in Lindlar ist eine ausführliche Untersuchung von Deponiesickerwässern im Hinblick auf einen möglichen Mikroplastik-Austrag durchführbar.

Das LfU verfügt über weitreichende Erfahrungen in der Durchführung von Studien zum Abbau- und Verteilungsverhalten von Stoffen in der Umwelt, welche sowohl in Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit als auch zur Verlagerung in Böden mittels Kleinlysimetern einfließen. Die UOS, unterstützt durch das TZW, nutzt erste Erfahrungen in der Untersuchung des Fragmentierungsverhalten von Makroplastik unter Umweltbedingungen zur Erweiterung des Prozessverständnisses und zu Modellparametrisierung mit weiterführenden Laborstudien.

Die Arbeitsgruppe Wasser- und Bodenressourcenforschung am Institut für Geographie der Universität Augsburg (UniA) bringt ihre langjährigen Erfahrungen mit Beregnungsversuchen und entsprechendes Equipment sowie eigene Modellentwicklungen zum lateralen, erosionsbürtigen Austrag von Boden und Bodenbestandteilen ein. Dies ermöglicht die Untersuchung von Mikroplastik-Austragsmechanismen (z. B. Bodenerosion und Oberflächenabfluss) aus landwirtschaftlichen Böden und anschließende Simulation mittels des kleinskaligen Erosions und Transportmodells „SPEROS-C. Aufbauend auf diesen Ergebnissen, früheren Studien der UniA zur Bodenerosion, Daten zum Klärschlammaustrag und zu Kläranlagen in Bayern sowie den Ergebnissen aus den Probenahmekampagnen im Donaueinzugsgebiet wendet die UOS ihre langjährige Expertise in der georeferenzierten Expositionsmoellierung in ganzen Flusseinzugsgebieten mit „GREAT-ER“ an, um die Mikroplastik-Frachten im ganzen Flusseinzugsgebiet abzuschätzen.

Die BKV GmbH (BKV) hat in Zusammenarbeit mit Conversio Market & Strategy GmbH (Mainaschaff) ein Modell entwickelt, das erstmals eine systematische Erfassung der Haupteintragsquellen von Kunststoffabfällen in die Meere ermöglicht und die für die Reduzierung und Vermeidung von Kunststoffeinträgen in die Meere erforderliche Faktenbasis liefert. Die entwickelte Methodik berücksichtigt Makro- und Mikroplastik. Die hinterlegte Datenbank erlaubt eine leichte und flexible Anpassung von Variablen und Berechnungen im Modell. Dieses großskalige Modell „Vom Land ins Meer“ wird zur abschließenden Modellierung des Stofftransports in *MicBin* herangezogen.

Die Projektpartner sind auf ihrem jeweiligen Gebiet sehr gut vernetzt (u. a. über den DVGW und die Mitarbeit in Normungsgremien, die Bundesgütegemeinschaft Kompost sowie mit Kunststoffverarbeitern, Wasserkraftwerksbetreibern, dem Bergischen Abfallwirtschaftsverband, den Bundesverband Boden (BV), land- und wasserwirtschaftlichen Behörden), sodass die in *MicBin* erhobenen Erkenntnisse den interessierten Kreisen und Verbänden durch Stakeholder-Workshops und Veröffentlichungen zugänglich gemacht werden.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

1.3.1 Planung (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Das Projekt gliedert sich in sechs Arbeitspakete, die ineinander greifen um die Projektziele zu erreichen (Abbildung 2).

Arbeitspaket 1 – Koordination (Leitung TZW)

Koordiniert wird *MicBin* vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. –Technisch-wissenschaftlicher Verein (DVGW), vertreten durch das Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe.

Arbeitspaket 2 – Analytik von Plastik in Umweltproben (Leitung BfG)

Durch die verschiedenen Mikroplastik-Analysemethoden im Konsortium ist eine umfassende Charakterisierung von Gewässer- und Abwasserproben sowohl im Hinblick auf Polymermassengehalte als auch auf Partikelzahlen und –größen möglich. Im Rahmen der Methodenoptimierung wird erstmals eine schnelle und empfindliche Methode zur Quantifizierung von Mikroplastik etabliert, die beispielsweise für künftige Monitoringprogramme genutzt werden kann (Pyrolyse-GC/MS, AP 2.1). Desweiteren ermöglichen mikrospektroskopischen Methoden (μ -Raman und μ -FTIR APs 2.2, 2.3) die Bestimmung von Partikeleigenschaften wie Größe, Form und Polymersorte individuell für einzelne Partikel. Aus diesen Daten kann die Partikelanzahlkonzentration in jeder Probe für beliebige Größenklassen unterteilt nach Material und Form angegeben werden. Mit bloßem Auge sichtbare Plastikpartikel (größer 1 mm) werden mittels FTIR-Spektroskopie oder Pyr-GC/MS charakterisiert (AP 2.4). Ergänzt werden diese Techniken durch die Digital- und die Fluoreszenzmikroskopie, die bei speziellen Fragestellungen zum Einsatz kommen (AP 3.1, 4.2, 4.3) und eine schnelle Partikelcharakterisierung/-quantifizierung, z. B. nach Größe und Form, erlauben.

Arbeitspaket 3 – Identifikation von Einträgen/Quellen (Leitung LfU)

Im Verbundprojekt *MicBin* werden punktuelle, linien- und flächenhafte Einträge von Plastik in Gewässer betrachtet. Als mögliche Mikroplastik-Punktquellen, die zu einem direkten Eintrag in Gewässer führen können, werden in *MicBin* Abflüsse aus unterschiedlichen kommunalen, industriellen und Deponie Kläranlagen untersucht (APs 3.2, 3.3, 4.7). Zudem wird der potentielle linienhafte Eintrag von Plastikabfällen entlang von

Fließgewässern (Littering, vorwiegend Makroplastik) an verschiedenen Gewässerabschnitten in Sammelaktionen mit Schulklassen behandelt (AP 3.5). Zur Abschätzung des potentiellen flächenhaften Eintrages ins Gewässer über den Pfad der Bodenerosion und des Sickerwasseraustrages (AP 4.2), werde zudem Abschätzungen zum Eintrag in die Fläche über atmosphärische Deposition (AP 3.1) sowie Klärschlammeintrag durchgeführt und anschließend der Eintrag in die Gewässer modelliert (AP 5.4).

Arbeitspaket 4 – Transport, Verteilung und Verbleib: Prozessverständnis Wasser, Boden, Luft (Leitung LfU)

Im Rahmen von *MicBin* werden unter anderem auch mögliche Prozesse zum Transport und Verbleib von Plastik in der Umwelt untersucht. Eine mögliche Senke und Prozess des Austrags für Makroplastik stellen Wasserkraftanlagen (AP 4.1) aber auch Sedimente (AP 4.4) in Gewässern dar. Als weitere Prozesse werden zudem der Eintrag, Verbleib und die mögliche Verlagerung von Plastik auf bzw. von landwirtschaftlich genutzten Flächen untersucht (APs 4.2, 4.3). Laborversuche ergänzen das Prozessverständnis zur Bildung von sekundärem Mikroplastik aus Makroplastik bzw. eine durch Zerkleinerung bedingte Verschiebungen zwischen den Größenklassen. Untersucht wird dazu die Zerkleinerung von Plastik durch verschiedene äußere Einflüsse (AP 3.4) und die mechanische Zerkleinerung im Gewässer (AP 4.5). Konzertierte Probenahmen an und in Gewässern liefern wertvolle Informationen zum Transportverhalten und Verbleib von Mikroplastik in Fließgewässern (AP 4.4) und dienen der weiteren Optimierung der verwendeten Modelle.

Arbeitspaket 5 – Aufstellung von Bilanzen durch Modellierung und Ableitung von Maßnahmen (Leitung UOS)

Zur Abschätzung von Frachten und zur Durchführung einer erstmaligen Bilanzierung von Mikroplastik (massenbasiert und anzahlbezogen) sowie Makroplastik in einem größeren Einzugsgebiet werden bereits existierende Modelle erweitert und auf die Erfordernisse von *MicBin* angepasst. Kleinräumige Transport- und Verlagerungsprozesse wie Erosion werden von der UniA mit dem Modell „SPEROS-C“ betrachtet, mit dem bisher der diffuse Austrag von Bodenkohlenstoff und Phosphat modelliert wurde (AP 5.3). Simulationen von Mikroplastik-Frachten werden mit dem entsprechend ergänzten georeferenzierten Expositionsmodell GREAT-ER 4, an der Universität Osnabrück durchgeführt (APs 5.1, 5.4). Zur Frachtbilanzierung wird zudem von der BKV das überregionale Modell „Vom Land ins Meer“ genutzt (APs 5.5, 5.6).

Arbeitspaket 6 – Kommunikation (Leitung TZW)

Zur Bekanntmachung des Projektes und zur Darstellung des Projektfortschrittes wird eine Homepage eingerichtet und fortlaufend aktualisiert. Um interessierte Passanten vor Ort über das Projekt und die Probenahmen zu informieren werden Poster und Handzettel erstellt. Als weiteren Baustein der Öffentlichkeitsarbeit beteiligt sich *MicBin* in Kooperation mit *metabolon*, der interdisziplinär besetzten, außerhochschulischen Lern- und Forschungsstelle auf der Deponie Leppe an den „Deutschen Aktionstagen für Nachhaltigkeit“ mit Angeboten für SchülerInnen. In einem kurzen Film wird zudem die Thematik und die wichtigsten Ergebnisse des Projektes allgemein verständlich vorgestellt werden (Veröffentlichung per *youtube*, Unterauftrag Fa. AU-RORA MOTION PICTURES, Karlsruhe). Zu einzelnen Arbeitspaketen werden Pressemitteilungen veröffentlicht. Das Vorgehen im Projekt und die Ergebnisse sowie abgeleitete Maßnahmen werden zudem im Rahmen von Vorträgen und einem Stakeholder-Workshop mit interessierten Fachleuten und Verbänden diskutiert.

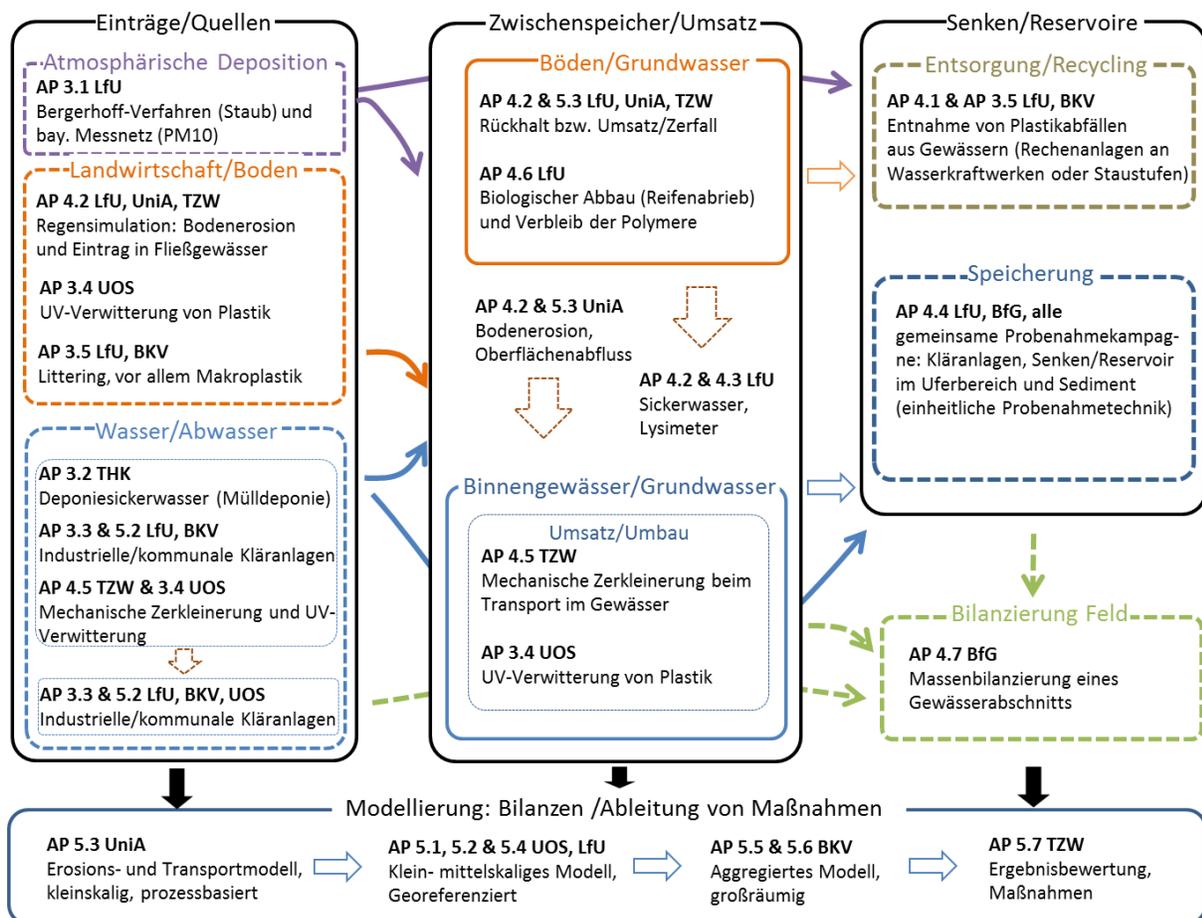


Abbildung 2: Stoffflüsse und Prozesse im Einzugsgebiet: Zusammenspiel der jeweiligen Arbeitspakete (AP) und Verbundpartner in *MicBin*, um die offenen Fragen zu untersuchen(TZW)

1.3.2 Ablauf (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Das Projekt *MicBin* war konzipiert für eine Laufzeit von drei Jahren (01.10.2017 – 30.09.2020). Aufgrund anfänglicher Herausforderungen in der Mikroplastik-Partikelanalytik sowie der Corona Pandemie (ab März 2020) und damit einhergehende Laborschließungen wurde die Projektlaufzeit im Sommer 2020 kostenneutral um 6 Monate verlängert (bis 31.03.2021).

1.4 Anknüpfungspunkte – Stand der Wissenschaft und Technik zu Projektbeginn (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Forschungsprojekte

Erste Untersuchungen zur Mikroplastik-Belastung von aquatischen Ökosystemen und einer Abschätzung der daraus resultierenden Risiken für Mensch und Umwelt sind Gegenstand von nationalen und europäischen Forschungsprojekten. So fokussiert sich z. B. das europäische Forschungsprojekt *JPI Oceans*, ebenso wie das deutsche Forschungsvorhaben *MICROPLAST*, auf die Mikroplastik-Belastung und deren Auswirkung auf die Meere. Die deutschen Projekte *OEMP* und *MiWa* untersuchen technische Entfernungsmöglichkeiten von Mikroplastik im Wasserkreislauf und dessen ökotoxikologische Auswirkungen in aquatischen Systemen. In *PlastX* werden Substitutions- und Vermeidungsmöglichkeiten untersucht.

Definition relevanter Fraktionen

Plastik wird in Makro- (größer 25 mm), Meso- (zwischen 5 und 25 mm) und Mikroplastik (kleiner 5 mm) unterteilt (Stand 2017)¹⁰. Als untere Grenze für Mikroplastik wird ein Bereich von 0,1 μm^{11} bis 1 μm^{12} diskutiert. Die vorwiegenden Publikationen haben Mikroplastik-Partikel bis zu einem Durchmesser von größer 300 μm untersucht^{13, 14}. Dies hängt mit dem gängigen Probenahmetechniken (z. B. Manta Netze und der Limitierung durch deren Maschenweite) zusammen, aber auch mit dem analytischen Aufwand, der mit sinkender Partikelgröße stark zunimmt. Eine eindeutige chemische Identifikation von Mikroplastik-Partikeln kleiner 300 μm ist nur mit aufwändigen, z. B. bildgebenden mikrospektroskopischen, Verfahren möglich. Gleichzeitig stehen

¹⁰ European Commission, Publications Office of the European Union (2013): *JRC Scientific and Policy Reports, Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas – A guidance document within the Common Implementation Strategy for the Marine Strategy Framework Directive*, Luxembourg, ISBN 978-92-79-32709-4. <https://doi.org/10.2788/99475>

¹¹ EFSA (2016): Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood, *EFSA Journal* 14(6), 4501. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4501>

¹² V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel (2012): Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, *Environmental Science & Technology* 46(6), 3060-3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>

¹³ D. Eerkes-Medrano, R. C. Thompson, D. C. Aldridge (2015): Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs, *Water Research* 75, 63-82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>

¹⁴ A. L. Andrady (2011): Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin* 62(8), 1596-1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>

gerade Mikroplastik-Partikel mit einem geringen Durchmesser im Verdacht für toxikologische und ökotoxikologische Effekte^{15, 16} relevant zu sein.

Analytik und Probenahme

Es gibt bisher keine standardisierte Methode zur Untersuchung von Mikroplastik. Im Rahmen von *MiWa* und *BASEMAN* werden hierzu verschiedene Methoden verglichen und optimiert. Verfügbare Erkenntnisse aus diesen Projekten fließen in *MicBin* ein. Die Probenahme (oberflächennah oder tiefenorientiert, Netz oder Filterkerze)¹⁷, die Probenaufbereitung (Abtrennung von Störstoffen) und die verwendete Analytik (visuell oder mit chemischer Identifikation) haben einen Einfluss auf das Ergebnis. Blindwerten und Ergebnisse zu Wiederfindungsversuchen wurden bisher selten publiziert.

Mit Hilfe von mikrospektroskopischen Methoden ist neben der Ermittlung der Partikelgröße und –form auch die eindeutige chemische Identifikation der Polymerart möglich, allerdings sind diese Methoden sehr zeitintensive. Mit der μ -Raman können Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 1 μm analysiert werden, mit der μ -FTIR von bis zu 25 μm ^{18, 19}. Impulse für die Detektion sind aus den Verbänden *OPTIMUS* und *VAMINAP* zu erwarten. Massenbasierte Polymer-Konzentrationen aus Feststoffproben lassen sich mit Varianten der Pyrolyse-GC mit verschiedenen Detektoren bestimmen. Die Empfindlichkeit der bisherigen Verfahren ist jedoch unbefriedigend^{20, 21}.

Befunde, Quellen und Senken

Mani et al.²² untersuchten Mikroplastik im Längsprofil des Rheins. In Ballungsgebieten wurden die höchsten Konzentrationen nachgewiesen. Dies wurde auf die ansässige Industrie und angeschlossene Kläranlagen zurückgeführt. Klein et al.²³ hingegen konnten im Sediment des Mündungsgebiets des Mains keinen Zusammenhang zwischen der Bevölkerungsdichte und dem Mikroplastik-Gehalt herstellen. In Österreich wurde an der Donau eine einmalig hohe Mikroplastik-Partikelfracht durch eine Industrieeinleitung registriert, die sich

¹⁵ S. Rehse, W. Kloas, C. Zarftl (2016): Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*, *Chemosphere* 153, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.133>

¹⁶ L. Van Cauwenberghe, L. Devriese, F. Galgani, J. Robbins, C. R. Janssen (2015): Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects, *Marine Environmental Research* 111, 5-17. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.007>

¹⁷ V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel (2012): Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, *Environmental Science & Technology* 46(6), 3060-3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>

¹⁸ N. P. Ivleva, A. C. Wiesheu, H. K. Imhof, T. Baumann, C. Laforsch, R. Nießner (2015): Ed.: Wasserchemische Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (ed.), Mülheim an der Ruhr, p. 103.

¹⁹ A. Käppler, F. Windrich, M. G. J. Löder, M. Malanin, D. Fischer, M. Labrenz, K.-J. Eichhorn, B. Voit (2015): Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm^{-1} for FTIR transmission measurements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407, 6791-6801. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8850-8>

²⁰ E. Dümichen, A.-K. Barthel, U. Braun, C. G. Bannick, K. Brand, M. Jekel, R. Senz (2015): Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method, *Water Research* 85, 451-457. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002>

²¹ E. Fries, J. H. Dekiff, J. Willmeyer, M.-T. Nuelle, M. Ebert, D. Remy (2013): Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy, *Environmental Science: Processes & Impacts* 15, 1949-1956. <https://doi.org/10.1039/C3EM00214D>

²² T. Mani, A. Hauk, U. Walter, P. Burkhardt-Holm (2015): Microplastics profile along the Rhine River, *Scientific reports* 5, 17988. <https://doi.org/10.1038/srep17988>

²³ S. Klein, E. Worch, T. P. Knepper (2015): Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany, *Environmental Science & Technology* 49(10), 6070-6076. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00492>

jedoch als nicht repräsentativ erwies^{24, 25}. Die Bedeutung von kommunalen Kläranlagen als Quelle für Mikroplastik im Vergleich zu industriellen Einleitern und diffusen Eintragsquellen ist unklar. Studien zeigen zwar einen Eintrag von Mikroplastik-Partikeln und -Fasern durch geklärtes kommunales Abwasser, wobei die Konzentrationsangaben jedoch stark schwanken^{26, 27, 28, 29}. Als diffuse Quellen kommen neben der Fragmentierung von Makroplastik durch mechanischen Abrieb oder Verwitterung beim Transport in Binnengewässern³⁰ oder UV-Strahlung³¹ hin zu sekundärem Mikroplastik auch die atmosphärische Deposition³² und die Auswaschung von Mikroplastik aus Böden in Frage. Vor allem auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ist durch Ausbringungen von Klärschlamm, Kompost und Gärückstände oder durch Fragmentierung von verwendeten Plastikmaterialien³³ mit einer Akkumulation von Mikroplastik zu rechnen. Jedoch gibt es bisher kaum Untersuchungen zum Verhalten von Mikroplastik in Böden^{34, 35} und die wenigen Studien beschränken sich auf die Kompostierbarkeit spezifischer Stoffe³⁶. Den Quellen stehen Ablagerungen im Sediment und am Ufer als Senken gegenüber. Ein biologischer Abbau ist auf der Zeitskala der Aufenthaltszeit in Fließgewässern (Quelle bis Meer) eher nicht relevant. Daten zur Entnahme von Plastikmüll aus Binnengewässern durch Rechenanlagen von Wasserkraftwerken fehlen.

Fazit

Zur Abschätzung der Beiträge der verschiedenen Quellen und Senken zur Gesamtbelastung mit Plastik in Binnengewässern soll in diesem Vorhaben eine Bilanzierung über einen definierten Gewässerabschnitt erfolgen. In bisherigen Studien erfolgten die Probenahmen stets punktuell und einmalig. Häufig wurde lediglich die oberste Schicht der Wasserphase von Seen oder Sedimente untersucht und die Analytik von Mikroplastik

²⁴ A. Lechner, H. Keckeis, F. Lumesberger-Loisl, B. Zens, R. Krusch, M. Tritthart, M. Glas, E. Schludermann (2014): The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river, *Environmental Pollution* 188, 177-181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.006>

²⁵ A. Lechner, D. Ramler (2015): The discharge of certain amounts of industrial microplastic from a production plant into the River Danube is permitted by the Austrian legislation, *Environmental Pollution* 200, 159-160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.019>

²⁶ S. Mintenig, I. Int-Veen, M. G. J. Loeder, G. Gerdtz (2014): *Abschlussbericht Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen*. Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI) Biologische Anstalt Helgoland, Helgoland.

²⁷ S. A. Carr, J. Liu, A. G. Tesoro (2016): Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants, *Water Research* 91, 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>

²⁸ J. Talvitie, M. Heinonen (2014): *BASE project 2012-2014: Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant*, Baltic Marine Environment Protection Commission HELCOM, Helsinki.

²⁹ H. A. Leslie, M. van Velzen, A. D. Vethaak (2013): *Microplastic survey of the Dutch environment*, IVM Institute for Environmental Studies, VU University Amsterdam.

³⁰ F. R. Storck (2015): *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser* 69, 1.

³¹ J. E. Weinstein, B. K. Crocker, A. D. Gray (2016): *Environmental toxicology and chemistry/SETAC* 35, 1632.

³² R. Dris, J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, B. Tassin (2016): Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Marine pollution bulletin* 104(1-2), 290-293. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>

³³ Z. Steinmetz, C. Wollmann, M. Schaefer, C. Buchmann, J. David, J. Tröger, K. Muñoz, O. Frör, G. E. Schaumann (2016): Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of the Total Environment* 550, 690-705. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.153>

³⁴ M. C. Rillig (2012): Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environmental Science & Technology* 46(12), 6453-6454. <https://doi.org/10.1021/es302011r>

³⁵ M. Filella (2015): Questions of size and numbers in environmental research on microplastics: methodological and conceptual aspects, *Environmental Chemistry* 12(5), 527-538. <https://doi.org/10.1071/EN15012>

³⁶ G. Bonanomi, M. Chiurazzi, S. Caporaso, G. Del Sorbo, G. Moschetti, S. Felice (2008): Soil solarisation with biodegradable materials and its impact on soil microbial communities, *Soil Biology and Biochemistry* 40(8), 1989-1998. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.02.009>

beschränkte sich auf relativ große Partikel (größer 300 µm)³⁷. Die Ergebnisse stellen folglich nur punktuelle Momentaufnahmen eines Teils der Gesamtbelastung mit Mikroplastik dar.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Die im Rahmen von *MicBin* erhobene Ergebnisse wurden durch aktive Teilnahme an den BMBF-Lenkungskreissitzungen, welche den BMBF Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“ begleitet haben, mit den anderen Verbundprojekten geteilt. Erkenntnisse der anderen Verbundprojekte des Forschungsschwerpunkts wurden wiederum in *MicBin* berücksichtigt. Darüber hinaus hat sich das *MicBin* Konsortium durch aktive Teilnahme in den Querschnittsthemen (QST):

- ⇒ QST 1: Analytik und Referenzmaterialien
- ⇒ QST 3: Begriffe und Definitionen
- ⇒ QST 5: Modellierung und Ökobilanzierung (inkl. Datenmanagement)

eingbracht und u. a. bei der Erstellung von Dokumenten, Publikationen und Veranstaltungen zum Transfer des aktuellen Wissensstands unterstützt. Die verschiedenen Probenahmen, Feldversuche und Befragungen wurden durch die Expertise und Einsatzbereitschaft zahlreicher Stellen unterstützt, für einen Überblick wird auf die Danksagung verwiesen. Eine Auswahl der im Projekt erzeugten Spektren wurden dem Alfred-Wegener-Institut zur Erweiterung einer frei verfügbaren Spektrendatenbank zur Verfügung gestellt. Über die Einbindung einzelner Konsortiumspartner in Gremien zur Normung wurden gesammelte Erkenntnisse in die Praxis transferiert.

³⁷ M. Wagner, C. Scherer, D. Alvarez-Muñoz, N. Brennholt, X. Bourrain, S. Buchinger, E. Fries, C. Grosbois, J. Klasmeier, T. Marti, S. Rodriguez-Mozaz, R. Urbatzka, A. D. Vethaak, M. Winther-Nielsen, G. Reifferscheid (2014): Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know, *Environmental Science Europe* 26, 12. <https://doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7>

2. Forschungsarbeiten und Ergebnisse (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

2.1 Analytik (BfG, LfU, TZW, UniA, UOS)

Zur Mikroplastik-Partikelanalytik werden vorwiegend zwei Methodengruppen eingesetzt. Zum einen thermoanalytische Methoden wie z. B. die Pyrolyse – Gaschromatographie – Massenspektrometrie (Pyr-GC/MS, Kapitel 2.1.1) und zum anderen mikrospektroskopischen Methoden wie die Raman-Mikrospektroskopie (μ -Raman, Kapitel 2.1.2.1) und die Fourier-Transformations-Infrarot-Mikrospektroskopie (μ -FTIR, Kapitel 2.1.2.2). Mittels Pyr-GC/MS werden Informationen über die in einer Probe enthaltenen Polymerarten und deren Massenkonzentration in der Probe gewonnen. Mikrospektroskopische Methoden geben Aufschluss über die enthaltenen Polymerarten und deren Partikelgrößenklassenverteilung. Beide Methodengruppen sind komplementär zueinander, sodass eine kombinierte Anwendung der Methoden auf eine Probe den größtmöglichen Informationsgewinn sicherstellt. Die Identifikation von Makroplastik erfolgt mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie unter Nutzung des Effekts der abgeschwächten Totalreflexion (Kapitel 2.1.3).

Zusätzlich zu diesen Methoden zur Identifikation von Mikroplastik (MP) finden auch weitere Arten der Mikroskopie Verwendung in der MP-Forschung. So können spezielle Farbstoffe zur Visualisierung (potentieller) MP-Partikel mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie (Kapitel 2.1.4.1) dienen. Die Licht- bzw. Digitalmikroskopie (Kapitel 2.1.4.2) ist für spezielle Fragestellungen, bei denen beispielsweise mit definierten Modellpartikeln gearbeitet wird eine effektive Alternative zu den o. g. aufwändigeren Detektionsmethoden.

2.1.1 Pyrolyse–Gaschromatographie/Massenspektrometrie (BfG, UOS)

Beim Erhitzen synthetischer Polymere unter einer Inertgasatmosphäre auf 600 °C entstehen polymerspezifische Zersetzungsprodukte, die sich mittels Gaschromatographie gekoppelt an die Massenspektrometrie (Pyr-GC/MS) nachweisen lassen. Die entstehenden Pyrogramme weisen, ähnlich einem Fingerabdruck, polymerspezifische Stoffmuster auf und können für die Identifizierung von synthetischen Polymeren herangezogen werden. Über ausgewählte Pyrolyseprodukte lassen sich synthetische Polymere indirekt in komplexen Umweltproben quantifizieren.

2.1.1.1 Pyr-GC/MS Analytik der Umweltproben (BfG)

Für die Analyse der Umweltproben mittels Pyr-GC/MS wurde an der BfG eine Pyrolyseeinheit von Frontier Laboratories (Multi-Shot Pyrolyzer EGY/PY-3030D, Japan) gekoppelt an ein Agilent Technologies GC/MS (GC 7890B / MSD 5977B, USA, Abbildung 3) verwendet. Die Steuerung und Datenauswertung erfolgte über die Software Masshunter 10.0 (Agilent Technologies, USA). Die Bestimmungsgrenzen für die drei analysierten

Polymere Polyethylen (PE), PP, und Polystyrol (PS) betragen: PP 0,007 mg/g, PE (m/z=91) 0,007 mg/g, PE (m/z=81) 0,16 mg/g und PS 0,008 mg/g. Weitere Informationen finden sich in Dierkes et al. (2019)³⁸.



Abbildung 3: Pyr-GC/MS (Pyrolyse: Multi-shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D von Frontier Laboratories – GC/MS: GC 7890B/MSD 5977B von Agilent) (BfG)

Für die drei häufigsten verwendeten synthetischen Polymere PE, PP und PS wurden entsprechende Markerverbindungen ausgewählt und validiert (Abbildung 4). Bei der Depolymerisation von PE entstehen nach statistisch verteilter Abspaltung unterschiedlich lange Polymerketten. Als Marker eignen sich 1-Alkene oder die PE-spezifischeren α, ω -Alkadiene, zum Beispiel 1-Pentadecen und 1,14-Pentadecadien. Längerkettige Verbindungen sind spezifischer, allerdings nimmt mit steigender Kettenlänge die Empfindlichkeit und damit die Nachweisstärke ab. Für die Quantifizierung von PS eignet sich das Monomer Styren. Eine Auswertung für PS über weitere Pyrolyseprodukte (Dimere, Trimere) ist aufgrund höherer Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen nicht praktikabel. Das Pyrolyseprodukt 2,4-Dimethyl-1-hepten dient zur Quantifizierung von PP.

Die ausgewählten Pyrolyseprodukte, v. a. 1-Alkene und Styren, können allerdings ebenfalls durch die Degradation von organischen Verbindungen wie Fettsäuren o. ä. in Umweltmatrices entstehen. Eine Unterscheidung der Herkunft der Pyrolyseprodukte, natürlich oder synthetisch, ist nicht möglich. Dies kann zu einer Überschätzung der Polymergehalte führen. Eine Entfernung der organischen Matrix durch eine entsprechend angepasste Aufbereitungsmethode ist somit für die Quantifizierung von MP in Umweltproben dringend notwendig. Des Weiteren ist die Ausbeute verschiedener Degradationsprodukte während der Pyrolyse von Kunststoffen sehr stark von der umgebenen anorganischen Matrix abhängig.

2.1.1.2 Thermodesorption gekoppelt mit Pyr-GC/MS Analytik (UOS)

Die Identifikation von Additiven in Kunststoffen ist mittels Thermodesorption und nachfolgender qualitativer GC/MS-Analyse möglich. Diese zerstörungsfreie Untersuchung kann bei Bedarf mit einer nachfolgenden Pyrolyse-GC/MS der Probe gekoppelt werden, durch die das Kunststoffmaterial des Probenkörpers identifiziert werden kann. Die Pyrolysemethode kann auch zur semi-quantitativen Analyse von Mikroplastik in festen Proben eingesetzt werden.

Die Probenaufgabe für die sequentielle Analyse mit Thermodesorption und Pyrolyse erfolgte über das Thermodesorptionssystem TDS 3 mit integriertem Pyrolysemodul (Gerstel GmbH & Co KG, Deutschland). Die Anreicherung erfolgte mittels dem Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel GmbH & Co KG, Deutschland). Für die GC/MS-Analyse wurde ein GC 7890A gekoppelt mit einem MSD 5975C (Agilent Technologies, USA) eingesetzt. Steuerung und Datenauswertung erfolgte über die Software G1701EA GC/MSD ChemStation (Agilent

³⁸ G. Dierkes, T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi, T. Ternes (2019): Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 411, 6959-6968. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02066-9>

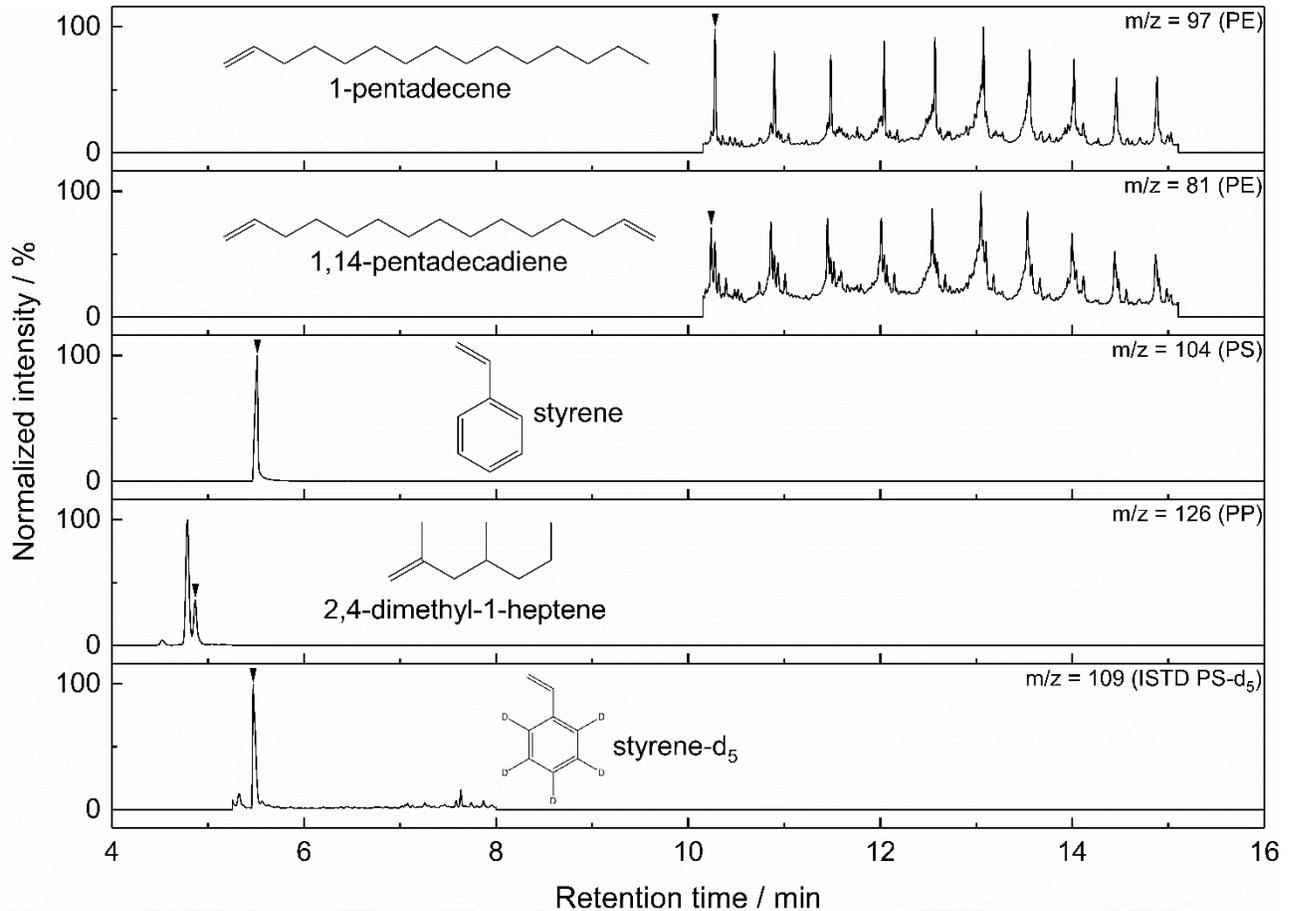


Abbildung 4: Extrahierte Ionenchromatogramme eines Polymerstandardgemischs (0,25 mg/g) (BfG)

Technologies, USA). Die Geräteeinstellungen und Analyseparameter wurden aus Fries et al. (2013)³⁹ übernommen.

Für die Identifizierung von Additiven wurden die Massenspektren der größten Peaks mit Referenzspektren aus der NIST-Bibliothek (Agilent Technologies) verglichen. Wenn möglich wurden die Ergebnisse bestätigt, in dem die vorgeschlagene Verbindung als Standard analysiert wurde und die Retentionszeit sowie das Massenspektrum mit denen der Probe verglichen wurden. Für die Identifizierung von Polymeren aus unbekannt Proben wurden die Pyrogramme mit der Datenbank von Tsuge et al. (2011)⁴⁰ abgeglichen.

³⁹ E. Fries, J.-H. Dekiff, J. Willmeyer, M.-T. Nuelle, M. Ebert, D. Remy (2013): Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy, *Environmental Science. Processes & Impacts* 15, 1949-1956. <https://doi.org/10.1039/c3em00214d>

⁴⁰ S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe (2011): *Pyrolysis-GC/MS Data of Synthetic Polymers*, 1. Auflage, Amsterdam, Elsevier B.V. ISBN: 978-0-44453-892-5

Für die semiquantitative Bestimmung von Plastik in Umweltproben wurde die Pyrolyse ohne vorherige Thermodesorption genutzt. Die GC/MS-Parameter wurden hierfür aus der Veröffentlichung von Fischer und Scholz-Böttcher (2017)⁴¹ übernommen.

Zur Auswertung wurden die Peakflächen von mindestens zwei Pyrolyseprodukten über eine vorher erstellte Eichkurve ausgewertet. Die Nachweisgrenze der Methode mit der vorhandenen apparativen Ausstattung war wegen der Einschränkung einer geringen Probeneinwaage (kleiner 2 mg) für Routine-Untersuchungen von Filterextrakten aus Umweltproben allerdings nicht ausreichend.

2.1.2 Mikrospektroskopische Methoden (LfU, TZW)

Mikrospektroskopische Methoden (μ -Raman und μ -FTIR) kombinieren die klassischen spektroskopischen Methoden der Raman- bzw. FTIR-Spektroskopie mit einem Mikroskop. Dadurch ist es möglich Partikel mit einem Durchmesser von einigen μm zerstörungsfrei zu analysieren und neben der chemischen Identifikation auch Informationen über die Partikelmorphologie und Partikelgrößenklassenverteilung zu erheben. Sowohl bei der μ -Raman als auch bei der μ -FTIR werden charakteristische Spektren durch Wechselwirkung der Moleküle, innerhalb der Probe, mit Licht gewonnen. Der Raman-Effekt beruht auf der inelastischen Streuung von monochromatischem Licht an den Molekülen der Probe. Bei der Schwingungsspektroskopie (FTIR) entstehen die Spektren durch Anregung von Schwingungen im Molekül durch die Infrarotstrahlung. Die μ -FTIR ist im Vergleich zur μ -Raman deutlich schneller in der Analyse. Dafür sind mit der μ -Raman Analysen von Partikeln mit einem Durchmesser von bis zu 1 μm durchführbar, mit der μ -FTIR können Partikel bis zu einem Durchmesser von ca. 15 μm problemlos analysiert werden.

Im Rahmen von *MicBin* wurden die mittels der μ -Raman und der μ -FTIR erhaltenen Partikelzahlen für die einzelnen Größenklassen einer Probe kumuliert. Die jeweiligen erhobenen Prozessblindwerte (Kapitel 2.2.1.1) wurden von den Ergebnissen abgezogen.

2.1.2.1 Raman-Mikrospektroskopie (TZW)

Die Analyse der MP-Partikel erfolgt entweder mit einem XploRa Plus oder einem LabRam HR Evolution Raman-System (Horiba Jobin Yvon, Japan, Abbildung 5). Die Raman-Mikrospektrometer sind an ein konfokales Mikroskop (Olympus BX51 bzw. Olympus BXXFM; Olympus, Japan) gekoppelt und mit einem EMCCD-Detektor („electron multiplying charge-coupled device“) ausgestattet. Die Messungen werden automatisiert mit dem Partikelerkennungs-Tool "Particle Finder" der LabSpec 6 Software (Horiba Jobin Yvon, Japan) durchgeführt. Über den Schwarz-Weiß-Kontrast erkennt die Software die Position und den Durchmesser der einzelnen Partikel auf dem Analysenfilter (Teflon-Filtermembran, \varnothing 25 mm, 1 - 2 μm Porenweite, Pieper Filter GmbH, Deutschland) und führt für jedes Partikel eine Raman-Messung mit einem 532 nm-Laser (Nd: YAG solid-state

⁴¹ M. Fischer, B. M. Scholz-Böttcher (2017): Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography – Mass Spectrometry, *Environmental Science & Technology* 51(9), 5052-5060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362>

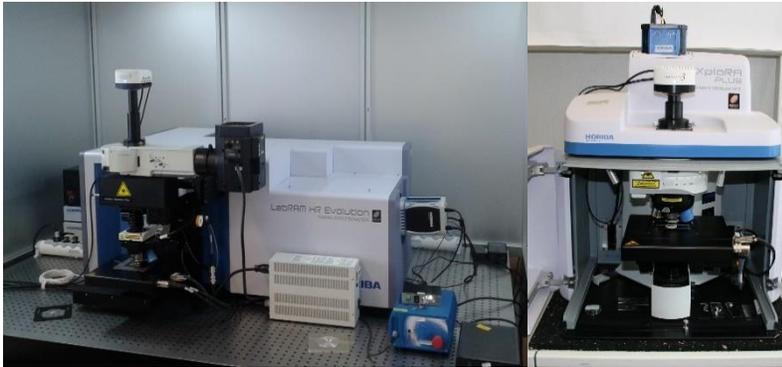


Abbildung 5: μ -Raman (links: LabRam HR Evolution Raman-System, rechts: XploRa Plus Raman System) (TZW)

laser) durch. Die gewonnenen Spektren werden halb-automatisiert mit einer selbst erstellten sowie einer kommerziell verfügbaren Datenbank (Bio-rad, USA) mit Hilfe der Software „True-Match“ (WiTec, Deutschland) verglichen, um die MP-Partikel zu identifizieren und ihre Polymerart zu ermitteln (Abbildung 6). Aufgrund einer möglichen inhomogenen Verteilung von Partikeln auf dem runden Analysenfilter werden pro Filter zwei Kreissektoren

mittels μ -Raman gemessen. Dies entspricht einer untersuchten Fläche von 30% der Gesamtfilterfläche (490,9 mm²). Nach abgeschlossener Auswertung der Kreissektoren erfolgt eine Extrapolation der dort gefundenen Anzahl an MP-Partikeln auf die Gesamtfläche des untersuchten Filters. Zur Blindwertminimierung (Kapitel 2.2.1) stehen die Raman-Mikrospektrometer in Laminar Flow Boxen (HEPA-H14, ISO 5, Thulab, Deutschland). Die Messdauer beträgt pro Analysenfilter und je nach analysierter, minimaler Partikelgröße 1 - 4 Tage.

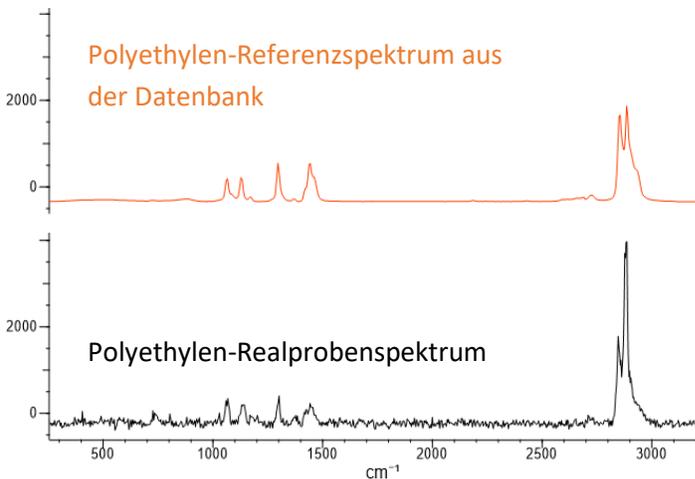


Abbildung 6: Identifikation eines Polyethylen-Partikels durch Abgleich des Referenzspektrums (oben) mit dem Messspektrum (untern) (TZW)

2.1.2.2 Fourier-Transformations-Infrarot-Mikrospektroskopie (LfU)



Abbildung 7: FTIR-Spektrometer (links) mit angeschlossenem Mikroskop (rechts) (LfU)

Die mikrospektroskopische Untersuchung wird mit einem „Hyperion 3000“ IR-Mikroskop durchgeführt das an ein „Tensor 27“ IR-Spektrometer (beides: Bruker Optik GmbH, Deutschland) gekoppelt ist (Abbildung 7). Die Steuerung erfolgt über die Software „OPUS“ (Version 7.5.18, Bruker Optik GmbH, Deutschland). Die Probenfilter werden auf einem IR-transparenten CaF_2 -Fenster (Korth Kristalle GmbH, Deutschland) befestigt. Übersichtsaufnahmen werden mit einem 4x Glasobjektiv, unterstützt durch eine externe Lichtquelle (Jansjö, IKEA, Schweden), in Transmission aufgenommen. Die orts aufgelöste spektroskopische Untersuchung des gesamten Filterbereichs (rund 79 mm^2) erfolgt anschlie-

ßend mit einem 15x-Cassegrain-Objektiv in Transmission. Als Detektor dient ein Focal Plane Array-Detektor (FPA). Dieser besteht aus einem Feld von 64×64 Detektorelementen, die gleichzeitig die spektrale Information für einen Ausschnitt der Proben erfassen und so orts aufgelöste Informationen über die Zusammensetzung liefern können. Zur Begrenzung der Datenmenge und Messdauer werden jeweils 4×4 Detektorelemente bzw. Pixel zusammengefasst (engl.: binning), was eine Ortsauflösung von $11 \mu\text{m}$ bedingt. Die maximale Größe einer mit einem Raster an FPA-Feldern untersuchbaren Fläche liegt bei diesem Aufbau bei rund $15 \times 15 \text{ mm}$. Die Transmissionsspektren werden in einem Bereich von $3.600 - 1.250 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} und 6 Scans pro FPA-Feld aufgenommen. Für die Hintergrundmessung wird ein probenfreier Bereich auf der Aluminiumoxidmembran gewählt. Die Messdauer beträgt bei dieser Untersuchung typischerweise rund 12 - 20 h pro Probenfilter. Zur Minimierung von Kontaminationen während der Messung wird die Raumluft kontinuierlich gefiltert (Dustbox 1000, Möcklinghoff GmbH, Deutschland) und der Probenfilter durch einen Plexiglas-Aufsatz am Objektiv geschützt.

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der open-source Software „siMPle“ (Version 1.0.1 β)⁴², deren Funktionalität bei Liu et al. (2019)⁴³ beschrieben ist. Die für den Spektrenabgleich genutzte Datenbank setzt sich zusammen aus einer frei verfügbaren Datenbank des JPI-Oceans Projekts „BASEMAN“⁴⁴, Spektren zu u. a. Stearaten von S.T. Japan Inc. (Japan) sowie ergänzend aufgenommene IR-Spektren verschiedener Polymere und Wachse. Die Parameter der automatisierten Auswertung wurde mit Hilfe von Testdatensätzen überprüft.

Im Verlauf des Projekts zeigte sich, dass es neben der in Kapitel 2.2.2 gezeigten falsch-positiven Zuordnung von PE auch zu einer Verwechslung von organischen Partikeln mit der Klasse „acrylates/PUR/varnish“ kommen kann. Durch manuelle Spektrenkontrolle kann einer Fehlzuordnung entgegengewirkt werden. Auf Grund des hohen Zeitbedarfs für die manuelle Spektrenkontrolle wurde die Polymerklasse „acrylates/PUR/varnish“ in den Proben der Kapitel 2.4.6.4 und 2.4.5.1 ausgeschlossen. In den Kapiteln 2.4.1 und

⁴² www.simple-plastics.eu, zuletzt geprüft am 14.10.2021

⁴³ F. Liu, K. Borg Olesen, A. Reimer Borregaard, J. Vollertsen (2019): Microplastics in urban and highway stormwater retention ponds, *Science of The Total Environment* 671, 992-1000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.416>

⁴⁴ S. Primpke, M. Wirth, C. Lorenz, G. Gerdtz (2018): Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 410, 5131-5141. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1156-x>

2.4.5.2 wurden die Spektren der Klasse „acrylates/PUR/varnish“ einer manuellen Kontrolle unterzogen und in den Ergebnissen inkludiert. Des Weiteren erfordern Partikel der Klasse „Polyamid“ (PA) eine kritische Kontrolle, da diese Spektren im hier betrachteten Spektralbereich eine Ähnlichkeit zu Proteinen aufweisen.

2.1.3 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (LfU, UOS)

2.1.3.1 Spektroskopische Untersuchung – ATR-FTIR (LfU)

Zur Identifikation makroskopischer Kunststoffproben wird die ATR-FTIR-Spektroskopie angewendet. Diese nutzt das Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (engl.: attenuated total reflection, ATR) von infraroter Strahlung. Hierzu wird die Probe auf einem ATR-Kristall (Platinum ATR, Bruker Optik GmbH, Deutschland) fixiert. Die Spektrenaufnahme erfolgt mit dem o.g. Spektrometer „Tensor 27“ in einem Bereich von $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Scanzahl von 16 - 64 Scans pro Probe. Der Spektrenabgleich wird mit der Software „OPUS“ (Version 7.5.18, Bruker Optik GmbH, Deutschland) durchgeführt. Hierbei kommen der Standardalgorithmus bzw. ein Algorithmus mit Vektornormierung (1. Ableitung) mit der o.g. Datenbank von Primpke et al. (2018)⁴⁵ sowie der Datenbank „ATR-FTIR Lib complete“ (462-2 Vol. 1-3, Bruker Optik GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Der Spektralbereich der durch die Raumluft bedingten CO_2 -Bande ($2.450 - 2.250 \text{ cm}^{-1}$) wird dabei ausgeschlossen.

2.1.3.2 Spektroskopische Untersuchung – ATR-FTIR (UOS)

Die Identifikation makroskopischer Kunststoffproben mit der ATR-FTIR wurde an der Uni Osnabrück mit dem FTIR-Spektrometer „Vertex 70“ der Firma Bruker Optik GmbH (Deutschland) durchgeführt. Die Spektren wurden im Wellenzahl-Bereich zwischen 600 und 4500 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Scanzahl von 16 Scans pro Probe aufgenommen. Vor jeder Messung wurde das Hintergrundspektrum mit denselben Geräte-Einstellungen aufgenommen und vom Spektrum der Probe subtrahiert. Die Identifizierung des Kunststoffmaterials erfolgte durch Abgleich der Spektren mit der Spektroskopie-Software „OPUS“ (Version 5.5, Bruker Optik GmbH) mit dem Standardalgorithmus. Die software-eigene Spektrenbibliothek wurde dazu um Referenzspektren aller gängigen Kunststoffmaterialien aus Messungen von jeweils mehreren verschiedenen Objekten ergänzt. Abweichungen zwischen den Spektren von Nullproben und den Proben nach der Durchführung der Versuche zeigen die Veränderungen der chemischen Strukturen der Kunststoffe, die Indizien für einen chemischen Abbau sind. Ein Indiz für die Oxidation von Proben ist beispielsweise das Auftauchen einer Bande bei der Wellenlänge 1711 cm^{-1} (Cooper, 2012)⁴⁶. Des Weiteren können die Bildungen anderer Bindungen auf die verschiedenen Abbauarten hindeuten (Kapitel 2.4.6.3)

⁴⁵ S. Primpke, M. Wirth, C. Lorenz, G. Gerds (2018): Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 410, 5131-5141. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1156-x>

⁴⁶ Cooper, D. A. (2012): *Effects of chemical and mechanical weathering processes on the degradation of plastic debris on marine beaches*, PhD thesis, University of Western Ontario, Canada.

2.1.4 Mikroskopie (LfU, UniA)

2.1.4.1 Fluoreszenzmikroskopie (LfU)

Die Fluoreszenzmikroskopie wird in der Mikroplastik-Forschung ebenfalls zur Visualisierung von Mikroplastik verwendet. Dafür ist das Anfärben der Proben mit einem geeigneten Farbstoff nötig, der durch Einstrahlung von Licht bestimmter Wellenlängen zur Fluoreszenz angeregt werden kann. So können Partikel in Gewebeproben lokalisiert, aber auch in Umweltproben wie Niederschlag oder dem Sickerwasser von Bodenuntersuchungen nachgewiesen werden. Der benötigte Farbstoff kann einerseits bei der Herstellung von Polymerpartikeln direkt in diese integriert werden, wenn diese beispielsweise in Laborexperimente zur Lokalisierung von Mikroplastik in Organismen genutzt werden. Andererseits kann eine Umweltprobe (z. B. der Filterrückstand einer Wasserprobe) mit dem Farbstoff behandelt werden. Im Falle von Mikroplastik-Untersuchungen hat sich der Farbstoff „Nilrot“ bewährt. Aufgrund dessen chemischen Aufbaus wechselwirkt dieser mit hydrophoben Strukturen an der Oberfläche von Partikeln und adsorbiert an diesen. Solche Strukturen finden sich beispielsweise bei Polymerpartikeln, aber auch bei anderen Partikeln organischen Ursprungs wie z. B. Pollen. Demnach ist bei der Untersuchung von Umweltproben unbekannter Zusammensetzung mit dieser Technik eine Partikelidentifikation nur basierend auf deren Fluoreszenzsignal nicht ausreichend. Eine weitergehende Beurteilung der gefundenen Partikel nach Kriterien, wie sie Hidalgo-Ruz et al. (2012)⁴⁷ in den Anfängen der Mikroplastik-Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie festgelegt hatten ist an dieser Stelle empfehlenswert. Insbesondere im Fall von Fasern ist dies unerlässlich, da Vorversuche zeigten, dass diese mit dem hier verwendeten Farbstoff unzureichend gefärbt wurden. Als weitere Limitation der detektierbaren Materialien stellte sich Reifenabrieb heraus der aufgrund der Totalabsorption durch den hohen Rußanteil mit dieser Technik nicht anzufärben und nachzuweisen ist. Somit ist diese Technik beispielsweise geeignet für eine schnelle Visualisierung dotierter Mikroplastik-Partikel in einem Versuchsaufbau aber auch für eine erste Einschätzung des Gehalts potentieller Mikroplastik-Partikel in Umweltproben. Für eine weitergehende Identifikation der Polymersorten ist eine Untersuchung mit spektroskopischen oder thermoanalytischen Methoden unabdingbar.

Vorversuche zeigten, dass sich ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und n-Hexan wie es vergleichbar zu einer Studie von Wright et al. (2020)⁴⁸ für Depositionsproben genutzt wurde für die Anfärbung von Mikroplastik in den hier zu untersuchenden Proben (Deposition, Sickerwasser) eignet. Die Probenfilter der Depositions- bzw. Sickerwasserproben (Edelsthalfilter, 10 µm Maschenweite, 47 mm Durchmesser, Rolf Körner GmbH, Deutschland) wurden mit ca. 0,2 mL der Farbstoff-Lösung (10 µg Nilrot pro mL in Aceton/n-Hexan (1:100; v:v), filtriert über 10 µm) vollständig benetzt, abgedeckt und unter Lichtausschluss für mindestens 1 bis maximal 7 Tage getrocknet.

⁴⁷ V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel (2012): Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, *Environmental Science & Technology* 46(6), 3060-3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>

⁴⁸ S. L. Wright, J. Ulke, A. Font, K. L. A. Chan, F. J. Kelly (2020): Atmospheric microplastic deposition in an urban environment and an evaluation of transport, *Environment International* 136, 105411. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105411>

Die mikroskopische Untersuchung der gefärbten Proben erfolgte mit einem Fluoreszenzmikroskop (Axio Imager Z2m, Carl Zeiss AG, Deutschland), das mit der Software „Zen 2.6“ (blue edition, Carl Zeiss AG, Deutschland) gesteuert wurde. Für die Aufnahmen der gesamten Filterfläche (Durchmesser 47 mm) mit Bildkacheln mit einer Fläche von 0,91 μm^2 wurde ein 5x Objektiv (EC Plan Neofluar, Carl Zeiss AG, Deutschland) genutzt. Die Fokussierung der Filterfläche wurde durch 28 zufällig über die Filterfläche verteilte Ankerpunkte erreicht. Die Fluoreszenzanregung erfolgte mit einer Lichtquelle (Colibri 5, Carl Zeiss AG, Deutschland) bei 475 nm (bei Sickerwasser zusätzlich auch 550 nm).

Atmosphärische Deposition

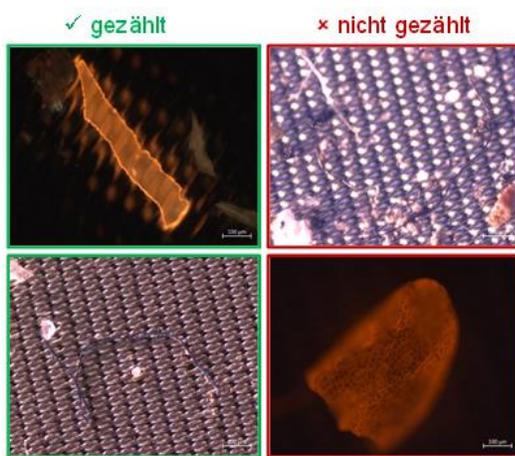


Abbildung 8: Beispiele für inkludierte (links) und exkludierte (rechts) Partikel und Fasern bei manueller Prüfung (Masterarbeit: C. Naab⁵⁰, LfU)

Zusätzlich zur Aufnahme im Fluoreszenzmodus (Belichtungszeit: 0,75 s) wurde eine Hellfeld-Aufnahme der gesamten Filterfläche (Belichtungszeit: 2,7 s) erstellt. Beide Aufnahmen wurden mit einer Farbkamera aufgenommen (Axiocam 503 colour, Carl Zeiss AG, Deutschland). Eine automatische Partikelerkennung/-zählung erfolgte anhand vorgegebener Intensitätsbereiche des Fluoreszenzsignals. Jeder der so identifizierten Partikel wurde manuell in der Fluoreszenz- und Hellfeldaufnahme nach den bei Hidalgo-Ruz et al. (2012)⁴⁹ beschriebenen Kriterien überprüft (Abbildung 8, links oben und rechts unten). Ggf. wurde ein Partikel zur Abklärung noch mit weiteren Vergrößerungsstufen betrachtet. Bei Wertung als potentieller Mikroplastik-Partikel wurde dieser anhand des Feret Maximums einer Größenklasse zugewiesen. Synthetische Fasern wurden anhand der Hellfeld-Aufnahme anhand folgender Kriterien identifiziert, da die Nilrot-Färbung hier unzureichend war: gleichmä-

ßige Dicke, gewisse Transparenz, keine spitz zulaufenden Enden (Abbildung 8⁵⁰, links unten und rechts oben). Die Angabe der Ergebnisse erfolgt nach Umrechnung über die Sammlerfläche als „potentielle Mikroplastik-Partikel pro m^2 und Tag“. Prozessblindwerte für die Probenvorbereitung und mikroskopische Untersuchung zeigten $5,4 \pm 1,8$ Partikel pro Filter (n: 5).

Sickerwasser

Für die beiden Anregungswellenlängen 475 und 550 nm wurden jeweils Aufnahmen der gesamten Filterfläche des Edelstahlfilters (Durchmesser 47 mm) mit einer Belichtungszeit von 80 ms erstellt (Kamera: Axiocam Mono, Carl Zeiss AG, Deutschland). Die Auswertung der Aufnahmen anhand der Fluoreszenzintensität wurde mit Hilfe der Software „Zen 2.6 blue edition“ (Carl Zeiss AG, Deutschland) automatisiert. Partikel, die nur mit einer der beiden Anregungswellenlängen ein Fluoreszenzsignal lieferten wurden bei einem automatisierten

⁴⁹ V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel (2012): Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, *Environmental Science & Technology* 46(6), 3060-3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>

⁵⁰ C. Naab (2020): *Atmospheric transport and deposition of microplastics in Bavaria, Germany: preliminary method development and first evidence*. Master Arbeit, Universität Augsburg, Augsburg, 126 S.

Ableich der identifizierten Partikel als Artefakte exkludiert. Die Zuordnung zu Größenklassen erfolgte über das Feret Maximum.

Blindwerte für verschiedene Arbeitsschritte des Beregnungsversuchs, der Probenvorbereitung und der mikroskopischen Untersuchung reichen von 9 - 53 Partikel pro Filter und wurden entsprechend in der Auswertung der einzelnen Proben berücksichtigt.

2.1.4.2 Digitalmikroskopie (UniA)

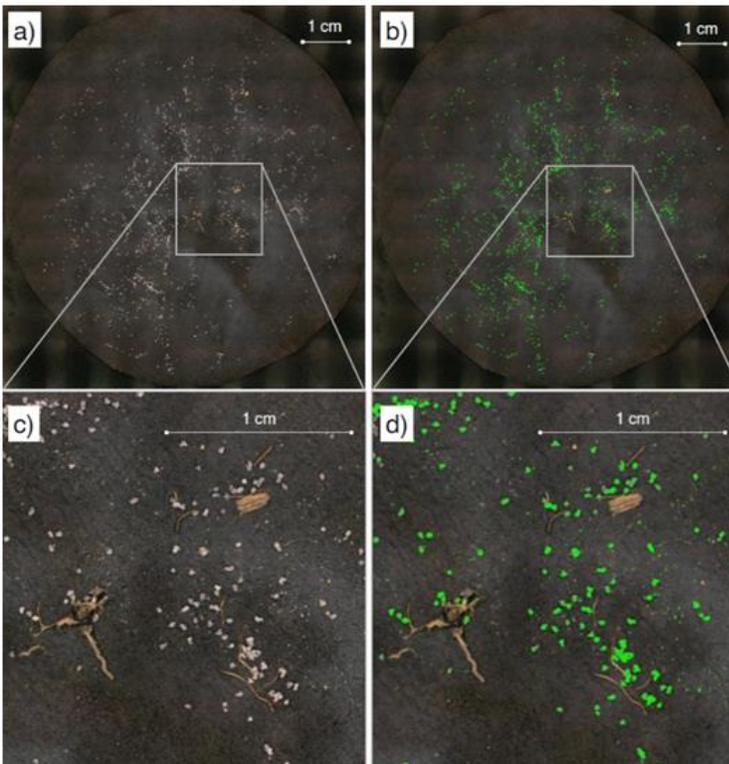


Abbildung 9: Schwarze-Filter mit MP und organischer Substanz (a, c). Grün eingefärbt als MP identifizierte Partikel (b, d) (UniA)

Die weißen HDPE-Mikroplastik-Partikel der Feldversuche (Kapitel 2.4.4.2) wurden mit einem Digitalmikroskop (Keyence VHX 6000, Japan) untersucht. Verwendet wurde eine 20-fache Vergrößerung, einer Auflicht-Ringbeleuchtung des $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ Scanbereichs und ein Autofokus mit einer steuerbaren Objektivhöhensteuerung (Z-Stufensteuerung)⁵¹. Als Untergrund wurden schwarze Papierfilter verwendet, da diese eine bessere Visualisierung der weißen PE-Partikel ermöglichen (Abbildung 9). Durch eine Panorama-Scan-Funktion, wurde die gesamte Filterfläche in einem Bild festgehalten (Abbildung 9 a und b). Das Bild wurde mit einer automatischen Bildverarbeitung weiter analysiert, um die PE-Partikel zu erkennen und zu zählen. Die Bildwerte Helligkeit, Farbton und Sättigung der PE-Partikel wurde dem Mikroskop zur Erkennung vorgegeben und lagen bei 150 - 250, 5 - 50

und 0. Durch Kontrastunterschiede konnte mit diesen Einstellungen ein Verwechslung mit organischen Material ausgeschlossen werden (Abbildung 9 c und d). Eine Kontamination der Filter durch eine natürliche MP-Belastung (mit übereinstimmenden Kennwerten des Referenzmaterials) des Bodens wurde durch eine Voruntersuchung der noch unbelasteten Böden/Plots ausgeschlossen. Eine hohe Startkonzentration diente dazu, mögliche Kontaminationen vernachlässigbar klein zu machen (Kapitel 2.2.1.2).

Das Mikroskop gibt eine vollständige Größenverteilung (μm^2) von jedem einzelnen detektiertem MP-Partikel wieder. Weitere Datenanalysen wurden mit der Software R (R-Development Core Team 2021) durchgeführt. Die Flächengrößenverteilung (μm^2) des verwendeten Referenz-Materials wurde durch eine Größenverteilung

⁵¹ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems, *The Science of the total environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

des reinen MP_f (feines MP, Ø: 53 - 100 µm) und MP_c (grobes MP, Ø: 250 - 300 µm) mit dem Digitalmikroskop erfasst und betrug ca. 1000 bis 10.000 µm² für MP_f- und 50.000 bis 100.000 µm² für MP_c-Partikel⁵². Daher wurden alle detektierten Partikel kleiner 1000 µm² ausgeschlossen. Partikel größer 10.000 µm² und kleiner 50.000 µm² wurden als geclusterte MP_f-Partikel und Partikel größer 100.000 µm² als geclusterte MP_c-Partikel klassifiziert. Um die Anzahl einzelner Teilchen innerhalb eines Clusters abzuschätzen, wurde die Clusteroberfläche durch die Median-Oberfläche von einzelnen MP_f- oder MP_c-Partikeln geteilt.

Die Datenaufbereitung des Digitalmikroskops, die Auswertung der MP-Größenverteilung und der Test auf Normalverteilung wurden in der Software R, die statistische Auswertung der Regensimulations-Läufe mit CoStat (CoHort Software, California) durchgeführt. Alle Daten waren normalverteilt (nach Pearson Normalitätstest) und wurden daher als Mittelwert pro Lauf angegeben (Trocken- und Nasslauf getrennt). Um zu untersuchen, ob es signifikante Unterschiede aufgrund der Bodenart oder MP-Größe gab, wurde ein Welch-t-Test (t-Test für ungleiche Varianzen) durchgeführt, um die Hypothesen der Mittelwertgleichheit (p kleiner 0,05) zu testen. Um die Korrelation zwischen Bodenfeuchte und Sedimentaustag bei den Trockenläufen zu beurteilen, wurde der Korrelationskoeffizient nach Pearson verwendet mit einem Signifikanzniveau von p kleiner 0,05. Wenn Mittelwerte angegeben sind, wird die Variabilität als ± Standardabweichung angegeben.

2.2 Qualitätsmanagement (BfG, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

2.2.1 Blindwertvermeidung und Blindwertkontrolle (BfG, LfU, THK, TZW, UniA)

Das ubiquitäre Vorkommen von MP erfordert ein hohes Maß an Sorgfalt bei der Untersuchung von Proben auf solches. In der jüngeren Vergangenheit sind zahlreiche Publikationen^{53, 54} erschienen die sich mit der Bewertung und Empfehlungen zur Optimierung der Qualität von MP-Untersuchungen befassen. Sie sind sich in Puncto Kontaminationsvermeidung größtenteils einig: vor allem die Erhebung von Blindwerten ist in der MP-Analytik eine zwingend notwendige Voraussetzung, da ansonsten falsch-positiv Befunde generiert werden könnten (Kapitel 2.2.2). Zudem ist die Verwendung von Kunststoffmaterialien in der Probenhandhabung weitestgehend zu minimieren und wenn möglich das Arbeiten in partikelarmer Umgebung von Vorteil.

⁵² R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems, *The Science of the total environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

⁵³ A. A. Koelmans, N. H. Mohamed Nor, E. Hermsen, M. Kooi, S. M. Mintenig, J. De France (2019): Microplastics in freshwaters and drinking water. Critical review and assessment of data quality, *Water research* 155, 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>

⁵⁴ S. L. Wright, T. Gouin, A. A. Koelmans, L. Scheuermann (2021): Development of screening criteria for microplastic particles in air and atmospheric deposition. Critical review and applicability towards assessing human exposure, *Microplastics and Nanoplastics* 1(6). <https://doi.org/10.1186/s43591-021-00006-y>

2.2.1.1 Gewässerproben, Abwasser, Deponiesickerwasser (BfG, LfU, THK, TZW)

Zur Blindwertvermeidung wurden die Filterkaskaden vor jeder Probenahme mit Reinstwasser (18,2 M Ω -cm, 0,2 μ m filtriert) unter Reinraumbedingungen in Laminar Flow Boxen (z.B. am TZW: HEPA-H14 Reinraumklasse ISO 5; Thulab GmbH, Deutschland) im Labor gereinigt, zusammengebaut und abschließend die Enden luftdicht mit Blindkupplungen verschlossen. In diesem Zustand wurden die Filterkaskade ins Feld transportiert und dort unter Minimierung der Expositionszeit an der Umgebungsluft in den restlichen Probenahmeaufbau eingebunden. Nach der Probenahme wurde die Filterkaskade mit Blindkupplungen verschlossen, zurück ins Labor transportiert und unter den Laminar Flow Boxen geöffnet. Die Probenaufbereitung erfolgte ebenfalls innerhalb der Laminar Flow Boxen. Die mikrospektroskopischen Untersuchungen fanden innerhalb von Laminar-Flow Boxen (μ -Raman) bzw. in einem Raum mit speziell gefilterter Luft (μ -FTIR) statt. Die BfG hat in einer Studie⁵⁵ gezeigt, dass bei den dort durchgeführten Pyr-GC/MS Untersuchungen auf den Einsatz von Laminar Flow Boxen verzichtet werden kann, da die möglicherweise eingetragenen MP-Kontaminationen weit unterhalb der Bestimmungsgrenzen liegen.

Im Labor wurden soweit wie möglich alle Plastikutensilien durch Edelstahl- und Glasutensilien ersetzt und Laborkittel aus 100% Baumwolle getragen. Alle Glas- und Edelstahl Utensilien wurden vor der Nutzung im Ultraschallbad gereinigt und/oder gründlich mit Reinstwasser gespült. Verwendete Chemikalien wurden vor Verwendung aufgereinigt (z. B. Lösungen filtriert). Darüber hinaus wurden regelmäßig Laborblindwerte erhoben.

Zu Erhebung von Blindwertquellen wurden die wesentlichen im Labor verwendeten und in der Filterkaskade verbauten Materialien mittels μ -Raman und μ -FTIR eingemessen und der jeweiligen Analysendatenbank hinzugefügt.

Prozessblindwert

Trotz aller getroffenen Maßnahmen zur Kontaminationsvermeidung kann der Eintrag von MP während der Probenhandhabung nicht vollständig verhindert werden. Um diesen Eintrag quantitativ beurteilen zu können wurde bei den Probenahmen regelmäßig ein Prozessblindwert mitgeführt. Hierfür wurde hinter eine Probenahmekaskade eine weitere Kaskade in Reihe nachgeschaltet (Kapitel 2.3.1.3), sodass das bereits beprobte Wasser nochmals filtriert wird. Auf diese Weise kann die jeweils vorliegende Matrix ohne eventuell vorhandenes Mikroplastik analysiert werden. Die Prozessblindwertprobe wurde identisch und zeitnahe mit der Wasserprobe aufbereitet und anschließend analysiert. Die zu einer Probenahmeserie zugehörigen mikrospektroskopisch ermittelten Prozessblindwerte wurden jeweils pro Polymerart und Partikelgrößenklasse gemittelt und von den Befunden in der Probe abgezogen.

⁵⁵ G. Dierkes, T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi, T. Ternes (2019): Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 411, 6959-6968. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02066-9>

2.2.1.2 Bodenproben (UniA)

Um eine MP-Kontamination der Proben zu vermeiden, wurde der Kontakt mit Kunststoffmaterialien während des gesamten Versuchs auf ein Minimum reduziert. Dennoch gab es potenzielle Quellen für MP-Kontaminationen durch die mögliche Vorbelastung der Böden, während der Regensimulationen (RS) und der Laborarbeiten, da keine Reinraumbedingungen vorherrschten. Um die Böden auf eine Vorbelastung zu untersuchen, wurde eine 50 g Mischprobe aus insgesamt 10 Oberbodenproben von jedem Versuchsplot entnommen, bevor das Referenzmaterial hinzugegeben wurde⁵⁶. Basierend auf den Verfahren zur Extraktion und Bestimmung von HDPE MP (Kapitel 2.1.4.2 und 2.3.3), wurde keine Vorbelastung mit ähnlichen MP wie das Referenzmaterial gefunden. Die Sedimentproben der Feldversuche wurden in kunststofffreien 2-Liter-Gläsern transportiert, getrocknet (60 °C) und gelagert. Die einzigen Kunststoffe, die bei der Laborarbeit verwendet wurden, waren Spritzflaschen (PE) und die Dichtentrenner aus Polyvinylchlorid (PVC). Sowohl die Spritzflaschen, als auch die Dichtentrenner bestanden aus farbigem Kunststoff, um sich von dem weißen Referenzmaterial farblich abzugrenzen (Farbe Weiß als Kriterium für den Nachweis im Boden und Sediment). Die Partikelgrößen des in dieser Studie verwendeten Referenz-MP-Partikel ist zudem zu groß, um im Labor in die Luft aufgewirbelt zu werden. Infolgedessen war die Wahrscheinlichkeit der Kontamination aus der Luft mit ähnlichen Partikeln während der Laborarbeit minimal. Da keine MP_f- und MP_c-Partikel im natürlichen Oberboden gefunden wurden, kann eine Verunreinigung mit ähnlichen Partikel während der Probenhandhabung als vernachlässigbar klein gewertet werden. Zusammen mit den hohen MP-Konzentrationen, kann für diese Methode eine Beeinflussung der Ergebnisse durch Probenkontamination ausgeschlossen werden.

2.2.2 Handschuhe – Eine Quelle für falsch-positiv Befunde (BfG, LfU, TZW, UniA, UOS)

Nach erhöhten PE-Befunden in Blindwertproben wurde am TZW eine bisher unbekannte Kontaminationsquelle identifiziert: Nitril-Einweghandschuhe. Diese weisen produktionsbedingte Rückstände (u. a. Stearate) auf der Oberfläche auf, welche falsch-positive PE-Befunde verursachen können. Diese Feststellung führte zu einer projektinternen, wissenschaftlichen Untersuchung durch TZW, LfU, BfG und UOS. Hierbei wurde die potentielle Kontamination durch unterschiedliche Einweghandschuhmaterialien bei den Analysemethoden pyr-GC/MS, μ -Raman und μ -FTIR evaluiert. Die Ergebnisse wurden im Rahmen eines peer-reviewed Artikels veröffentlicht⁵⁷. Das Kontaminationsrisiko durch Einweghandschuhe wurde erst nach Abschluss der Aufbereitung der Proben der Probenahmekampagne 2018 (Kapitel 2.4.5.1 und 2.4.6) erkannt. Demnach ist hier bei den 2018 gewonnenen Proben eine Überschätzung von PE nicht auszuschließen. Bei der Probenahmekampagne 2019 wurde auf die Verwendung von Handschuhen verzichtet bzw. bei hygienisch bedenklichen Proben (z. B. Kläranlagenablauf) auf Handschuhe mit nachweislich geringem Blindwert zurückgegriffen.

⁵⁶ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

⁵⁷ C. S. Witzig, C. Földi, K. Wörle, P. Habermehl, M. Pittroff, Y. K. Müller, T. Lauschke, P. Fiener, G. Dierkes, K. P. Freier, N. Zumbülte (2020): When Good Intentions Go Bad-False Positive Microplastic Detection Caused by Disposable Gloves, *Environmental science & technology* 54(19), 12164-12172. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03742>

2.2.3 Wiederfindungsversuche (BfG, LfU, TZW, UniA)

2.2.3.1 Gewässerproben (BfG, LfU, TZW)

Probenahmeapparatur

Die Probenahme erfolgt mittels einer fraktionierenden Filtrationskaskade, welche zuvor im Rahmen von *MiWa* am TZW entwickelt und validiert wurde. Für die Wiederfindungsversuche wurden drei verschiedene MP-Referenzpartikelsorten (PE, PVC und Polymethylmethacrylate (PMMA)) mit verschiedenen Partikeldurchmessern (5 µm bis 250 µm) verwendet. Die Validierung der Methode umfasste die Trinkwasser-Probenahme, die Extraktion der Partikel von den Filtersieben, die Filtration über die PTFE-Filtermembran sowie die Analyse mittels µ-Raman. Darüber hinaus wurde die Dichtigkeit der Filterkaskade mit einem Partikelzähler (LDS 1/1, Fa. Klotz, Deutschland) für Partikel größer 10 µm getestet. Die Versuche ergaben eine durchschnittliche Gesamtwiederfindung von 81 % und bestätigten, dass die Filterkaskade alle Mikroplastik-Partikel mit einem Durchmesser größer 10 µm zuverlässig zurückhält⁵⁸.

Aufbereitungsverfahren

Vor Anwendung des Aufbereitungsverfahrens (Kapitel 2.3.2) auf die Proben der Kampagnen 2018 und 2019, führten die spektroskopisch messenden Projektpartner (LfU und TZW) einen gemeinsamen Wiederfindungsversuch durch. Ziel war es, die Aufbereitungsmethode (Behandlung mit Ozonstarkwasser und Fentons Reagenz mit nachfolgender Dichtentrennung) für die anschließende Messung mittels µ-FTIR und µ-Raman zu validieren. Für das thermoanalytische Verfahren (BfG) war eine Teilnahme an diesem Versuch nicht erforderlich, da die entsprechende Probenaufbereitung im Rahmen einer Vergleichsstudie⁵⁹ validiert wurde.

Für den Wiederfindungsversuch wurden vom TZW Vergleichsproben mit Referenzpartikeln (PE, PS, PA und PMMA im Größenbereich 3 µm bis 100 µm) hergestellt. Jeweils drei Vergleichsproben wurden für die Analyse mittels µ-Raman (TZW) bzw. µ-FTIR (LfU) direkt auf Analysenfilter filtriert sowie drei Vergleichsproben zuvor der Aufbereitung (Kapitel 2.3.2) unterzogen. Das TZW erzielte für die Polymersorten PE, PA und PMMA eine sehr gute Wiederfindung (89 - 118%). Für PS ist eine Zerstörung der Partikeln durch das Aufbereitungsverfahren nicht auszuschließen. Am LfU fiel die Wiederfindung für alle vier Polymersorten deutlich geringer aus. Im Rahmen von umfangreichen, zusätzlichen Untersuchungen konnte der Partikelverlust auf einen an dieser Stelle ungeeigneten Filterhalter zurückgeführt werden. Dieser war ausschließlich für die µ-FTIR Proben nach der Dichtentrennung zum Einsatz gekommen. Ein Austausch dieses Bauteils erhöhte die Wiederfindung auf 84%. Der so optimierte Aufbereitungsprozess wurde für die Proben der Kapitel 2.4.5.1, 2.4.5.2 und 2.4.6.4 verwendet.

⁵⁸ M. Pittroff, Y. K. Müller, C. S. Witzig, M. Scheurer, F. R. Storck, N. Zumbülte (2021): Microplastic analysis in drinking water based on fractionated filtration sampling and Raman microspectroscopy, *Environmental Science and Pollution Research* 28(42), 59439-59451. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12467-y>

⁵⁹ R. Becker R, K. Altmann K, T. Sommerfeld, U. Braun (2020): Quantification of microplastics in a freshwater suspended organic matter using different thermoanalytical methods – outcome of an interlaboratory comparison, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 148, 104829. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104829>

2.2.3.2 Bodenproben (UniA)

Um die Qualität des durchgeführten MP-Extraktions- und Detektionsverfahrens zu beurteilen, wurde ein Wiederfindungsversuch durchgeführt. Dazu wurde jeweils 20 g Feinboden (kleiner 2 mm) von beiden Versuchsstandorten mit vier verschiedenen MP-Konzentrationen I-IV gemischt (Tabelle 1). Für jede Konzentration, MP-Größe und Bodenart, wurden 3-Replikate hergestellt. Die Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,2 mg MP_f·g⁻¹ Boden und 0,25 - 5 mg MP_c·g⁻¹ Boden wurden verwendet, um den Bereich der Startkonzentration im Feld mit 0,08 mg MP_f und 0,38 mg MP_c·g⁻¹ Boden abzudecken. Die mittlere Wiederfindungsrate für MP_c erreichte 85 ± 1,68 % (± Standardabweichung, n = 24) und 83 ± 5,43 % (n = 24) für MP_f⁶⁰.

Tabelle 1: Verwendete Mikroplastik (MP)-Konzentrationen (I-IV) (mg g⁻¹ Boden) zur Qualitätskontrolle der Mikroplastik-Extraktionsmethode. MP_f = feines MP, 53 - 100 µm; MP_c = grobes MP, 250 - 300 µm.

Mikroplastik-Konzentration (mg g ⁻¹ Boden)				
	I	II	III	IV
MP _f	0.01	0.02	0.08	0.20
MP _c	0.25	0.50	2.50	5.00

2.2.3.3 Kleinlysimeter (LfU)

Zur Überprüfung der Detektion von MP im Sickerwasser der Kleinlysimeter mittels Fluoreszenzmikroskopie (Kapitel 2.1.4.1) wurde ein Wiederfindungsversuch mit HDPE-Partikeln (250 - 300 µm; 52 ± 2 Partikel, n: 3) durchgeführt. Zur Simulation möglicher partikulärer Begleitstoffe in Sickerwasserproben wurde zudem Quarzsand (0,4 - 0,8 mm), Kaliumbromid, Natriumchlorid, sowie Calciumcarbonat zugefügt. Das Partikelgemisch wurde auf Edelstahlfilter (10 µm MW, Rolf Körner GmbH, Deutschland) verteilt und mit Nilrot-Lösung angefärbt. Die Untersuchung der Proben erfolgte wie in Kapitel 2.1.4.1 beschrieben. Für beide Wellenlängen wurden Partikel anhand ihrer Intensität automatisch detektiert.

Die manuelle Identifikation der Partikel, die mit beiden Anregungswellenlängen ein Signal liefern zeigte eine Wiederfindung von 88 ± 25 % (n: 3). Die Automatisierung dieses Abgleichs der detektierten Partikel beider Wellenlängen erreichte eine Wiederfindung von 81 ± 23 % (n: 3). Auf Grund der Vielzahl an Partikeln, die ein Fluoreszenzsignal zeigten und die dafür benötigte Zeit zur manuellen Kontrolle wurde der automatisierte Partikelabgleich gewählt.

⁶⁰ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

2.2.4 Vergleichsstudie im Rahmen von Plastik in der Umwelt (BfG, LfU, TZW)

Im Sommer/Herbst 2019 wurde im Rahmen des QST1 (Analytik und Referenzmaterialien) ein Vergleichsversuch für die in der Analytik involvierten Institute des „Plastik in der Umwelt“ Forschungsschwerpunkts durchgeführt. Hierfür wurden von Seiten der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) Proben hergestellt und an die teilnehmenden Institutionen versendet. Bei diesen handelte es sich um Kaliumbromid-Presslinge mit unbekannter PE- und Polyethylenterephthalat (PET)-Konzentration, die mittels der im Projekt verwendeten Analysetechniken nach einer entsprechenden Aufbereitung, quantifiziert wurden. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch die BAM mit aktiver Unterstützung durch das TZW. Zur Interpretation der Ergebnisse beteiligten sich die aus *MicBin* involvierten Institute (BfG, LfU, TZW) aktiv an Diskussionsrunden und der Erstellung eines Ergebnis-Papiers⁶¹. Der Vergleichsversuch zeigte auf, dass ein Vergleich von Ergebnissen basierend auf Pyrolyse-Analysemethoden (TED-Pyr-GCMS; Pyr-GCMS) nicht mit denen von spektroskopischen Methoden (μ -FTIR, μ -Raman) eins zu eins möglich ist, so können z. B. Partikelkonzentrationen nicht in Massenkonzentrationen umgerechnet werden. Zudem zeigte sich, dass weitere Fortschritte in der Standardisierung und Normung von Mikroplastik-Analysemethoden notwendig sind.

2.3 Probenahme und Aufbereitung (BfG, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

2.3.1 Probenahme mittels mehrstufiger, fraktionierender Filtrationskaskade im Gewässer und Abwasser (BfG, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Mikroplastik-Partikel sind im Gegensatz zu anthropogenen organischen Spurenstoffen inhomogen in der Wasserphase verteilt. Zudem sind die Mikroplastik-Partikelkonzentrationen gering, sodass eine repräsentative Probenahme ein entsprechend großes Probenvolumen (mehrere hundert Liter) voraussetzt. Die Probenahme der Deponiesickerwässer, die Gewässer-Beprobung während der Probenahmekampagnen 2018 und 2019 sowie die Probenahmen in den Kläranlagen-Abflüssen erfolgte unter anderem aus diesem Grund mittels einer mehrstufigen, fraktionierenden Filtrationskaskade. Diese Methode wurde zuvor im Rahmen des BMBF Forschungsprojekts „Mikroplastik in Wasserkreislauf – Probenahme, Probenaufbereitung, Analytik, Vorkommen und Bewertung“ (Förderkennzeichen 02WRS1378)⁶² am TZW entwickelt, validiert und im Rahmen von *MicBin* erfolgreich eingesetzt.

⁶¹ K. Altmann, U. Braun, D. Fischer, F. Fischer, N. Ivleva, H. Sturm, C. Witzig, N. Zumbülte (2021): *QST1: Vergleichsversuch*, Ergebnisse. Hg. v. PlastikNet. <https://bmbf-plastik.de/de/publikation/qst1-vergleichsversuch> (zuletzt geprüft am 20.10.2021)

⁶² M. Jekel, P. Anger, C. G. Bannick, A.-K. Barthel, U. Braun, T. Braunbeck, S. Dittmar, P. Eisentraut, M. Elsner, R. Gnirß, T. Grummt, L. Hanslik, S. Huppertsberg, N. P. Ivleva, P. Klöckner, T. P. Knepper, H.-R. Köhler, S. Kraus, J. Kuckelkorn, E. May, Y. K. Müller, R. Nießner, N. Obermaier, J. Oehlmann, M. Pittroff, T. Reemtsma, H. Schmiege, T. Schmitt, C. Schür, F. R. Storck, C. Strobel, R. Triebkorn, M. Wagner, S. Wagner, C. S. Witzig, N. Zumbülte, A. S. Ruhl (2020): *Mikroplastik im Wasserkreislauf – Probennahme, Probenaufbereitung, Analytik, Vorkommen und Bewertung*, Universitätsverlag der TU Berlin, ISBN 978-3-7983-3162-4

2.3.1.1 Aufbau und Funktionsweise der mehrstufigen, fraktionierenden Filtrationskaskade (TZW)

Bei der Probenahme mittels Filtration werden alle Partikel mit einem größeren Durchmesser als die verwendete Filtersieb-Maschenweite auf dem Filtersieb zurückgehalten. Nach einer gewissen Betriebsdauer bildet sich ein Filterkuchen aus und auch kleinere Partikel, als die Filtersieb-Maschenweite werden zurückgehalten. In der mehrstufigen, fraktionierenden Filtrationskaskade nach Pittroff et al. (2021)⁶³ sind mehrere immer engmaschiger werdende Filtersiebe in Reihe geschaltet (Abbildung 10). Durch Verwendung dieser Apparatur wird die Ausbildung des Filterkuchens sowie die komplette Zusetzung der einzelnen Filtersiebe verzögert. Dies ermöglicht die Beprobung eines größeren Probevolumens. Zudem erfolgt eine Fraktionierung der in der Wasserphase befindlichen Partikel entsprechend der Filtersieb-Maschenweite bzw. Partikeldurchmesser. Durch Nachschaltung einer baugleichen Filtrationskaskade wird der Prozessblindwert an ausgewählten Probenahmestellen zur Qualitätssicherung erhoben (Kapitel 2.2.1.1).

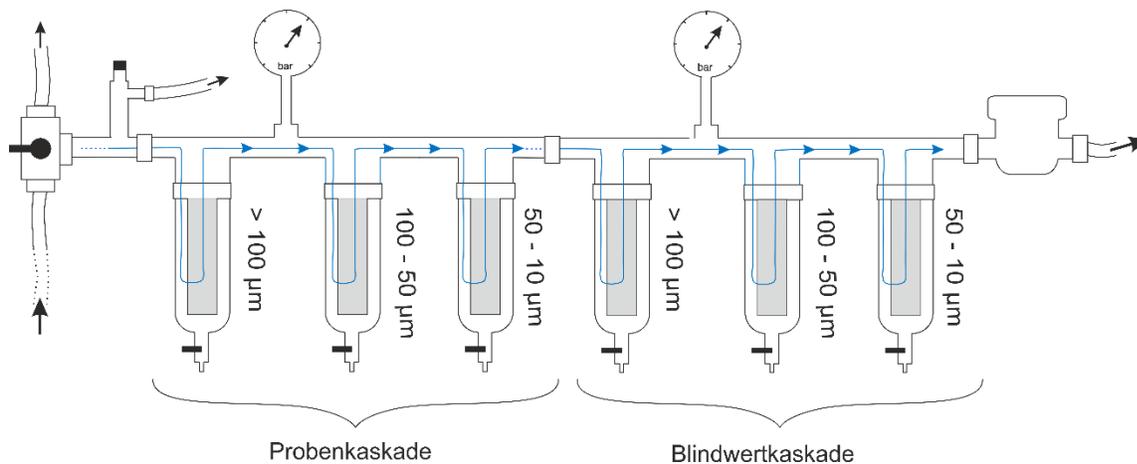


Abbildung 10: In Reihe geschaltete fraktionierende Filtrationskaskade – Probenkaskade mit nachgeschalteter Blindwertkaskade (TZW)

Die Filtrationskaskade besteht aus drei Filterkerzen (Abbildung 11), welche in entsprechenden Filterkerzengehäusen aus Messing (MiniPlus-FF06-3/4AAM, Honeywell, Mosbach, Deutschland) verbaut sind. Die Filterkerzen bestehen aus je einem Polyoxymethylen (POM)-Stützkörper und einem abnehmbaren Edelstahlfiltersieb (Rolf Körner GmbH, Deutschland). Die Filtersiebe sind mit absteigenden Maschenweiten von 250 µm bzw. 100 µm, 50 µm und 10 µm in der Filtrationskaskade verbaut. Die 10 µm Filtersiebe sind auf einer Edelstahl Stützschiicht aus 250 µm Maschengewebe angebracht und aus Köpertressengewebe gefertigt. Zudem werden die 10 µm Filtersiebe speziell konisch gefertigt und an der Kopfnah verschweißt, um so die leicht konische Form der POM-Stützkörper zu berücksichtigen und eine optimale Dichtigkeit der Filtrationskaskade zu gewährleisten.

⁶³ M. Pittroff, Y. K. Müller, C. S. Witzig, M. Scheurer, F. R. Storck, N. Zumbülte (2021): Microplastic analysis in drinking water based on fractionated filtration sampling and Raman microspectroscopy, *Environmental Science and Pollution Research* 28(42), 59439-59451. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12467-y>

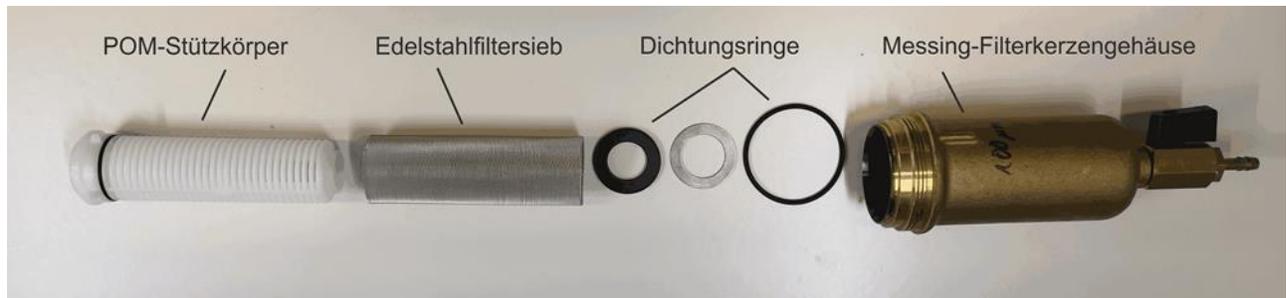


Abbildung 11: Aufbau einer Filterkerze (TZW)

Die Überprüfung des Drucks innerhalb der Filtrationskaskade während der Probenahme, erfolgt über ein eingebautes Manometer. Die Enden der Filtrationskaskade sind mit Geka-SH-Kupplungen versehen und ermöglichen den schnellen, kontaminationsarmen Ein- und Ausbau der Filtrationskaskade im Feld. Vor der Filtrationskaskade ist ein Dreiwegehahn sowie ein Überdruckventil eingebaut. Letzteres gewährleistet, dass der Druck innerhalb der Filtrationskaskade 3 bar nicht übersteigt. Der Filtrationskaskade nachgeschaltet ist eine Flügelrad Wasseruhr (Q3 = 4, Qn 2.5; ZENNER, Deutschland) zur Ermittlung des Probenahmevolumens sowie ein Rückschlagventil (1" Innengewinde; Mr. Gardener). Abgehend vom Dreiwegehahn, dem Überdruckventil und nach der Wasseruhr befindet sich jeweils ein PVC-Abflussschlauch.



Abbildung 12: Mikroplastikpartikel-Probenahme mittels fraktionierender Filtrationskaskade von einer Brücke aus (TZW)

Die Filtrationskaskade wird während der Probenahme, z. B. mit Hilfe von Fahrradständern, stabilisiert und aufrecht gelagert (Abbildung 12), sodass ein möglichst gleichmäßiger Fluss durch die Filtrationskaskade gewährleistet wird und die Messung des filtrierte Wasservolumens korrekt erfolgt.

2.3.1.2 Vorbereitung der Filtrationskaskaden (BfG, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Die Filterkaskaden wurden vor jeder Probenahme vollständig auseinander gebaut und alle Bestandteile von innen und außen mit einer Schweinehaarbürste, Leitungswasser und anschließend VE Wasser gereinigt. Die Dichtungen und Stützkörper sowie ein Set neuer Filtersiebe wurden auf Bechergläser aufgeteilt und dreifach für 5 Minuten bei 30 °C mit Reinstwasser im Ultraschallbad extrahiert. Zwischen den Extraktionsschritten wurde das Reinstwasser jeweils gewechselt. Alle Bauteile wurden abschließend unter der Laminar-Flow-Box mit Reinstwasser ab gespült und die Kaskade wieder montiert.

2.3.1.3 Durchführung der Probenahme im Gewässer, Kläranlagenablauf und Deponiesickerwasser (BfG, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Die Probenahmen im Gewässer wurden von Brücken aus durchgeführt, um die jeweils gewünschten Positionen im Gewässerquerschnitt (z. B. mittig, in Fließrichtung rechtsseitig bzw. linksseitig) zu erreichen. Für die Probenahmen im Kläranlagenablauf und im Deponiesickerwasser wurde die Filtrationskaskade direkt neben dem zu beprobenden Schacht oder Kanal aufgestellt. Eine Flügelrad Tauchpumpe (MP1, Eijkelkamp Soil & Water, Niederlande) wurde an einen PVC-Schlauch angeschlossen und mittels Hanfseil ins Gewässer, den Kläranlagenablauf oder das Sickerwasser herabgelassen. Durch Fixierung des Hanfseils (z. B. am Brückengeländer) wurde die gewünschte Eintauchtiefe der Pumpe erzielt. Der PVC-Schlauch der Tauchpumpe wurde am Einlass der Filtrationskaskade über eine GeKa-Kupplung angeschlossen. Die Anbringung der Filtrationskaskade samt Dreiwegehahn, Überdruckventil, Manometer, Wasseruhr und Rückschlagventil (Abbildung 10) auf Arbeitshöhe erfolgte mittels Fahrradständern. Am Auslass der Filtrationskaskade wurde über eine GeKa-Kupplung ein weiterer PVC-Schlauch angeschlossen, um das beprobte Wasser einige Meter entfernt von der Tauchpumpe wieder in das Gewässer zu leiten.

Vor Beginn jeder Probenahme wurden die PVC-Schläuche sowie der Dreiwegehahn mindestens 10 Minuten lang mit dem zu beprobenden Wasser gespült. Während der Probenahme wurde durch Regulierung der Pumpgeschwindigkeit über einen Frequenzwandler sowie durch das Überdruckventil verhindert, dass 3 bar Druck überschritten werden. Bei Erreichen des gewünschten Fördervolumens oder einem Durchfluss von kleiner 0,4 l/min, festgestellt durch die regelmäßige Kontrolle der Wasseruhr, wurde die Probenahme beendet.

2.3.2 Aufbereitung der Gewässer, Abwasser und Deponiesickerwasser Proben (BfG, LfU, THK, TZW)

2.3.2.1 Extraktion der Filtrationskaskaden (TZW)

Die Filtrationskaskaden wurden nach der Probenahme bei bis zu 10 °C gelagert. Vor der weiteren Bearbeitung wurden diese mit VE-Wasser abgespült und mit Kimtech-Tüchern abgetrocknet. In einer Laminar-Flow-Box wurde anschließend jede Filter-Fraktion separat nach dem folgenden Schema bearbeitet:

Das in dem Messing-Filterkerzengehäuse vorhandene Restwasser wird über einen Auslasshahn in ein Weckglas geleitet. Das Filterkerzengehäuse wird abgeschraubt und sein Innenleben (Edelstahlfiltersieb, POM-Stützkörper, Dichtungen) entnommen. Der Stützkörper, die Dichtungen sowie das Filterkerzengehäuse werden mit Reinstwasser in das Weckglas abgespült. Das Filtersieb wird in das Weckglas gestellt und bei 7 °C bis zur weiteren Bearbeitung im Kühlraum gelagert. Im nächsten Schritt wird das Weckglas mit Reinstwasser aufgefüllt, sodass das Filtersieb bedeckt ist, und für 5 Minuten bei 30 °C ins Ultraschallbad gestellt. Das Extrakt wird in eine saubere, gewogene Braunglasflasche überführt. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt, wobei nach jeder Behandlung im Ultraschallbad das Extrakt in die Braunglasflasche überführt wird und das Weckglas mit neuem Reinstwasser gefüllt wird. Auf diese Weise werden pro Filtrationskaskade drei Extrakte mit unterschiedlicher Partikelgröße (abhängig von der Maschenweite der verwendeten Edelstahlfiltersiebe, Abbildung 10) gewonnen.

2.3.2.2 Probenvorbereitung pyr-GC/MS (BfG, TZW)

Von jedem Extrakt werden ca. 70 Gew.-% für die Analyse mittels pyr-GC/MS aufbereitet. Dazu wird das Extrakt aufgeschüttelt und die entsprechende Teilprobe über einen Glasfaserfilter filtriert.

Für die Extrakte der Kampagne 2018 wurden die Glasfaserfilter vor der Filtration mit Reinstwasser abgespült und nach der Filtration bei max. 50 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet, ehe das trockene Gesamtgewicht bestimmt wurde. Das Leergewicht wurde nachträglich durch die Wägung von 30 unbehandelten Glasfaserfiltern abgeschätzt.

Für die Proben der Kampagne 2019 wurden die Glasfaserfilter vor der Filtration der Extrakte konditioniert: Die Glasfaserfilter wurden mit 100 ml Reinstwasser gespült, 12 Stunden bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend das trockene Leergewicht bestimmt. Nach Filtration der Extrakte wurden die Glasfaserfilter erneut für 12 Stunden bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und erneut gewogen, um das trockene Gesamtgewicht zu bestimmen.

Um bei der Analyse mittels pyr-GC/MS Interferenzen durch die in den Proben vorhandene organische Begleitmatrix zu reduzieren bzw. zu minimieren, wurden die Proben zudem thermisch aufbereitet oder einer chemischen Extraktion unterzogen.

Thermische Probenaufbereitung (BfG)

Bei der thermischen Probenaufbereitung werden die Proben unter reproduzierbaren Bedingungen thermisch behandelt. Dabei sollte die Temperatur so gewählt werden, dass störende Begleitmatrix wie z. B. Cellulose, Lignin, Huminsäuren o. ä., degradiert werden, eine Degradation aber noch nicht bei den synthetischen Polymeren stattfindet. Für die synthetischen Polymere PE, PP und PS liegen die Zersetzungstemperaturen bei 450 °C, 420 °C bzw. 390 °C, während beispielsweise Cellulose bereits ab 320 °C degradiert. Basierend auf diesen Temperaturen wurde eine thermische Probenaufbereitung (Ofentemperatur ca. 400 °C unter Stickstoffatmosphäre) auf die Schwebstoffproben der Probenahmekampagne 2018 (Kapitel 2.4.5.1, 2.4.6.4) angewendet. Eine Auswertung der Messdaten zeigte jedoch, dass die matrixbasierten Interferenzen durch eine rein thermische Vorbehandlung nicht vollständig eliminiert werden konnten. Ursächlich sind hierfür vermutlich standortspezifische Matrixeffekte durch eine unterschiedliche Zusammensetzung der anorganischen und organischen Bestandteile. Des Weiteren zeigte sich ein sehr starker Einfluss der anorganischen Matrix auf das Zersetzungsverhalten, welche eine Kalibrierung in Matrix unabdingbar machte. Aufgrund des ubiquitären Vorkommens von MP in Umweltproben und der damit verbundenen Schwierigkeit, plastikfreie natürliche Matrices zu bekommen, konnte die Methodenentwicklung und die externe Kalibrierung lediglich in artifiziellen, also Umweltproben angepassten Matrices (z. B. Seesand mit synthetischen Huminstoffen), durchgeführt werden. Diese konnten jedoch die Komplexität der Umweltmatrices nur teilweise abbilden.

Um trotz der matrixbedingten Interferenzen eine verlässliche Aussage bezüglich der MP-Gehalte treffen zu können, wurde eine Standardaddition durchgeführt. Hierfür wurden die Schwebstoffproben entsprechend der vorläufigen MP-Gehalte in zwei Kategorien eingeteilt und anschließend jeweils mit Polymerstandardgemischen (feingemahlene Glasfaserfilter mit Polymerzusätzen) mit drei unterschiedlichen Gehalten vermengt:

1. 0,2 mg/g jeweils für PE, PP, PS
2. 0,35 mg PE/g, 0,025 mg PP/g und 0,013 mg PS/g
3. 0,70 mg PE/g bzw. 1,25 mg PE/g, 0,35 mg PP/g und 0,025 mg PS/g.

Durch die Beimengung bekannter Analytgehalte und die Rückrechnung der Differenz der entsprechenden Signale konnte für einen Teil der Proben belastbare Daten gewonnen werden. Allerdings lagen für etwa die Hälfte der Proben die Gehalte unterhalb der jeweiligen Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenzen.

Chemische Extraktion (BfG)

Da das Standardadditionsverfahren sehr arbeits- und zeitaufwändig ist, wurde eine alternative Aufbereitungsmethode entwickelt, die eine automatisierte Entfernung der organischen sowie anorganischen Matrix ermöglicht⁶⁴. Diese Methode wurde für die 2018 gewonnenen Auensedimente (Kapitel 2.4.6.4) und Klärschlämme (Kapitel 2.4.4.1), 2019 gewonnene Schwebstoffproben (Kapitel 2.4.5.1, 2.4.6.4) sowie die Depo-niesickerwässer (Kapitel 2.4.5.2) verwendet.

⁶⁴ G. Dierkes, T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi, T. Ternes (2019): Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 411, 6959-6968. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02066-9>

Es handelt sich hierbei um ein beschleunigtes, chemisches Lösemittelextraktionsverfahren, das unter hohen Druck- und Temperaturbedingungen in einem ersten Schritt (100 °C und 105 bar) mittels Methanol organische Substanzen abtrennt. Die zu bestimmenden synthetischen Polymere werden in einem zweiten Schritt (185 °C und 115 bar) mittels Tetrahydrofuran (THF) aus der verbliebenen Matrix herausgelöst. Die gelösten synthetischen Polymere werden gemeinsam mit dem Lösemittel von der Feststoffphase getrennt und durch Abdampfen des Extraktionsmittels auf Kieselgel aufgefangen. Die Proben liegen somit nach der Extraktion immer in der definierten Matrix „Kieselgel“ vor. Dies ermöglicht eine störungsfreie externe Kalibrierung mit Polymerstandards in Kieselgel. Neben der deutlichen Reduzierung von matrixbasierten Interferenzen können durch eine höhere Einwaage der Umweltprobe (z. B. 1 g) im Verhältnis zu Kieselgel (200 mg) die synthetische Polymere (PE, PP und PS) angereichert werden.

Zur Validierung der Extraktionsmethode wurden relevante organische Substanzen (z. B. Huminstoffe, Lignin, Cellulose etc.) bezüglich potentieller Interferenzen untersucht. Bei einer Konzentration von 30 mg/g Huminstoffen oder Pflanzenblättern führten diese beispielsweise zu einem Signal, das ca. 0,06 mg/g bzw. bis zu 0,20 mg/g PE entsprechen würde. Ursache hierfür ist die Auswertung von PE über das Pyrolyseprodukt Pentadecen, das neben der Pyrolyse von PE ebenfalls durch die Pyrolyse von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen wie z. B. Fettsäuren entstehen kann. Eine Auswertung über das Pyrolyseprodukt Pentadecadien wäre selektiver, da dieses polymerspezifischer ist. Allerdings weist dies auch eine deutlich höhere Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze auf (0,16 mg/g im Vergleich zu 0,007 mg/g) als Pentadecen. Selbiges ist der Fall für weitere länger-kettigere Alkene bzw. Alkadiene als Pyrolyseprodukte von PE. Insgesamt betrachtet führte die Extraktion zu einer starken Reduktion der Matrixinterferenzen. Nur bei sehr hohen Organikanteilen (größer 10%) in den Proben ist mit signifikanten Überbefunden zu rechnen.

Diese Extraktionsmethode zeigt zusätzlich einen klaren Vorteil bezüglich der Reproduzierbarkeit im Vergleich zu einem thermischen Aufbereitungsschritt. Aufgrund des geringen Fassungsvermögens der speziellen Probengefäße (Pyrolysecups) kann bei der Verwendung der thermischen Aufbereitung nur eine vergleichsweise geringe Probenmenge von ca. 20 mg verwendet werden. Hierbei lagen die relative Standardabweichung einer Dreifachbestimmung von PE je nach Korngröße des MP bzw. der Konzentration bei 30 bzw. 49% (1 mg/g, 10 - 50 µm bzw. 200 - 400 µm) und 18 bzw. 50% (10 mg/g, 10 - 50 µm bzw. 200 - 400 µm). Durch das deutlich höhere Fassungsvermögen der Extraktionszellen (10 mL) konnten mittels chemischer Extraktion hingegen mehr als 1 g der Proben eingewogen und dadurch auch geringere Abweichungen von 21 bzw. 3% (1 bzw. 10 mg/g, 200 - 400 µm) erreicht werden. Auch bei einer Einwaage von 200 mg lag die relative Standardabweichung mit 8 bzw. 25% (1 mg/g, 10 - 50 µm bzw. 200 - 400 µm) und 3 bzw. 27% (10 mg/g, 10 - 50 µm bzw. 200 - 400 µm) deutlich niedriger als bei der thermischen Aufbereitung.

Die Wiederfindung der Methodik wurde anhand von zwei Konzentrationsniveaus (0,05 und 0,75 mg/g) bestimmt und lag für die Polymere PP bei $95 \pm 9\%$ bzw. $85 \pm 15\%$ und für PS bei $77 \pm 19\%$ und $118 \pm 17\%$. Für PE lieferte die Auswertung mittels Pentadecen eine Wiederfindung von $114 \pm 35\%$ bzw. $131 \pm 15\%$. Die ermittelten Nachweisgrenzen lagen bei 0,007 mg/g für PE und PP bzw. 0,008 mg/g für PS. Die Methode eignet sich folglich für den sensitiven Nachweis dieser Polymere in Umweltproben.

Durch die neuentwickelte Extraktionsmethode konnten die Matrixinterferenzen minimiert und die Proben-
 vorbereitung automatisiert werden. Dies ermöglichte eine verlässliche Quantifizierung von PE, PP und PS in
 einer großen Anzahl von Umweltproben.

2.3.2.3 Probenvorbereitung Mikrospektroskopie (LfU, TZW)

Die verbleibenden 30 Gew.-% jedes Extrakts wurden für die Analyse mittels Mikrospektroskopie aufbereitet.
 Zur Entfernung natürlicher organischer Partikel wurden ein zweistufiges Verfahren angewendet. Dabei
 wurde das Extrakt zunächst auf einer Edelstahlfilterronde (\varnothing 47 cm, 10 μ m Maschenweite, Rolf Körner
 GmbH, Deutschland) angereichert, mittels Ultraschallbad von der Edelstahlfilterronde in wenigen Millilitern
 Reinstwasser extrahiert und über Nacht mit Ozonstark-wasser (ca. 12 mg/l) behandelt. Anschließend wurde
 die Probe erneut auf der Edelstahlfilterronde angereichert, mittels Ultraschallbad in wenige Milliliter Reinst-
 wasser extrahiert und durch Zugabe von H_2O_2 (50 Gew.-%, 21,3 M H_2O_2), 0,1 M FeSO_4 -Lösung und 0,1 M Nat-
 ronlauge für vier Stunden mit Fenton's Reagenz behandelt. Die Temperatur wurde mittels Wasser- bzw. Eis-
 bad auf 20 °C bis 30 °C gehalten. Für die Entfernung der anorganischen Partikel wurde die Probe erneut auf
 der Edelstahlfilterronde angereichert und in einer Natriumpolywolframat-Dichtelösung ($\rho=2.25 \text{ g/cm}^3$) extra-
 hiert. Das Aufschwimmen der weniger dichten Partikel (MP) und das Absinken der dichteren Partikel (anor-
 ganische Partikel) wurde durch Einsatz einer Zentrifuge beschleunigt.

Probenvorbereitung μ -Raman (TZW)

Extrakte der Partikelgrößenfraktion 10 μ m bis 50 μ m wurden für die Analyse mittels μ -Raman vorbereitet.
 Dazu wurde nach der Dichtentrennung die Phase der weniger dichten Partikel abgesaugt und direkt über den
 μ -Raman Analysenfilter, eine PTFE-Filtermembran, filtriert.

Probenvorbereitung μ -FTIR (LfU)

Extrakte der Partikelgrößenfraktionen größer 50 μ m wurden für die Analyse mittels μ -FTIR vorbereitet. Dazu
 wurde nach der Dichtentrennung die Phase der weniger dichten Partikel abgesaugt und erneut über die Edel-
 stahlfilterronde filtriert. Mittels Ultraschallbad wurde die aufbereitete Probe in etwa 20 mL Reinstwasser an-
 gereichert und auf eine Aluminiumoxidmembran (Anodisc™, 25 mm, 0,2 μ m, mit PP-Stützring, Whatman,
 UK) filtriert. Dieses Prozedere wurde insgesamt 3-mal pro Probe durchgeführt. Anschließend wurde der Edel-
 stahlfilter mit Hilfe einer Airbrush-Pistole (BD-138 K, Fengda, CN) mit rund 13 mL Reinstwasser behandelt.
 Dieses Spülwasser wurde ebenfalls der Probe auf der Aluminiumoxidmembran zugeführt. Das Probengefäß
 und die Filtrationsapparatur wurde abschließend mit 70-%iger iso-Propanol-Lösung (filtriert über 0,2 μ m)
 nachgespült, um eventuell anhaftende Partikel von der Gefäßwand auf den Probenfilter zu überführen. Die
 Probenfilter wurden in Glaspetrischalen bis zur Messung für mindestens 24 h in einem Exsikkator gelagert.
 Dieses Prozedere wurde mit den generierten Modellproben (Kapitel 2.2.3) überprüft und zeigte bei zwei Rep-
 likaten eine Wiederfindung von 97 bzw. 114 %.

2.3.3 Fraktionierung und Dichtentrennung von Bodenproben, Sedimentproben und Netztaschen für mikroskopische Untersuchung (UniA)

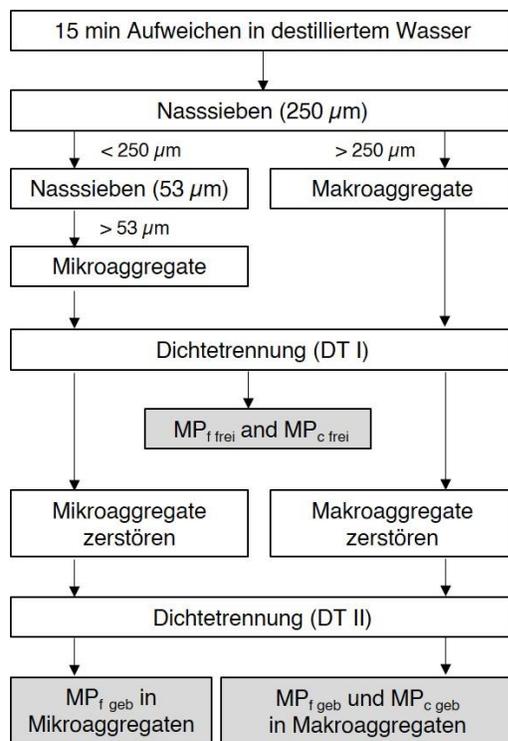


Abbildung 13: Schema der Laborextraktion von High Density Polyethylen (HDPE) Mikroplastik (MP) aus den Bodenproben unter Berücksichtigung der Mikro- und Makroaggregate (MP_{frei} ist MP, das nicht an Bodenpartikel und Aggregate gebunden ist; MP_{geb} ist MP gebunden an Bodenpartikel oder Aggregate). MP_f ist feines MP, 53 – 100 µm; MP_c ist grobes (coarse) MP, 250 – 300 µm. Graue Kästchen stellen Filter dar, die mit dem Digitalmikroskop analysiert wurden. (UniA)

Um zu untersuchen, ob der MP-Transport durch Bodenaggregation beeinflusst wird, wurden die Sedimentproben in Mikro- (53 - 100 µm) und Makro-Aggregate (250 - 300 µm) aufgeteilt (Abbildung 13). Das angewandte Fraktionierungsschema folgte dem Schema von Six et al. (1999)⁶⁵, wo die beiden Aggregat-Klassen der getrockneten Bodenproben durch Nasssiebung einer Siebreihe aus zwei Sieben (250 und 53µm) getrennt wurden⁶⁶. Dazu wurden die Sedimentproben auf das 250 µm Sieb gegeben und für 15 min in destilliertem Wasser eingeweicht. Anschließend wurden die Proben in destilliertem Wasser gesiebt, indem das 250 µm Sieb über einen Zeitraum von 2 min 50-mal ca. 3 cm vertikal in einer flachen Pfanne sanft auf und ab bewegt wurde. Das verbleibende Material auf dem 250 µm Sieb wurde der ersten Dichtentrennung (DT I) zugegeben. Sediment, das das 250 µm Sieb passierte, wurde auf ein 53 µm Sieb überführt und der Vorgang wurde wiederholt. Verbleibendes Sediment auf dem 53 µm Sieb wurde ebenfalls einer ersten DT I zugeführt (Abbildung 13). Während der DT I wurden die MP-Partikel, die nicht an Bodenpartikel oder Aggregate gebunden waren von der Bodenmatrix getrennt (im Weiteren als freies MP (MP_{frei}) bezeichnet). MP_{frei} schwamm zusammen mit organischem Material auf, während die mineralischen Bodenpartikel und an Bodenpartikel oder Aggregate gebundenes MP (MP_{geb}) Boden absank.

Die Dichtentrennung erfolgte mit dem Sediment-Mikroplastik-Isolator (SMI) nach Coppock et al. (2017)⁶⁷. Der SMI besteht aus einem 30 cm langen PVC-Rohr mit einem Durchmesser

von 5 cm (Volumen = 0,5 L), das mit Heißluft auf eine PVC-Platte geschweißt wurde. In der Mitte des Rohres wurde ein Kugelhahn zur Trennung von aufschwimmenden und sinkenden Partikeln eingebaut. Der SMI wurde mit destilliertem Wasser (Dichte bei 20 °C: 0,998 g·cm⁻³) als Trennflüssigkeit und der zu trennenden

⁶⁵ J. Six, E. Elliott, K. Paustian (1999): Aggregate and soil organic matter dynamics under conventional and no-tillage systems, *Soil Science Society of America Journal* 63(5), 1350–1358.

⁶⁶ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

⁶⁷ R. L. Coppock RL, M. Cole, P. K. Lindeque, A. M. Queirós, T. S. Galloway (2017): A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine Sediments, *Environmental Pollution* 230, 829-837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.017>

Boden-/Sedimentfraktion gefüllt. Nach 12 h wurde der Kugelhahn geschlossen und aufgeschwommenes organisches Material und MP_{frei} Partikel wurden über ein $350 \mu\text{m}$ und $53 \mu\text{m}$ Sieb gegossen. Die obere Kammer des SMI wurde ausgiebig mit destilliertem Wasser gespült, um an dem SMI haftende MP_{frei} Partikel zu lösen. Das $350 \mu\text{m}$ Sieb diente dazu, größere organische Partikel zu entfernen, während das zweite Sieb ($53 \mu\text{m}$) alle MP_{frei} Partikel auffing. Vom $53 \mu\text{m}$ -Sieb wurde alles MP_{frei} und das übrige organische Material auf schwarze Papierfilter mit einem Durchmesser von 8 cm gegossen (Abbildung 9 a, c). Die Filtergröße wurde dem maximalen Scanbereich ($10 \times 10 \text{ cm}$) des verwendeten Digitalmikroskops (Keyence VHX 6000, Japan) angepasst. Schwarze Filter wurden verwendet, um den Farbkontrast zwischen Filter und weißen Referenz-MP-Partikeln zu erhöhen. MP und organische Partikel wurden mit Haarspray auf dem noch nassen Filter fixiert und anschließend wurden die Filter bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und in einer flachen Aludose aufbewahrt, bis sie mit dem Digitalmikroskop analysiert wurden.

Zur Zerstörung der Makro- und Mikroaggregate und zur Abtrennung von MP_{geb} aus Bodenaggregaten wurde der unteren Kammer des SMI ein kunststofffreier Magnetrührer zugegeben und der komplette SMI wurde abwechselnd auf einer Magnetrührplatte und in einem Ultraschallbad ($130/300 \text{ W}$, 40 kHz) gestellt (5 min Magnetrührer, 5 min Ultraschallbad, 5 min Magnetrührer, 5 min Ultraschallbad, kurze Rührimpulse, um das abgesetzte Sediment wieder aufzurühren). Nach dem Dispergiervorgang wurde die obere Kammer des SMI für die zweite Dichtentrennung DT II wieder mit destilliertem Wasser aufgefüllt (Abbildung 13). Dadurch wurden die MP_{geb} Partikel freigesetzt, die zuvor an Bodenpartikel gebunden oder in Mikro- und Makroaggregaten eingeschlossen waren (Abbildung 13). Wie nach DT I, wurde aufschwimmendes MP und organisches Material nach DT II mit $350 \mu\text{m}$ und $53 \mu\text{m}$ gesiebt, auf schwarze Filter übertragen, mit Haarspray fixiert und bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Das zurückgebliebene Bodenmaterial im unteren Teil des SMI wurden bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und gewogen. Nach bei jeder Dichtentrennung wurde der SMI in seine Einzelteile zerlegt und zuerst in einer Laborspülmaschine gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült.

Bei den Bodenproben zur Parzellen-Vorbelastung und dem vertikalen Transport in den Stahlzylindern wurde keine Aggregatfraktionierung durchgeführt. Die getrockneten Bodenproben (50 g) wurden 2 mm nass gesiebt, um den Skelettboden zu entfernen. Die gesiebten Bodenproben wurden anschließend in 500 mL Laborgläsern mit ca. 400 mL destilliertem Wasser gemischt. MP potentiell an Bodenaggregaten gebunden, mineralische Stoffe wurden in einem Magnetrührer und Ultraschallbad wie das Sediment behandelt Proben wie oben beschrieben. Nach diesem Vorgang wurde eine einzelne Dichtentrennung (DT I) durchgeführt, das aufgeschwemmte Material durch $350 \mu\text{m}$ und ein $53 \mu\text{m}$ gesiebt und auf schwarze Papierfilter übertragen. Die Detektion der PE-Partikel erfolgte mit der in Kapitel 2.1.4.2 beschriebenen Methodik.

Die Netzaschen wurden mit destilliertem Wasser gereinigt und von Bodenbestandteilen und Wurzeln befreit. Danach wurden sie dreimal für 15 min im Ultraschallbad ($130/300 \text{ W}$, 400 kHz) behandelt, um kleine Schmutzpartikel vom MP zu entfernen. Anschließend wurden die MP-Proben mit einer Präzisionswaage (Excellence Plus XP6, Mettler Toledo, USA; $0,000 \text{ mg}$) auf Gewichtsverlust und optisch mit einem Digitalmikroskop (Keyence VHX-6000, Japan) mit einer 200-fachen Vergrößerung auf Veränderungen untersucht (Kapitel 2.1.4.2).

2.4 Quellen, Senken, Prozesse (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Mikroplastik kann auf vielen Pfaden seinen Weg in die aquatische Umwelt finden und sich dort verteilen. Um die Verbreitung in der Umwelt besser verstehen zu können, wurden in *MicBin* verschiedene Eintragungspfade betrachtet, die bis dato noch weniger im Fokus der Forschung standen, wie Niederschlag (Kapitel 2.4.1), Depositionen (Kapitel 2.4.5.2) oder die Erosion landwirtschaftlicher Flächen (Kapitel 2.4.4.2). Einmal in Gewässer oder Boden angelangt, unterliegen Kunststoffe den verschiedensten Prozessen wie Alterung (Kapitel 2.4.6.3) oder Verlagerung (Kapitel 2.4.4.3). Dass Gewässer nicht nur Quellen, sondern auch Senken für Kunststoffe darstellen können, wurde beispielsweise an Wasserkraftanlagen (Kapitel 2.4.3) oder Auensedimenten (Kapitel 2.4.6.4) untersucht.

2.4.1 Atmosphärische Deposition (LfU)



Abbildung 14: Standorte der Niederschlagsammlung in Bayern (LfU)

zudem Depositionsproben an einem hochalpinen, entlegenen Standort gewonnen werden.

Ein Eintragungspfad von Mikroplastik in die aquatische und terrestrische Umwelt, der noch vor wenigen Jahren unbeachtet blieb, aber zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist die atmosphärische Deposition. Aus diesem Grund wurden in *MicBin* Bulk-Depositionsproben (Niederschlag und Staubdeposition) auf Mikroplastik hin untersucht. In einem Nord-Süd-Transekt wurden an vier Standorten in Bayern über 5 Monate Bulk-Depositionsproben gesammelt (Abbildung 14). Der Standort bei Kulmbach in Nordbayern ist rural geprägt. Einen Kontrast dazu bildet der stadt-nahe Standort im Tiefland in Augsburg. Garmisch-Partenkirchen ist ebenfalls ein ruraler Standort, der sich zudem durch seine Lage in einem Alpental auszeichnet. Mit der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus auf 2650 m ü. NN konnten

Die Untersuchung der gewonnenen Depositionsproben erfolgte mit Hilfe der in Kapitel 2.1.4.1 beschriebenen Methode zur Detektion von Mikroplastik mittels Fluoreszenzmikroskopie. Die in den Proben gefundenen Partikelzahlen werden über die Fläche des Sammlers und den Beprobungszeitraum umgerechnet und als „Partikelzahlen pro m² und Tag“ dargestellt.

Für die Sammlung von Bulk-Depositionsproben sind verschiedene Sammler-Typen aus Untersuchungen zu luftgetragenen Schadstoffen bekannt. In einem Vergleichsversuch wurden zwei dieser Sammler für ihre Einsatzmöglichkeit zur Mikroplastik-Untersuchung getestet. Beide Sammler-Typen erfassen sowohl feuchte Deposition wie Regen, Schnee oder Nebel als auch trockene Deposition wie Staub. Zum einen wurden Bergerhoff-Sammler eingesetzt. Hierbei werden Kunststoffbecher offen in einer Höhe von ca. 1,5 m auf einem Gestänge positioniert, das an einem beliebigen Ort aufgestellt werden kann und so für einen definierten Zeitraum exponiert wird. Zur Kontaminationsvermeidung wurden diese Becher durch Glasgefäße (Fläche: 8,1·10⁻³ m², Volumen: 0,85 L) ersetzt. Durch die offene Bauweise sind die Sammlergefäße jeglicher Witterung ausgesetzt. Zum anderen wurden temperierte Bulk-Depositionssammler („e-Bulk“; NSA 181/KHE

T-N, Eigenbrodt GmbH & co KG) verwendet. Diese besitzen eine Glastrichteröffnung (Fläche: $45 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$) die über ein Teflon-Netz (Maschenweite: 1 mm) in eine temperierte Kammer führt in der das Probengefäß (üblicherweise Kunststoff-Kanister, z. B. 10 L) witterungsgeschützt auch über längere Zeit verweilen kann. Dieser Sammlertyp bedarf auf Grund der verbauten Temperaturregelung einer Stromversorgung. Auch bei diesem Sammler wurde das in der Regel eingesetzte Kunststoff-Sammelgefäß durch Glas ersetzt (Volumen: 10 L). Für den Vergleich dieser beiden Sammler-Typen wurden je zwei dieser Typen am Standort Augsburg parallel für 3 Monate zur Depositionssammlung eingesetzt (Abbildung 15).



Abbildung 15: e-Bulk-Sammler mit Sammelgefäß (links) und Versuchsaufbau für Parallelsammlung mit zwei e-Bulk- (gelb) und Bergerhoff-Sammlern (rot) (rechts). (LfU)

Dabei konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den jeweiligen Parallelbeprobungen desselben Sammlertyps festgestellt werden. Jedoch zeigte sich ein systematischer Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Sammlertypen: in den Proben, die mit Bergerhoff-Bechern (kleinerer Durchmesser) gesammelt wurden waren deutlich mehr Partikel zu finden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte das vermehrte Auftreten von Randeffekten an den Gefäßrändern auf Grund der geringeren Größe sowie ein Eintrag von Mikroplastik über Makropartikel, wie Blätter oder Insekten sein. Zudem ist die Hochrechnung der Partikelzahlen aufgrund der geringeren Sammelfläche mit einer höheren Unsicherheit belegt. Demnach ist beim Vergleich verschiedener Studien darauf zu achten, ob derselbe bzw. ein vergleichbarer Sammlertyp eingesetzt wurde. Auf Grund der teils exponierten Lage der hier beprobten Standorte mit mitunter extremen Witterungseinflüssen wurden für die monatliche Depositionssammlung die größeren e-Bulk-Sammler bevorzugt eingesetzt.

Von Oktober 2019 bis Februar 2020 wurde an den vier Standorten Bulk-Depositionsproben mit einem Volumen von 0,9 - 10 L über Zeiträume von jeweils 28 Tagen mit Hilfe von e-Bulk-Sammlern gesammelt. Dies entspricht von dem Flüssigkeitsvolumen einer monatlichen Niederschlagsmenge von 21 - 226 L/m². Die Trübung der Bulk-Depositionsproben variiert je nach Standort von 0,2 - 1,6 NTU, der pH liegt bei rund 6,3 und die Leitfähigkeit im Mittel bei 11,4 µS/cm.

Der Anteil an Fasern, die als synthetischen Ursprungs gewertet wurden und in die Zählung mit einfließen, lag bei den untersuchten Proben im Mittel bei 26%. Fragmente machten demnach rund 74% der potentiellen Mikroplastik-Partikel aus. Bei der Betrachtung der Partikelgrößen zeigt sich, dass mehr als 70% der gezählten Partikel weniger als 100 µm in ihrer maximalen Ausdehnung messen.

Die mittels Fluoreszenzmikroskopie ermittelten Mikroplastik-Gehalte für den Zeitraum Oktober 2019 - Februar 2020 liegen mit 46 - 132 Partikeln pro m² und Tag in vergleichbaren Größenbereichen, wie die für ähnliche Standorte in den letzten Jahren veröffentlichten Gehalte von Mikroplastik in atmosphärischer Deposition. Die geringsten Gehalte wurden in *MicBin* mit 74 ± 19 Partikeln pro m² und Tag (n = 5) an der Zugspitze gefunden. An den beiden ruralen Standorten wurden 99 ± 14 bzw. 109 ± 16 Partikel pro m² und Tag in Garmisch-Partenkirchen (n = 5) bzw. Kulmbach (n = 4) als potentielle Mikroplastik-Partikel identifiziert. Am urbanen Standort in Augsburg wurden 100 ± 20 potentielle Mikroplastik-Partikel pro m² und Tag in den Depositionsproben nachgewiesen (n = 5). Im Vergleich dazu wurden im Mittel bis zu 771 Partikel pro m² und Tag in Depositionsproben in London als urbanem Standort⁶⁸ und 395 Partikel pro m² und Tag an ruralen Standorten bei Hamburg⁶⁹ als Mikroplastik detektiert. An entlegenen Standorten wie den Pyrenäen oder diversen Standorten in den westlichen USA wurden im Mittel 365 und 132 Partikel pro m² und Tag in atmosphärischer Deposition nachgewiesen^{70, 71}. Hierbei ist jedoch zu betonen, dass sich die Studien durch die Verwendung verschiedener Sammlertypen, Probenaufbereitungen und Detektionsmethoden voneinander unterscheiden und daher nur bedingt vergleichbar sind.

Der Vergleich der Mikroplastik-Gehalte in den Depositionsproben mit meteorologischen Daten wie der Niederschlagsmenge lieferte für den Untersuchungszeitraum von 5 Monaten im Herbst und Winter 2019/2020 keine signifikante Korrelation. An einem Standort zeigte sich eine negative, jedoch nicht signifikante Korrelation was auf eine Auswaschung von Mikroplastik-Partikeln durch Niederschlag hindeuten kann. Auch der Vergleich mit Trübung, pH oder Leitfähigkeit der Proben zeigt nur in wenigen einzelnen Fällen eine Korrelation mit dem Mikroplastik-Gehalt, die sich nicht verallgemeinern lässt.

Der Transport von Schadstoffen oder Partikeln wie Sahara-Staub an entlegene Orte über den Luftpfad ist beispielsweise für Quecksilber oder bromierter Flammschutzmittel aus Untersuchungen an Forschungsstationen wie dem Schneefernerhaus oder dem Sonnblick-Observatorium in den Hohen Tauern bekannt^{72, 73}. Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen kann der luftgetragene Transport und die atmosphärische Deposition als Quelle von Mikroplastik in der Umwelt eingeordnet werden.

⁶⁸ S. L. Wright, J. Ulke, A. Font, K. L. A. Chan, F. J. Kelly (2020): Atmospheric microplastic deposition in an urban environment and an evaluation of transport, *Environment International* 136, 105411. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105411>

⁶⁹ M. Klein, E. K. Fischer (2019): Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany, *Science of The Total Environment* 685, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.405>

⁷⁰ S. Allen, D. Allen, V. R. Phoenix, G. Le Roux, P. Durántez Jiménez, A. Simonneau, S. Binet, D. Galop (2019): Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *Nature Geoscience* 12, 339-344. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>

⁷¹ J. Brahney, M. Hallerud, E. Heim, M. Hahnenberger, S. Sukumaran (2020): Plastic rain in protected areas of the United States, *Science* 368(6496), 1257–1260. <https://doi.org/10.1126/science.aaz5819>

⁷² H. Flentje, B. Briel, C. Beck, M. Collaud Coen, M. Fricke, J. Cyrys, J. Gu, M. Pitz, W. Thomas (2015): Identification and monitoring of Saharan dust: An inventory representative for south Germany since 1997, *Atmospheric Environment* 109, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.023>

⁷³ K. Freier, G. Ratz, W. Körner, P. Janz, P. Weiss, W. Moche, M. Denner (2020): *PureAlps 2016 - 2020. Monitoring von persistenten organischen Schadstoffen und Quecksilber im Alpenraum (Immission, Deposition, Biota)*, Abschlussbericht, Wien, Diverse Publikationen, Band 156. ISBN: 978-3-99004-567-1

2.4.2 Littering (BKV, LfU)

Der Begriff „Littering“ beschreibt die unsachgemäße Entsorgung von Abfällen und ist im Kontext mit „Plastik in der Umwelt“ mittlerweile in aller Munde. Werden Produkte aus Kunststoff beispielsweise am Flussufer, am Wegesrand oder aus dem Autofenster „entsorgt“, so werden diese dort meist erst mal ihrem Schicksal überlassen. Durch Prozesse wie z. B. der UV-Oxidation (Kapitel 2.4.6.3) entstehen über die Zeit so aus makroskopischen Abfällen nicht unerhebliche Mengen an Mikroplastik-Partikeln.

Zunächst ließen Untersuchungen zu Müllfunden an Stränden generell oder der weite Transport von Kunststoffen an entlegene Strände wie die Osterinseln für ein Aufhorchen⁷⁴. Makroplastik-Funde bei Citizen-Science Sammlungen in der Arktis sind ein weiteres Zeichen für den weitreichenden Transport von Kunststoffen an entlegene Stellen⁷⁵. Aber nicht nur Abfälle, die auf offener See und an Stränden unsachgemäß entsorgt werden, finden ihren Weg in die Meere. Auch Makroplastik, das entlang von Flüssen gelittert wird, kann in die Meere gelangen. Über u. a. Citizen-Science-Aktionen wie „Plastikpiraten“⁷⁶ wird diese Thematik in Deutschland und Europa seit 2016 adressiert und (stückzahl-basierte) Daten zu Müllfunden an Flussabschnitten dazu erhoben. In Anlehnung an dieses Konzept wurden drei Müllsammelaktionen mit Schulklassen durchgeführt, um Stichprobendaten zum Abfallaufkommen in Flüssen im Donaueinzugsgebiet zu erheben und Kinder und Jugendliche für das Thema „Littering“ zu sensibilisieren.

Da die Modelle „*Vom Land ins Meer - Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle*“⁷⁷ (Kapitel 2.5.3) und „*GREAT-ER - Geography-Referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers*“ (Kapitel 2.5.1), die die Einträge von Kunststoffen in Gewässer bilanzieren, mit Massen- bzw. Stückzahl-basierten Daten arbeiten, wurde das Sammelkonzept der „Plastikpiraten“ auf die Anforderungen der Modelle angepasst und entsprechendes Arbeitsmaterial für die SchülerInnen entworfen. Im Vorfeld hatten sich die Kinder und Jugendlichen bereits mit dem Thema „Plastik“ im Unterricht oder Wahlfächern beschäftigt. Die SchülerInnen einer Mittelschule beispielsweise erhielten vor der Sammelaktion bei einem Unterrichtsbesuch einen Einblick in die Forschung zum Thema „Plastik in der Umwelt“.

Mit vollem Einsatz wurden Kiesbänke in der Ammer und im Lech von den Schulklassen abgesammelt (Abbildung 16). In Kleingruppen wurde die Kiesbank vermessen oder die Umgebung dokumentiert. Die Funde wurden mit den SchülerInnen vor Ort nach 10 Kategorien sortiert und gewogen. Im Anschluss wurde eine Feinsortierung nach Stückzahlen nach 64 Kategorien vorgenommen, die in den folgenden Darstellungen zu 12 Kategorien aggregiert sind. Die Zuordnung einzelner Teile kann zwischen der Sortierung für die Erfassung der

⁷⁴ V. Hidalgo-Ruz, M. Thiel (2013): Distribution and abundance of small plastic debris on beaches in the SE Pacific (Chile). A study supported by a citizen science project, *Marine environmental research* 87-88, 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.02.015>

⁷⁵ M. Bergmann, B. Lutz, M. B. Tekman, L. Gutow (2017): Citizen scientists reveal. Marine litter pollutes Arctic beaches and affects wild life, In: *Marine pollution bulletin* 125 (1-2), 535–540. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.055>

⁷⁶ <https://www.plastic-pirates.eu/de>, zuletzt geprüft am 21.10.2021

⁷⁷ Conversio GmbH (2020): *Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle*, 4. Version. Hg. v. BKV GmbH.



Abbildung 16: Sortieren der Müllfunde vor Ort (LfU)

Masse und der Anzahl leicht variieren, da manche Materialien sich erst bei eingehender Betrachtung erschlossen. Obwohl die Sammlungen der SchülerInnen mit viel Eifer durchgeführt wurden, erheben sie keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Eine Sammlung fand an der Ammer in Weilheim i. Obb. statt und wurde mit rund 30 SchülerInnen der 7. und 11. Jahrgangsstufe eines Gymnasiums durchgeführt (Abbildung 17 a). Die untersuchte Fläche von rund 1400 m² war eine teils bewachsene Kiesbank, die unterhalb einer Eisenbahn- und Fußgängerbrücke im Fluss liegt (Abbildung 17 b). Nur bei ausreichend niedrigem Wasserstand kann diese, zumeist durch Waten vom Ufer aus, betreten werden. In den Sommermonaten ist dort ein beliebter Treffpunkt zum Grillen und Feiern. Bei hohen Wasserständen, wie sie 2018 - 2020 rund 5-mal pro Jahr erreicht wurden, wird die Kiesbank komplett überspült (Abbildung 17 c).



Abbildung 17: Beteiligte SchülerInnen des Gymnasium Weilheim (a), Teil der besammelten Kiesbank (b), Kiesbank bei Hochwasser wenige Tage nach der Sammlung (c) (LfU)

Entlang des Ufers führt beidseitig ein stark frequentierter Fuß- und Radweg an dem sich immer wieder Abfallbehälter finden, die von den Entsorgungsbetrieben geleert werden. Auch in unmittelbarer Nähe zur untersuchten Kiesbank ist ein Abfallbehälter am Fußweg installiert. Über regelmäßige Müllsammlungen auf dieser Kiesbank ist nichts bekannt. Entlang des Uferwegs unsachgemäß entsorgte Abfälle entfernt die Flussmeisterei bei Bedarf und führt sie einer ordnungsgemäßen Verwertung zu. Des Weiteren sind einzelne engagierte BürgerInnen, aber auch Schulklassen oder Kindergärten von Zeit zu Zeit unterwegs, um beliebte Grillstellen o. ä. in Ufernähe zu säubern. Trotz der Nähe einer Entsorgungsmöglichkeit brachte die Sammlung auf der – auf den ersten Blick sehr sauberen – Kiesbank doch allerhand an Müll zu Tage: Relikte kürzlicher Grillfeste, aber auch Folien, die vermutlich durch ein vorheriges Hochwasser angeschwemmt wurden.

Zwei weitere Sammlungen fanden auf einer Kiesbank im Lech im Abstand von 11 Wochen mit rund 40 bzw. 60 SchülerInnen der 5. und 10. Jahrgangsstufe einer Mittelschule statt (Abbildung 18 a). Diese liegt im Mutterbett des Lech und ist die überwiegende Zeit des Jahres vom Ufer aus direkt zugänglich, da der Abfluss in diesem Bereich durch eine oberhalb gelegene Ausleitung in einen Kraftwerkskanal reguliert ist. Im Fall von Hochwasser, wie es zwischen den beiden Sammlungen eintrat, ändert sich die Lage der Kiesbank nicht. Jedoch haben die Geschiebetransporte Auswirkungen auf die Fläche und die Höhe der Kiesbank, was sich in „Terrassen“-Bildungen zeigt (Abbildung 18 c). Bei der ersten Sammlung wurde so auf einer Fläche von rund 7.000 m² gesammelt, bei der zweiten Sammlung nach einem Hochwasser betrug die Sammelfläche rund

11.500 m². Die Kiesbank ist Teil einer von der Gebietsbetreuung Lechtal ausgewiesenen Erholungszone⁷⁸, die ganzjährig betreten werden kann. Im weiteren Verlauf wechseln sich über 16 km flussabwärts Erholungszone und Schutzzonen für Bodenbrüter mit Betretungseinschränkung ab.



Abbildung 18: Beteiligte SchülerInnen der Mittelschule Gersthofen (a), Teil der besammelten Kiesbank (b) mit Kiebsaufschüttungen (c, roter Kasten) (LfU)

In der näheren Umgebung befindet sich ein kleines Gewerbegebiet, Sportstätten und in rund 1 km Entfernung eine Mülldeponie. Über regelmäßige Müllsammlungen auf der hier untersuchten Kiesbank ist nichts bekannt. Die Gebietsbetreuung Lechtal führt von Zeit zu Zeit Sammlungen im Rahmen von Umweltbildungsprojekten an verschiedenen Abschnitten des Lechs und der benachbarten Wertach durch. Während der zweiten Sammlung nutzten weitere Klassen der Mittelschule die Gelegenheit, um eine benachbarte Kiesbank mit einer eigenen Aufräumaktion von Abfällen zu befreien. Impressionen dieser zusätzlichen Sammlung, die nicht in die folgende Auszählung mit einging, sind in Abbildung 21 m gezeigt.

2.4.2.1 Ergebnisse der Sammelaktionen (LfU)

Die Sammlungen brachten verschiedene Arten an Abfällen zu Tage. Bei der Betrachtung der Anzahl gefundener Abfallteile dominieren Zivilisationsabfälle (Plastik/Styropor, Papier/Pappe, Glas) (Abbildung 20 d-f), die auf Freizeitaktivitäten wie Grillpartys, Angeln oder Golf auf und in der Nähe der Kiesbänke schließen lassen (Abbildung 21a-g, i). Zu diesem Schluss kamen auch die SchülerInnen auf der Suche nach möglichen Abfallquellen und Beweismitteln dafür. Die Gesamtzahl der gefundenen Abfallteile variiert von rund 300 bzw. 340 Teilen bei der ersten Sammlung am Lech und an der Ammer und rund 600 Teilen bei der zweiten Sammlung am Lech. Der prozentuale Anteil an Kunststoffen variiert von 16% an der Ammer und 47% bei der ersten Sammlung am Lech.

Die gefundenen Massen bei den Sammlungen variieren stark. So wurden bei der ersten Sammlung in Gersthofen rund 12 kg, bei der zweiten Sammlung jedoch rund 188 kg Müll gefunden. Die Sammlung in Weilheim brachte rund 38 kg zu Tage. Hierbei ist jedoch hervorzuheben, dass einzelne Abfallteile die Masse stark beeinflussen. So macht ein einzelner Baustoff (Betonpflasterstein) bereits 75% der gesamten gefundenen Masse bei der Sammlung an der Ammer aus Abbildung 21 h und Abbildung 20 c). Bei der zweiten Sammlung

⁷⁸ Lebensraum Lechtal e.V. (Hg.) (2016): *Lebensraum Kiesbank. Naturgenuss und Artenschutz am Lech*. Online verfügbar unter https://www.lifeguide-augsburg.de/files/downloads/flussregenpfeifer_faltblatt_druckfreigabe.pdf, zuletzt geprüft am 02.09.2021.

am Lech überwog der Massenanteil an Metall mit 58%, wobei dies nur 12% der gefundenen Müllteile entsprach (Abbildung 20 b). Eine Erklärung für den hohen Anteil an Metall kann das Hochwasser zwischen den beiden Sammlungen sein, welches Geschiebe, aber auch schwere Gegenstände im Flussbett transportiert und umschichtet. Zudem wurden bei der zweiten Sammlung auch Fundstücke geborgen, die nur teils an der Oberfläche der Kiesbank erkennbar waren und ausgegraben werden mussten. Das Aussehen der gefundenen Gegenstände (Rostspuren, Lackreste) lässt auf eine längere Verweilzeit im Flussbett schließen. Eine Impression der Fundstücke ist in Abbildung 21 j und k gezeigt.

Verschleiß- und Alterungsspuren sind nicht nur bei Metallgegenständen erkennbar gewesen. Auch an zahlreichen Kunststoff-Funden insbesondere Verpackungen ist die Zeit im und am Gewässer nicht spurlos vorübergegangen: Von Tetrapacks war die äußere Pappschicht abgetragen und nur noch der innere Folien-schlauch übrig (Abbildung 21 c). Auch an zahlreichen vormals beschrifteten und beschichteten Verpackungen waren deutliche Abriebspuren erkennbar im Vergleich zu relativ frisch gelitterten Verpackungen (Abbildung 21 a und b). Ein weiteres Indiz für eine längere Verweilzeit im oder am Fluss kann auch die Beschriftung der Fundstücke sein.

So fanden sich Reste einer Tüte mit der Beschriftung eines Lebensmittelhändlers der seit den späten 1980er Jahren nicht mehr tätig ist (Abbildung 19)⁷⁹. Der Massenanteil an Kunststoffen ist auf Grund der geringeren Dichte im Vergleich mit Metall deutlich geringer und variiert von 1% bei den Sammlungen an der Ammer und bei der zweiten Sammlung am Lech und 23% bei der ersten Sammlung am Lech (Abbildung 20 a-c).

Zusätzlich zur Kiesbank wurde bei einer Sammlung am Lech auch ein (nicht repräsentativer) Abschnitt der Böschung und des Uferwegs in die Sammlung mit einbezogen. Dabei wurden in Bodennähe zum überwiegenden Teil Zigaretten gefunden, aber auch Folien und Verpackungen, die teils in den Gebüschern und Sträuchern der Böschung hingen.



Abbildung 19: Fundstück mit blauen Beschriftungsresten „BMA“ (LfU)

⁷⁹ S. Schierack (2018): Mit dem ersten Selbstbedienungsladen begann das moderne Einkaufen. *Augsburger Allgemeine*, 14.04.2018. Online verfügbar unter <https://www.augsburger-allgemeine.de/wirtschaft/Augsburg-Mit-dem-ersten-Selbstbedienungsladen-begann-das-moderne-Einkaufen-id50862661.html>, zuletzt geprüft am 12.07.2021.

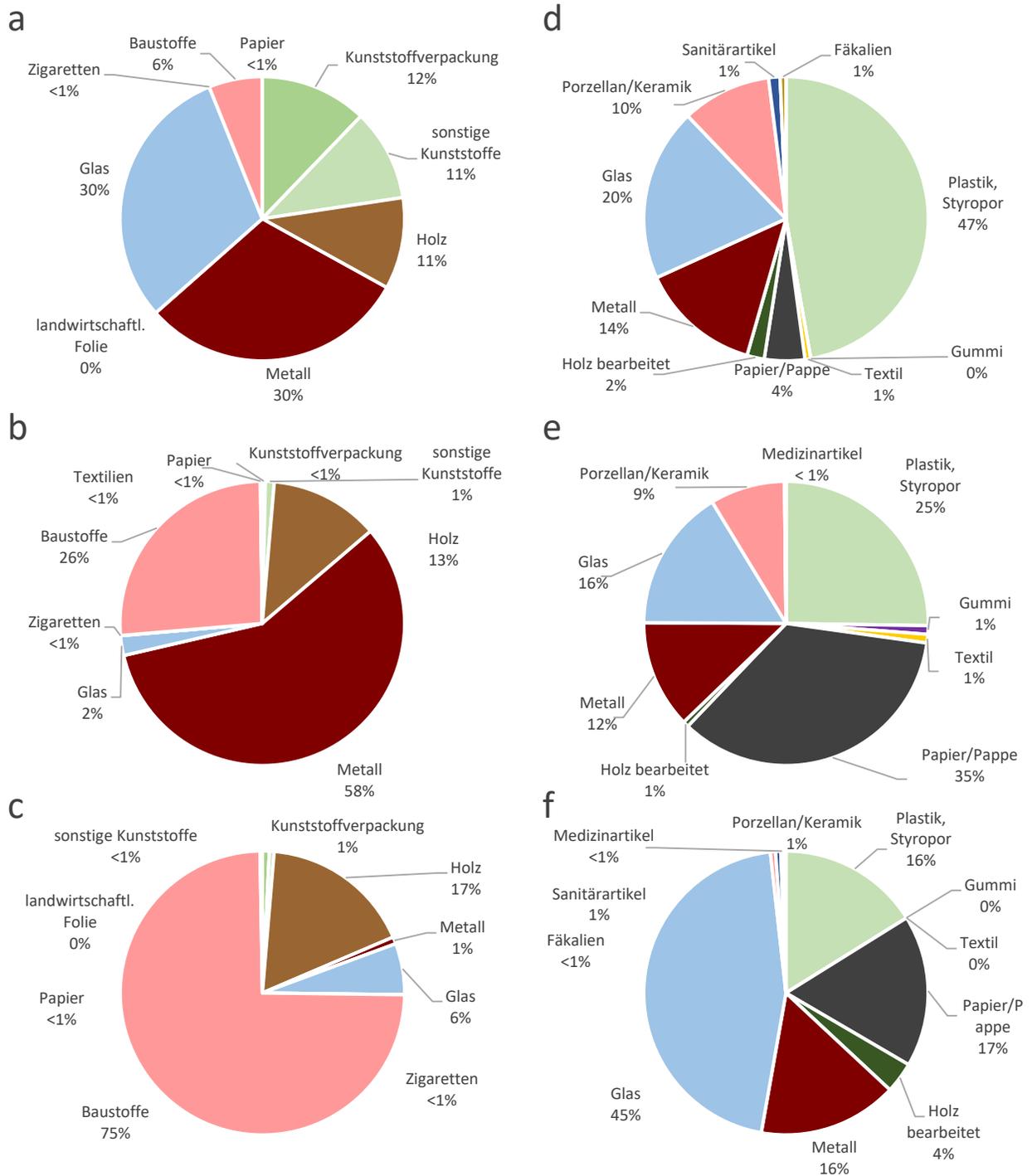


Abbildung 20: Prozentuale Verteilung der Masse (a-c) und Anzahl (d-f) der Müllfunde auf Kiesbänken im Lech (a, d: Sammlung 1, b, e: Sammlung 2) und Ammer (c, f) (LfU)



Abbildung 21: Impressionen von drei Müllsammlungen: Kunststoffverpackungen (a-c), sonstige Kunststoffe und Textilien (d-f), Papier (g), Baustoffe (h), Glas (i), Metall (j-k), Zigaretten (l), diverser Sperrmüll (m, nicht ausgewertet) (LfU)

Eine Auswahl einzelner Fundstücke der Kategorien „Plastik, Styropor“ bzw. „Kunststoffverpackung/sonstige Kunststoffe“ aller drei Sammlungen wurden mittels ATR-IR-Spektroskopie untersucht (Kapitel 2.1.3.1). Ein Abgleich der erhaltenen IR-Spektren mit Spektrenbibliotheken lässt eine Identifikation der Materialien der Fundstücke zu, wobei eine Hitqualität von 0 keiner Übereinstimmung und eine Hitqualität von 1000 einer vollen Übereinstimmung entspricht. In Summe wurden 71 Teile untersucht, wovon 48 Stück mit einer Hitqualität größer 700 verschiedenen Polymeren oder natürlichen Materialien zugeordnet werden konnten (Abbildung 22). Den überwiegenden Anteil davon machen die Polymere PE und PP mit 75 % aus, die beispielsweise in einer Vielzahl von Verpackungen Einsatz finden. Die Dominanz dieser beiden Polymere deckt sich auch mit der Nachfrageverteilung an Polymeren in Europa. PE und PP machen hierbei 49,2 % der 2019 nachgefragten Polymere aus⁸⁰.

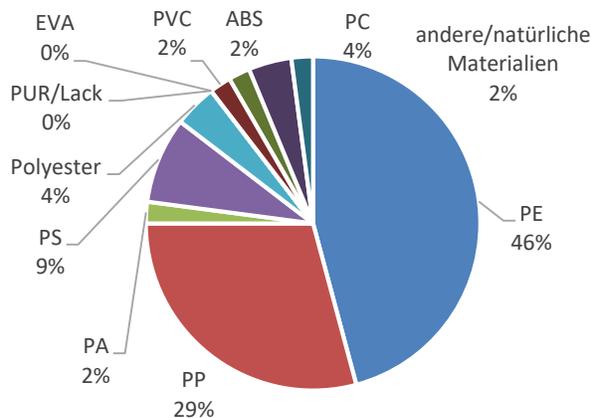


Abbildung 22: Polymerzusammensetzung ausgewählter Fundstücke von drei Müllsammlungen mit einer Hitqualität ≥ 700 (n: 48) (LfU)

Die SchülerInnen beschäftigten sich während der Sammlung auch mit der Beobachtung ihrer Umgebung. Zudem stellten sie Überlegungen an, was mit dem gefundenen Müll geschehen könnte, wenn dieser weiter im Fluss verbliebe. So fand das „Vermessungs-Team“ an der Ammer beispielsweise heraus, dass der Fluss unterschiedlich schnell an der Kiesbank vorbeifließt und so Müll von der Kiesbank abgeschwemmt, aber auch an anderen Stellen wieder angeschwemmt werden kann. Auch die mechanische Zersetzung von Kunststoffen zu Mikroplastik ist den Kindern und Jugendlichen nicht unbekannt. Auf die Frage, was mit dem Müll auf der Kiesbank bei Hochwasser geschehen könnte, kam mehrfach die Antwort,

dass dieser weitergespült, aber auch durch Steine zerrieben wird und Mikroplastik entsteht, wie es auch in Laborversuchen gezeigt wurde (Kapitel 2.4.6.3). Als Idee für mögliche Folgen des Kunststoffeintrags in Gewässer fiel zumeist die Antwort, dass Tiere die Kunststoffe aufnehmen und dadurch erkranken könnten. Auf die Frage, welche Maßnahmen die untersuchten Flächen zukünftig müllfreier halten könnten, waren sich die Klassen alle einig: Der eigene Müll müsse wieder mitgenommen und dann ordnungsgemäß entsorgt werden. Dazu schlugen die SchülerInnen vor, zur leichteren, ordnungsgemäßen Entsorgung der eigenen Abfälle überhaupt bzw. mehr Mülleimer in der Nähe beliebter Kiesbänke aufzustellen und diese regelmäßig zu leeren.

⁸⁰ PlasticsEurope (2021): *Plastics - the Facts 2020*, Hg. v. PlasticsEurope und EPRO. Online verfügbar unter https://www.plasticseurope.org/application/files/3416/2270/7211/Plastics_the_facts-WEB-2020_versionJun21_final.pdf, zuletzt geprüft am 02.09.2021.

2.4.2.2 Modellberechnung zur Untersuchung der Linienbelastung von Gewässern (BKV)

Die vorliegenden Ergebnisse entstanden im Rahmen von Müllsammlungen mit Schulklassen und liefern einen ersten Eindruck von Abfall- und Kunststoffvorkommen in Flüssen des Untersuchungsgebiets. Eine Bilanzierung der Linienbelastung von Plastikabfällen, wie ursprünglich geplant, gestaltete sich schwierig: Da es sich nicht um repräsentative, kontinuierliche Erhebungen handelte und die Sammelflächen sich teils stark unterschieden, war eine Hochrechnung auf das Jahresaufkommen an gelitterten Kunststoffen nicht möglich. Eine solche Hochrechnung erfordert mehrere Messdaten an mehreren Messstellen im Donaeinzugsgebiet über einen längeren Zeitraum sowie detaillierte Rahmendaten, z. B. Menge der ordnungsgemäß entsorgten Abfälle im Sammelgebiet, Daten zu außerordentlichen Müllsammelaktionen im Ufergebiet, Einwohner, usw..

Für die Modellberechnung zur Untersuchung der Linienbelastung von Gewässern wird daher auf bereits vorhandene Berechnungen des Modells „*Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle*“⁸¹ sowie der Sonderbetrachtung „*Verifizierung des Faktors „Nicht ordnungsgemäß entsorgte Abfälle*“⁸² zurückgegriffen. Das Modell betrachtet den Gesamteintrag landbasierter Kunststoffabfälle aus Deutschland in die Meere (Nordsee, Ostsee, Schwarzes Meer), wobei für das Untersuchungsgebiet der Eintrag über die Flussgebietseinheit (FGE) Donau ins Schwarze Meer im Fokus steht.

Als mögliche Eintragspfade für landbasierte Abfälle in die Meere werden die Pfade „Fluss“, „Flussschifffahrt“, „Küste“, „Häfen“ und „Deponien“ betrachtet. Innerhalb dieser Pfade bilden unterschiedliche Verlustfaktoren die Reduktion der eingetragenen Kunststoffmenge in die Meere, beispielsweise durch Kläranlagenbehandlungen oder Staustufen, aber auch durch Sedimentation oder Ausschwemmungen, im Modell ab. Inwieweit Verluste als aktiv (z. B. Kläranlagenbehandlung, Staustufe) oder passiv (z. B. Ausschwemmungen) zu betrachten sind, ist in Ermangelung entsprechender Daten derzeit nicht möglich. Ebenso ist derzeit nicht abbildbar inwiefern passive Verluste von Dauer sind und Kunststoffe nicht beispielsweise durch Resuspension bei Hochwasser wieder in Gewässer gelangen.

Aufgrund fehlender, valider Daten zu der Menge an gelitterten Kunststoffabfällen im Donaeinzugsgebiet wird für die Berechnung des Eintrags an Makrokunststoffen ins Schwarze Meer eine Abschätzung auf Basis des Abfallaufkommens in Deutschland insgesamt vorgenommen. Danach fielen in 2018 ca. 19 kT nicht gesammelter, wilder Müll in Deutschland an, von denen 30% den landbasierten, gelitterten Abfällen in der aquatischen Umwelt zuzurechnen sind. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise zur Berechnung findet sich in der Sonderbetrachtung „*Verifizierung des Faktors „Nicht ordnungsgemäß entsorgte Abfälle*“⁸² zum Modell „*Vom Land ins Meer*“. Für das bayerische Donaeinzugsgebiet wurde so ein Eintrag in Gewässer von rund 350 t Makrokunststoffen p. a. ermittelt (Abbildung 23).

Für die Berechnungen der Kunststoffmengen, die über die Eintragspfade „Fluss“ und „Flussschifffahrt“ in das Schwarze Meer gelangen, werden unterschiedliche Faktoren beschrieben: So berücksichtigt der Pfad „Fluss“

⁸¹ Conversio GmbH (2020): *Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle*, 4. Version. Hg. v. BKV GmbH.

⁸² Conversio GmbH (2020): *Sonderbetrachtung Littering*, Version 2. Hg. v. BKV GmbH.

bei den Berechnungen u. a. den Anteil an Einwohnern an der FGE „Donau“ im Verhältnis zur Gesamteinwohnerzahl, die nicht an der Küste lebt. Bei den Berechnungen zum Pfad „Flussschifffahrt“ wird u. a. der Anteil der Binnenschifffahrt in der FGE an der gesamten Binnenschifffahrt in Deutschland miteinbezogen. Relevant für die Berechnungen ist zudem der Faktor „Transportverluste“. Hier wurde für das Donaueinzugsgebiet insbesondere auf eine Analyse von Wasserkraftwerken⁸³ (Kapitel 2.4.3) zurückgegriffen. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die Bedeutung von Wasserkraftwerken für den Austrag an Makrokunststoffen erforscht. Auf Basis des dort beschriebenen mittleren Szenarios ist davon auszugehen, dass ca. 175 t Makrokunststoffe p. a. an Wasserkraftanlagen ausgetragen werden. Von den restlichen 175 t der ursprünglich 350 t Makrokunststoffen gelangen den Modellberechnungen zufolge rund 20 t Makrokunststoffe aus dem Donaueinzugsgebiet über die o. g. Eintragspfade ins Schwarze Meer. Über den Verbleib der restlichen 155 t Makrokunststoffe ist keine definitive Aussage möglich (Abbildung 23)⁸⁴. Diese können sowohl durch Ausschwemmungen an Land getragen werden, aber auch durch Hochwasser wieder ins Gewässer eingetragen und z. B. durch Wehrüberläufe weiter transportiert werden. Diese Prozesse des Austrags und Transports sind prinzipiell entlang des gesamten Flusslaufs der Donau vom Ursprung in Deutschland bis zur Mündung ins Schwarze Meer in Rumänien möglich.



Abbildung 23: Berechneter Makrokunststoffeintrag und –austrag im deutschen Donaueinzugsgebiet (Quelle⁸⁴, BKV, Conversio GmbH)

⁸³ Conversio GmbH (2020): *Analyse von Wasserkraftwerken*, Teilbericht zu MicBin AP 4.1. Hg. v. BKV GmbH.

⁸⁴ Conversio GmbH (2021): *Littering und Linienbelastung von Gewässern*, Bericht zum Teilprojekt AP 3.5 im Rahmen des Verbundprojekts MicBin, Hg. v. BKV GmbH.

2.4.3 Austrag von Makroplastik aus Gewässern (BKV, LfU)

Jährlich werden über unterschiedliche Eintragspfade Kunststoffe in die terrestrische und aquatische Umwelt eingetragen. Die Relevanz der einzelnen Quellen und Senken von Mikro- und/oder Makroplastik ist dabei oft noch unbekannt. Als eine Senke von Makroplastik kommen Wasserkraftwerke in Betracht, deren Bedeutung im Hinblick auf nicht ordnungsgemäß entsorgte Kunststoffabfälle im Rahmen von *MicBin* untersucht werden sollte. Ziel war es dabei, Kunststoffabfälle an Staustufen nach Menge und Art einzuordnen sowie das Verhalten und die Praktiken von Betreibern von Staustufen, Wehren etc. im Hinblick auf Überläufe und die Austragung von Treibgut in Gewässern zu analysieren.

2.4.3.1 Hintergrund und Rahmenbedingungen (BKV)

In Bayern entfernen Wasserkraftwerksbetreiber jährlich zehntausende Tonnen Treibgut, Zivilisationsabfall und Plastik aus den Bächen, Kanälen und Flüssen. Exemplarisch sollte daher die Entnahme von nicht ordnungsgemäß entsorgten Kunststoffabfällen an Staustufen betrachtet werden. Durch das Austragen dieser Abfälle aus dem Gewässer gelangen diese nicht mehr ins Meer und dienen auch nicht als Quelle für die Entstehung kleinerer Kunststoffpartikel. Um die Datenbasis zu erweitern und die experimentell ermittelten Befunde einzuordnen, wurden daher Anlagenbetreiber zum Thema „Entnahme von Kunststoffabfällen“ befragt. Das LfU hatte hierzu im Vorfeld einen Katalog möglicher Interviewpartner zur Verfügung gestellt.

Als Untersuchungsgebiet wurde das Donaueinzugsgebiet gewählt (Abbildung 24)⁸⁵. Es umfasst eine oberirdische Fläche von rund 48.200 km² und erstreckt sich über ein Gewässernetz von rund 19.000 Flusskilometer und Kanälen sowie 39 Seen. Die Donau ist mit rund 380 km das Hauptgewässer, in das zahlreiche Nebenflüsse münden. Insgesamt verfügt Bayern über ca. 4.200 Wasserkraftanlagen. Die Mehrzahl der Wasserkraftwerke (78 %) liegt dabei im Donaueinzugsgebiet mit ca. 3.300 Wasserkraftanlagen, darunter die großen Anlagen an Donau, Iller, Lech, Wertach, Günz, Isar, Inn. Die restlichen Wasserkraftanlagen in Bayern liegen an Gewässern im Flusseinzugsgebiet Rhein und Elbe.

Unter den 3.300 an der Donau gelegenen Wasserkraftanlagen zählen 94 % zu den Kleinwasserkraftanlagen (Leistungsbereich kleiner 1 MW). Allerdings verfügen die 185 Anlagen der Großwasserkraft über 92 % der elektrischen Ausbauleistung. Diese großen Wasserkraftanlagen liegen überwiegend an den alpinen Donauzuflüssen Iller, Lech, Wertach, Isar und Inn sowie an der Donau und am Main. Während sich diese großen Anlagen meist im Besitz von Energieversorgungsunternehmen befinden, betreibt eine Vielzahl mittelständischer Betriebe eigene kleinere Anlagen zur Senkung der Energiekosten oder als zusätzliches wirtschaftliches Standbein.

⁸⁵ LfU (2015): Einzelkarten zur Allgemeinen Beschreibung der Merkmale der Flussgebietseinheiten Bayerns, Ergänzungen zum „*Bewirtschaftungsplan für den bayerischen Anteil am Flussgebiet Donau – Bewirtschaftungszeitraum 2016 -2020*“, Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz (Hg.). https://www.lfu.bayern.de/wasser/wrrl/bewirtschaftungsplaene_1621/karten/index.htm, zuletzt geprüft am 21.10.2021

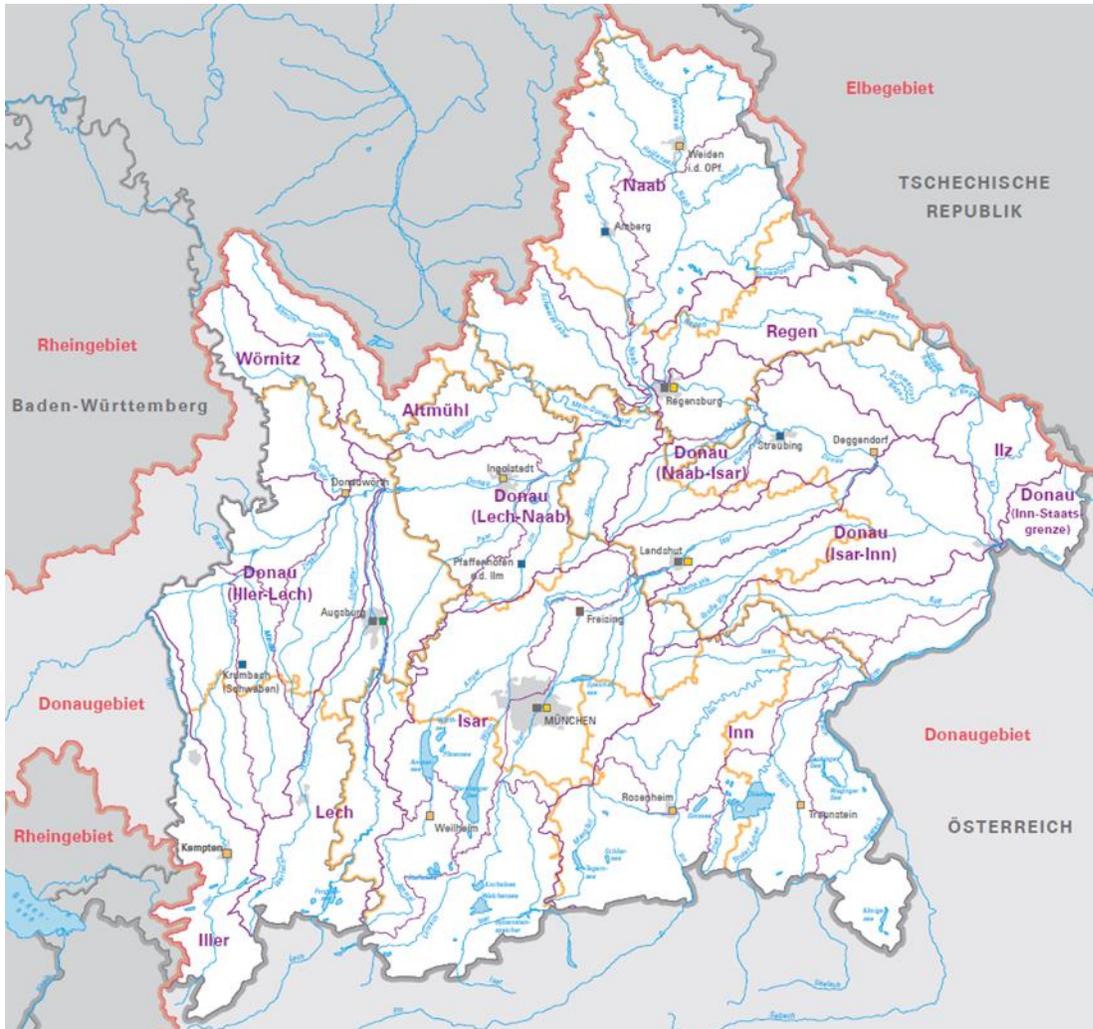


Abbildung 24: Einzugsgebiet der Donau in Bayern (Quelle: siehe Fußnote⁸⁵ Seite 50, LfU)

In dem Donaueinzugsgebiet stellten vier große Kraftwerksbetreiber ihre Daten zu Rechengutmengen zu den von ihnen betriebenen Anlagen zur Verfügung. Insgesamt konnten somit Rechengutmengen zu 66 großen Wasserkraftanlagen aus den Jahren 2014 bis 2017 ausgewertet werden. Mit Hilfe der Vereinigung Wasserkraftwerke Bayern e.V. (VWB) konnten 10 Betreiber von kleinen Wasserkraftwerken via eines Online-Fragebogens befragt werden. Des Weiteren wurden zwei Vor-Ort Gespräche durchgeführt und die Rechenanlagen besichtigt. Zusätzlich wurden 10 Expertengespräche – persönlich oder telefonisch – mit technischen Leitern der Wasserkraftanlagen sowie Experten von Wasserwirtschaftsämtern, Entsorgungsbetrieben und Betreibern von kleinen Wasserkraftanlagen zu den Praktiken bei der Austragung von Rechengut und Abfall geführt. Ebenfalls in das Datenmodell eingeflossen sind die Ergebnisse einer Kurzumfrage der VWB zum entnommenen Zivilisationsmüll bei kleinen Wasserkraftanlagen mit ca. 180 Teilnehmern.

Bei den Wasserkraftanlagen wird zwischen Laufwasserkraftanlagen und Speicherkraftanlagen zur Erzeugung von Strom einerseits sowie Pumpspeicherkraftanlagen zur Stabilisierung des Stromsystems andererseits unterschieden. Die überwiegende Anzahl mit rund 4.070 Anlagen in Bayern zählt zu den Laufwasserkraftanlagen. Auf sie entfallen 86 % der elektrischen Ausbauleistung. Die rund 110 Speicherkraftwerke verfügen über

14% der elektrischen Ausbauleistung. Rund 70% der Laufwasserkraftanlagen werden als Ausleitungskraftwerke betrieben. Hierbei wird ein Teil des Flusswassers über einen Kanal oder Mühlbach zur Stromerzeugung abgeleitet und das Unterwasser dem Fluss wieder zugeführt. Dies bedeutet, dass an diesen Anlagen auch nur ein Teil des im Gewässer befindlichen Treibguts über den Rechen fließt. Abfälle und Kunststoffpartikel werden insofern an diesen Wasserkraftwerken nur zum Teil ausgetragen. Es handelt sich hierbei in den meisten Fällen um kleine Anlagen kleiner 1 MW. Bei den großen Wasserkraftwerken im Donauegebiet handelt es sich zumeist um Laufwasserkraftanlagen und Speicherkraftanlagen, die als Querbauten die gesamte Wassermenge im Regelbetrieb über die Rechenanlage führen.

Die sieben bayerischen Pumpspeicherkraftanlagen haben bei einer installierten Leistung von ca. 550 MW eine Kapazität von 4,5 GWh. Bei Pumpspeicherkraftwerken fallen kaum anthropogene Abfälle an Rechenanlagen an, da die Stauseen zumeist für den Menschen nicht zugänglich sind.

Grundsätzlich betreiben alle Wasserkraftanlagen eine Rechenanlage primär zum Schutz der Turbine. Treibgut, das aus dem Wasser entnommen wird, gilt als Gewerbeabfall und muss von Betreibern der Wasserkraftanlagen ordnungsgemäß entsorgt werden. Es darf also beispielsweise nicht in das Unterwasser zurückgeführt werden. Bei den großen Wasserkraftanlagen wird kontinuierlich die gesamte Wassermenge über den Rechen geführt. Das Treibgut, das am Rechen hängen bleibt (= Rechengut), wird in der Regel über eine automatisierte Rechenanlage auf einer Halde bzw. in einer Grube zwischengelagert, durch externe Entsorger entsorgt und bei Bedarf abgeholt. Je nach Jahreszeit geschieht dies alle 14 Tage bis 4 Wochen. Eine Auswertung über die Zusammensetzung des entnommenen Rechenguts wird in der Regel nicht durchgeführt. Eine Auswertung über die Zusammensetzung des am Rechen entnommenen Treibguts wird in der Regel nicht durchgeführt. Treibgut besteht zum großen Teil aus Totholz, das als wertvolles Biotop für das Gewässer betrachtet wird. Kleine Wasserkraftwerke tragen das Rechengut in der Regel manuell aus. Nicht-biogene Abfälle werden dabei von den Betreibern aussortiert und getrennt nach Müllfraktionen auf eigene Kosten entsorgt. In Einzelfällen kann an Kraftwerken eine Spülrinne oder ein Horizontalrechen, mit denen ein Weiterleiten von Rechengut möglich ist, wasserrechtlich genehmigt werden. Treibgut passiert Wehre üblicherweise mit der fließenden Welle.

Die Menge des Rechenguts ist von mehreren Faktoren abhängig. Ein entscheidender Faktor ist die Größe des Wasserkraftwerks. Denn je größer die Wasserdurchflussmenge ist, desto mehr Treib- bzw. Rechengut wird aus dem Gewässer entnommen. Jahr und Jahreszeit bzw. Hochwassermonate, insbesondere nach der Schneeschmelze, spielen eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Menge der Abfälle, die an Böschungen angeschwemmt wird. 2018 fielen so im gesamten Donauegebiet relativ geringe Mengen an Rechengut an, da die Niederschlagsmengen im Jahresverlauf gering waren. Dagegen wurden 2014 sehr hohe Rechengutmengen aufgrund hoher Niederschlagsmengen verzeichnen. Berücksichtigt werden muss auch die Fließstrecke im Oberlauf. Je länger nämlich die Strecke im Oberlauf zum vorherigen Wasserkraftwerk ist, desto größer ist die Menge an Treibgut. Weitere Faktoren sind der Standort des Wasserkraftwerks, die Art des Wasserkraftwerks, die Rechenabstände, die Tage mit Wehrüberlauf bei Kleinkraftanlagen bzw. Leerschuss bei großen Anlagen sowie von technische Störungen oder Hochwasser und die hydrologischen Besonderheiten des Flusses.

2.4.3.2 Analyse der Austragsmenge Makroplastik⁸⁶ (BKV)

Bei der Berechnung der ausgetragenen Menge an Makroplastik wurde nach Anlagengrößen der Wasserkraftanlagen differenziert (Abbildung 25).



Abbildung 25: Unterscheidung der drei berechneten Szenarien zum Austrag von Makroplastik an Wasserkraftanlagen (Quelle⁸⁶, BKV, Conversio GmbH)

Maßgeblich für die Berechnung der Austragsmenge an Makroplastik waren die Einschätzungen der Wasserkraftwerksbetreiber sowie einzelner stichprobenartiger Sichtanalysen von Entsorgern hinsichtlich des Anteils an Störstoffen im Rechengut bzw. des Gewichtsanteils an Makroplastik im Rechengut. Insgesamt haben die Rechenfaktoren „Gew.-Anteil anthropogener/nicht-biogene Abfälle im Rechengut“ bzw. „Gew.-Anteil Kunststoffe im anthropogenen /nicht-biogenen Abfall“ im Rechenmodell einen großen Einfluss auf die Berechnung der gesamten Austragsmenge an Makroplastik aus dem bayerischen Donaueinzugsgebiets. Daher wurden drei Szenarien gebildet, um dieser Varianz im Datenmodell Rechnung zu tragen (Abbildung 26).

Auf Basis der aufgeführten Annahmen ergaben die Berechnungen eine Austragsmenge an Makroplastik zwischen 80 und 293 Tonnen pro Jahr. Die minimale Austragsmenge – Szenario A – lag somit bei 80 Tonnen, die maximale Austragsmenge – Szenario C – bei 293 Tonnen pro Jahr. Als Grundlage für weitere Berechnungen im Rahmen des *MicBin*-Projekts wurde eine Austragsmenge von Makroplastik in Höhe von ca. 174 Tonnen, die gemäß Szenario B errechnet wurden (Abbildung 27), empfohlen.

Rechenweg zur Austragsmenge und Verbleibmenge von Makroplastik



*gemittelte Rechengutabfälle je Kraftwerk über die Jahre 2014/2017

Abbildung 26: Rechenweg zur Austragsmenge und Verbleibmenge von Makroplastik (Quelle⁸⁶, BKV, Conversio GmbH)

⁸⁶ Conversio GmbH (2020): Teilbericht im Rahmen des Verbundprojekts *MicBin - Analyse von Wasserkraftwerken*, Hg. BKV.

Die Kunststoffabfälle, die die Differenz aus Eintragsmenge und Austragsmenge Makroplastik bilden, verbleiben entweder in der terrestrischen Umwelt (z. B. an Böschungen) oder in der aquatischen Umwelt, d. h. entweder im Gewässer, das an angrenzende Donauländer weitergeleitet wird, oder im Sediment des Gewässers. Es ist davon auszugehen, dass ein unbestimmter Anteil an Makroplastik im Flussverlauf zu Mikroplastik zersetzt wird und zum Großteil in der Donau bis zur Mündung ins Schwarze Meer verbleibt.

Mit der vorliegenden Analyse wurde erstmals der Beitrag von Wasserkraftwerken im Hinblick auf die Entnahme von nicht ordnungsgemäß entsorgten Kunststoffabfällen analysiert. Dieser Analyse zufolge leisten Wasserkraftanlagen einen bedeutenden Beitrag zur Abreicherung von Kunststoffen in Binnengewässern. Das von Conversio als Unterauftragnehmer in Zusammenarbeit mit BKV entwickelte Datenmodell zieht dabei sowohl die von den großen Wasserkraftanlagen empirisch gesicherten Rechengutmengen als auch die Angaben zu Abfallmengen sowie deren Zusammensetzung mit ein. Insofern unterliegen die Ergebnisse einer gewissen Unschärfe, unter anderem auch aufgrund unterschiedlicher hydrologischer, meteorologischer und geografischer Voraussetzungen der Wasserkraftanlagen sowie einer nur ungefähren Einschätzung seitens der Betreiber hinsichtlich des in den Materialfraktionen befindlichen Kunststoffanteils.

Der Bericht zu der Analyse – „Teilbericht im Rahmen des Verbundprojekts *MicBin* - Analyse von Wasserkraftwerken“ – wurde im Jahr 2020 veröffentlicht und steht auf der BKV-Website – www.bkv-gmbh.de – zum Download bereit.

Szenario B: Mittlere Austragsmenge von Makroplastik an Wasserkraftanlagen



Abbildung 27: Detaillierte Betrachtung der Austragsmenge und der im Gewässer verbleibenden Menge nach Szenario B (Quelle: siehe Fußnote⁸⁶ Seite 53, BKV, Conversio GmbH)

2.4.4 Boden (BfG, LfU, UniA, UOS)

2.4.4.1 Klärschlamm als Mikroplastik-Quelle (BfG, LfU, UniA, UOS)

Klärschlamm stellt eine potentielle Quelle für den Eintrag von Mikroplastik in die Umwelt dar, wenn dieser beispielsweise in der Landwirtschaft verwertet wird. Laboruntersuchungen konnten einen hohen Rückhalt von MP in Belebtschlamm zeigen⁸⁷. Die Applikation von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Nutzflächen wird durch die „Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost“ (AbfklärV) geregelt. Für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung gelten aber für zahlreiche Schwermetalle und organische Halogenverbindungen sowie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe strenge Grenzwerte, weswegen derzeit bereits etwa 65 % des in Deutschland anfallenden Klärschlammes verbrannt werden. 10 % finden im Landschaftsbau Verwendung oder werden der Kompostierung und sonstiger stofflicher Verwertung zugeführt und etwa nur ca. 25 % werden landwirtschaftlich verwertet. Eine Modellrechnung zur Abschätzung der MP-Einträge durch den Einsatz von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen wird in Kapitel 2.5.1.2 beschrieben. Für diese Abschätzung ist es nötig, die durchschnittliche MP-Belastung von Klärschlamm zu kennen.

Literaturauswertung (Uni A, UOS)

Eine Übersicht über entsprechende Literatur und eine erste Bewertung der Qualität der Ergebnisse wurde innerhalb der Querschnittsgruppe 5 (Modellierung) von Elke Brandes (Thünen-Institut für ländliche Räume, Braunschweig) zur Verfügung gestellt. Diese Übersicht wurde durch eigene Recherchen ergänzt und alle erfassten Publikationen zu MP in Klärschlamm wurden anhand folgender Kriterien bewertet:

- Bestimmung der Masse oder Partikelzahl (Umrechnungen wurden ausgeschlossen)
- Separate Angabe von Partikeln und Fasern
- Angabe einer Größenklassenverteilung der detektierten MP-Partikel
- Möglichkeit der Berechnung einer Massenbilanz (d.h. MP-Zufluss in die Kläranlage, MP-Abfluss aus Kläranlage, MP im Klärschlamm jeweils bezogen auf die Mengen und jeweiligen MP-Konzentrationen)

Aufgrund fehlender Angaben zur Größenklassenverteilung in fast allen Publikationen verbleiben nur wenige Studien, die die genannten Kriterien erfüllen. (Anhang A, Tabelle 7). Die angegebenen Werte reichen von

⁸⁷ M. Kunaschk, K. P. Freier (2021): Rückhalt von Mikro- und Subµ-Plastik in der biologischen Abwasserbehandlung - systematische Untersuchung in Laborkläranlagen, Wasserchemische Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hg.): Kurzreferate zur Wasser 2021, 10.-12.05.2021 online, Wasser, S. 67–70.

500 - 170.00 Mikroplastik-Partikel pro kg Trockengewicht Klärschlamm. Aufgrund unterschiedlicher Ausschlussgrößen der analysierten Partikel und einer nur teilweise erfolgten, getrennten Erfassung von Partikeln und Fasern, sind die Daten aber praktisch nicht vergleichbar.

Für die Ableitung einer mittleren Mikroplastik-Belastung von Klärschlamm wurde die Studie von Edo et al. (2020)⁸⁸ ausgewählt, die nach Anwendung obiger Kriterien am vertrauenswürdigsten ist. Die Autoren untersuchten das Vorkommen von Mikroplastik-Partikeln und -fasern in Abwasser (primary und secondary effluent) und Klärschlamm (wet sludge, dried sludge) in einer Kläranlage in der Nähe von Madrid (Spanien) mit einer Einteilung des Mikroplastiks in drei verschiedene Größenklassen (25 µm - 104 µm, 104 µm - 375 µm, 375 µm - 5000 µm). Die Partikel und Fasern in den unterschiedlichen Kompartimenten wurden visuell mit einem Stereomikroskop identifiziert und ausgezählt; anschließend wurde eine Stichprobe aus 172 Partikeln mittels FTIR näher identifiziert. Es wurden zusätzlich auch Angaben zum durchschnittlichen Gesamtabwasservolumen und der Klärschlammproduktion pro Tag gemacht. Dadurch ist eine Plausibilisierung der Daten durch Aufstellen einer Massenbilanz möglich, in dem die Summe aus den anfallenden Plastikpartikeln im Nassschlamm (pro Tag) und im Auslass des Nachklärbeckens (pro Tag) mit der Anzahl an Plastikpartikeln im Vorklärbecken (pro Tag) verglichen wird (Tabelle 2).

Für die beiden kleineren Größenfraktionen ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, weswegen die Daten als ausreichend verlässlich angesehen werden. Auch die rechnerische prozentuale Elimination von MPP während der Abwasserreinigung liegt mit 94 % bzw. 96 % im Bereich der in anderen Publikationen angegebenen Werte. Die größere Abweichung für die Größenklasse 375 µm - 3000 µm erklärt sich durch die relativ geringen absoluten Partikelzahlen in den Proben, was zu einer Erhöhung der Unsicherheit beiträgt. Diese Größenklasse trägt auch nur zu etwas mehr als 5 % zur Gesamtpartikelzahl im Klärschlamm bei.

Für die späteren Modellierungen (siehe Kapitel 2.5) werden für die mittlere MP-Belastung von Klärschlamm (in Partikeln pro kg Trockengewicht) deshalb die Daten von Edo et al. (2020)⁸⁸ für „dry sludge“ verwendet.

Tabelle 2: Massenbilanz für Mikroplastik in einer Kläranlage aus Edo et. al (2020)⁸⁸, FG- bezogen auf Feuchtgewicht

Kompartiment	< 100 µm	100 - 375 µm	375 - 3000 µm
Auslass Vorklärbecken	44.500 MPP/m ³	26.700 MPP/m ³	3.700 MPP/m ³
Auslass Nachklärbecken	2.900 MPP/m ³	1.100 MPP/m ³	400 MPP/m ³
Effizienz	94%	96%	90%
Primärschlamm	66.500 MPP/kg FG	29.300 MPP/kg FG	1.800 MPP/kg FG
Behandelter Klärschlamm	47.500 MPP/kg TG	16.600 MPP/kg TG	3.000 MPP/kg TG
Zulauf Abwasser: 28 400 m ³ /Tag; Schlammproduktion: 18.67 t/Tag Primärschlamm			
Massenbilanz			
Primary effluent	1.26*10 ⁹ MPP/Tag	7.58*10 ⁹ MPP/Tag	1.06*10 ⁹ MPP/Tag
Secondary effluent	0.08*10 ⁹ MPP/Tag	0.31*10 ⁹ MPP/Tag	0.11*10 ⁹ MPP/Tag
Primärschlamm	1.24*10 ⁹ MPP/Tag	5.46*10 ⁹ MPP/Tag	0.33*10 ⁹ MPP/Tag
Sec. effluent + wet sludge	1.32*10 ⁹ MPP/Tag	5.77*10 ⁹ MPP/Tag	0.44*10 ⁹ MPP/Tag
Massenbilanz	105%	76%	42%

⁸⁸ C. Edo, M. González-Pleiter, F. Leganés, F. Fernández-Piñas, R. Rosal (2020): Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge. *Environmental Pollution* 259, 113837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>

Untersuchung von Stichproben aus kommunalen Kläranlagen im Untersuchungsgebiet (BfG, LfU)

Ergänzend zur Evaluierung vorhandener Literatur zu MP in Klärschlamm wurden 2018 und 2019 an drei Kläranlagen im Untersuchungsgebiet (nicht repräsentative) Stichproben von Klärschlamm genommen und thermoanalytisch untersucht.

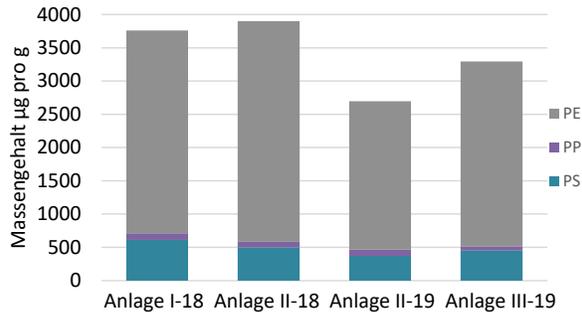


Abbildung 28: Polymerverteilung in den untersuchten Klärschlämmen (Massengehalt in µg pro g Trockenmasse) (BfG, LfU)

Die hier untersuchten Klärschlämme wiesen MP-Gehalte von bis zu 3.300 µg/g PE, 100 µg/g PP und 610 µg/g PS auf (Abbildung 28). Eine Überbestimmung von PE durch falsch-positive Zuordnungen von Kontaminationen von Einweghandschuhen (Kapitel 2.2.2) kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden. Jedoch können diese Proben organische Stoffe enthalten, die die optimierte Probenaufbereitung (Kapitel 2.3.2.2 bzw. Dierkes et al. (2019)⁸⁹) überdauern und ebenfalls zu falsch-positiven PE-Funden führen. Eine regelmäßige Applikation der untersuchten Klärschlämme würde demnach einen signifikanten Mikroplastik-Eintrag in die Umwelt darstellen. Die MP-Gehalte in den

untersuchten Klärschlämmen stellen jedoch nur eine Momentaufnahme dar, da eine Klärschlamm-Mischprobe über einen längeren Zeitraum aus organisatorischen Gründen nicht möglich war. Die MP-Gehalte könnten somit deutlich um die ermittelten Werte schwanken. Nach Information der Betreiber der Kläranlagen, bei denen diese Proben gewonnen wurden, wird der dort anfallende Klärschlamm thermisch verwertet.

Nach Angabe der Betreiber kann ein zusätzlicher MP-Eintrag in den Klärschlamm durch Flockungshilfsmittel o. ä. ausgeschlossen werden, wie er beispielsweise bei Mani et al. (2019)⁹⁰ im Rhein mit PS-DVB-Polymerkugeln von Ionenaustauschern aus der Wasserbehandlung beobachtet wurde.

⁸⁹ G. Dierkes, T. Lauscke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi, T. Ternes (2019): Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 411, 6959-6968. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02066-9>

⁹⁰ T. Mani, P. Blarer, F. R. Storck, M. Pittroff, T. Wernicke, P. Burkhardt-Holm (2019): Repeated detection of polystyrene microbeads in the Lower Rhine River, *Environmental pollution* 245, 634-641. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.036>

2.4.4.2 Eintrag von landwirtschaftlichen Flächen – Erosion und Regensimulation (UniA)

Aufbau Feldversuche

Um die Mechanismen des MP-Austrags bei Starkregenereignissen zu analysieren, wurden von der UniA Regensimulationen durchgeführt. Die Studie wurde auf Versuchsflächen in Freising (Breite 48°24'16"; Länge 11°41'42") und Strass (Breite 48°42' 28"; Länge 11°03'05") durchgeführt, die jeweils intensiv genutzte Ackerflächen in Süddeutschland repräsentieren⁹¹. Beide Standorte zeigen typische, aber durchaus unterschiedliche Böden. Am Standort in Freising liegt schluffiger Lehm (16% Sand, 59% Schluff, 25% Ton) mit einem organischen Kohlenstoffgehalt im Oberboden von 1,3% vor, wohingegen der Standort in Strass durch lehmigen Sand (72% Sand, 18% Schluff, 10% Ton) mit einem organischen Kohlenstoffgehalt im Oberboden von 0,9% charakterisiert ist. An beiden Standorten liegt eine Hangneigung von ca. 3° vor. Im August 2018 wurden an jedem Standort je zwei Versuchspartellen für die Regensimulation installiert, um den lateralen Transport von HDPE-Partikeln in einer Größe von 53 - 100 µm (Feines MP = MP_f) und 250 - 300 µm (Grobes MP = MP_c) zu untersuchen. Die Wahl der MP-Größe basierte auf den Fraktionsgrößen von Mikro- und Makroaggregaten in Böden (Kapitel 2.3.3). Die Partellen hatten eine Abmessung von 1,6 m × 4,5 m und wurden mit 0,15 m tief in den Boden reichenden Metallplatten abgegrenzt. Am abfallenden Ende der Partellen wurde ein Edelstahltrichter installiert, um Abfluss und Sedimentaustrag zu beproben (Abbildung 29). Neben den Partellen wurden sechs Edelstahlzylinder (0,25 m Durchmesser, 0,5 m Höhe) 0,45 m tief in den Boden eingebracht, um die vertikale Bewegung der gleichen HDPE-Mikroplastik-Partikel zu überwachen (Abbildung 29). Um zu untersuchen, ob das in dieser Studie verwendete MP während der 1,5-jährigen Versuchslaufzeit abgebaut wurde, wurden MP-Proben von 250 - 300 µm HDPE in Netztaschen aus Edelstahl (30 mm × 60 mm, 180 µm Maschengröße) in einer Tiefe von 0,05 m vergraben.

Die Partellen und die Zylinder wurden mit den zwei unterschiedlichen MP-Größenfraktionen belastet. Dazu wurde kommerziell erhältlich trocken gemahlene HDPE (Schaetti AG; Wallisellen, Schweiz) ohne Zusatzstoffe, mit einer Dichte von 0,975 g·cm⁻³ und einem Schmelzpunkt von 127 - 135 °C im Labor trocken gesiebt, um die Zielgrößen des feinen MP mit einem Durchmesser von 53 - 100 µm (MP_f) und des groben MP mit einem Durchmesser von 250 - 300 µm (MP_c) zu erhalten. Die Größenverteilung innerhalb jeder MP-Fraktion wurde unter Verwendung eines Digitalmikroskops (Keyence VHX 6000, Japan) bestimmt und mit QQ-Plots auf Normalverteilung geprüft. Zu Beginn der Versuchsphase wurden alle Partellen mit 10 g·m⁻² MP_f und 50 g·m⁻² MP_c belastet. Aufgrund der bekannten Eigenschaften des MP entspricht dies ca. 10⁹ (MP_f) bzw. ca. 4·10⁷ (MP_c) Partikel pro Partelle (Abbildung 29). Um die räumliche Homogenität innerhalb der Partellen zu gewährleisten, wurde mit einem feinmaschigen Küchensieb die gleiche Menge MP pro m² auf die Fläche gegeben. Nach der Oberflächenapplikation wurde das MP mit einer elektrischen Gartenhacke (Hecht 745; Hecht; Deutschland) in die oberen 10 cm des Bodens gepflügt. Anschließend wurden die Partellen mit einer 30 kg-Rasenwalze (Hecht 501; Hecht; Deutschland) gewalzt.

⁹¹ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

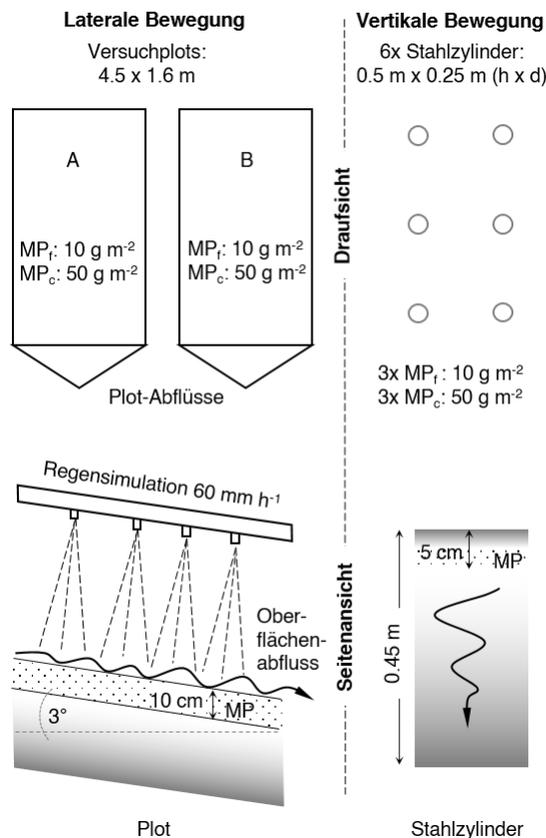


Abbildung 29: Draufsicht und Seitenansicht des Aufbaus im Feld für ein 1,5-jähriges Experiment zur lateralen (linken Seite) und vertikalen (rechte Seite) Mikroplastik (MP)-Verlagerung. Die Parzellen und Zylinder wurden jeweils mit High-Density-Polyethylen (HDPE) der Größenbereiche 53-100 μm (MP_f ist feines MP) und 250-300 μm (MP_c ist grobes MP) belastet. (UniA)

Der Oberboden der Edelstahlzylinder wurde mit den gleichen MP-Konzentrationen belastet. Im Gegensatz zu den Parzellen wurden bei den Edelstahlzylindern die oberen 5 cm des Oberbodens entfernt, MP in die 3 - 5 cm-Schicht eingemischt und mit 2 cm MP-freiem Oberboden bedeckt, um einen möglichen MP-Verlust durch Wasser- oder Winderosion zu vermeiden (Abbildung 29). An jedem Untersuchungsort wurden jeweils drei Zylindern mit MP_f und drei Zylinder mit MP_c beaufschlagt. Die Netzaschen aus Edelstahl wurden mit 0,2 g MP_c gefüllt.

Der Oberboden der Parzellen wurde aus drei Gründen mit einer relativ hohen MP-Konzentration (MP_f : ca. 77 mg bzw. $1,1 \cdot 10^6$ Partikel $\cdot \text{kg}^{-1}$ Boden; MP_c : ca. 385 mg bzw. $4,35 \cdot 10^4$ Partikel $\cdot \text{kg}^{-1}$ Boden) belastet: (i) Die Zugabe von MP erfolgte nur zu Beginn der Versuchslaufzeit, um Veränderungen des Erosions- und Transportverhaltens im Laufe der Zeit zu bestimmen. Daher mussten die MP-Konzentration hoch genug sein, um sicherzustellen, dass selbst nach einer Reihe von Niederschlagssimulationen und einem möglichen Verlust unter die Pflugschicht, eine nachweisbare Menge MP im Oberboden verbleibt. (ii) Die zugesetzten Konzentrationen waren auch hoch genug, um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch eine potenzielle Hintergrundkontamination aus-

zuschließen. (iii) Die Konzentrationen mussten über der Nachweisgrenze der verwendeten MP-Messungen liegen (Kapitel 2.2.3.2). Auch wenn die verwendete MP-Konzentration relativ hoch war, sind ähnliche Konzentrationen in stark kontaminierten Böden bereits nachgewiesen worden. So fanden beispielsweise Vollertsen und Hansen (2017)⁹² in Ackerlandböden in Dänemark Konzentrationen bis zu $2,4 \cdot 10^5$ MP (10 - 500 μm) Partikel $\cdot \text{kg}^{-1}$ Boden.

⁹² J. Vollertsen, A. Hansen (2017): *Microplastic in Danish wastewater: Sources, occurrences and fate*, The Danish Environmental Protection Agency, Environmental Project No. 1906. ISBN: 978-87-93529-44-1

Ablauf der Regensimulationen

Die Regensimulation (RS) wurde mit einem Weihenstephaner Schwenkdüsenregner (Abbildung 30) durchgeführt⁹³. Der Regensimulator arbeitet mit vier schwenkbaren Düsen (Veejet 80/100) und erzeugt einen medianen Tropfendurchmesser von 1,9 mm, eine mittlere kinetische Regenenergie von $19,1 \pm 2,3 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mm}^{-1}$ (\pm Standardabweichung) und einer mittleren Fallgeschwindigkeit von $6,8 \pm 0,82 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. In vier Testläufen wurde der Regensimulator auf eine Niederschlagsintensität von $60,9 \pm 5,28 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ kalibriert. Die räumliche Homogenität der Niederschlagsverteilung der Parzellen wurde mit 96 Bechern, die in einem $0,3 \text{ m}^2$ Raster unter dem Regner platziert wurden, ermittelt (mittlerer Variationskoeffizient innerhalb des Plots für vier Simulationen: 8,66%). An beiden Versuchsstandorten wurden drei Serien von Regensimulationen durchgeführt: August 2018 (RS1), Juli 2019 (RS2) und November 2019 (RS3). Eine RS bestand aus einer Reihe von zwei 30-minütigen Läufen (Regenintensität $60,9 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$) auf trockenem (Trockenlauf) und nassem (Nasslauf) Boden mit einer 30 min Pause dazwischen. Die Begrenzung entspricht einem Starkniederschlagsereignis mit einer Wiederkehrwahrscheinlichkeit von 50 bis 100 Jahren. Der Oberflächenabfluss aller Läufe wurde alle 2 min mit einer Glasflasche am Abflussblech beprobt (Abbildung 29).



Abbildung 30: Abflussblech (links) des Schwenkdüsenregners (rechts) für die Regensimulation (UniA)

Vor jedem Trockenlauf wurden die Parzellen gepflügt und gewalzt, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, um die gleichen Startbedingungen zu garantieren. Nach der Parzellenvorbereitung wurde der Oberboden auf die Lagerungsdichte und aktuelle MP-Konzentration analysiert. Proben für die Lagerungsdichte wurden mit Standard-Stechzylindern 100 cm^3 (Durchmesser 57 mm; Höhe 40,5 mm) entnommen. Für die aktuelle MP-Konzentration wurden von jeder Parzelle drei Mischproben ($\approx 50 \text{ g}$) aus insgesamt 10 entnommenen Oberbodenproben (kleiner 1 cm)

analysiert. Um das MP-Anreicherungsverhältnis (ER) in den ausgetragenen Sedimentproben zu berechnen, wurde die mittlere MP-Konzentration des Oberbodens und mit der MP-Konzentration der Sedimentproben verglichen. ER-Werte größer 1 weisen auf eine Anreicherung, ER-Werte kleiner 1 auf eine Abreicherung von MP im ausgetragenen Sediment hin. Vor jeder RS und 15 min nach jedem Lauf (trocken und nass) wurde an zehn Stellen innerhalb jeder Parzelle mit einer Bodenfeuchtesonde (ML3 ThetaProbe, Delta-T-Geräte, UK) die Bodenfeuchte des Oberbodens (kleiner 6 cm) gemessen. Zwischen den RS1, 2 und 3 wurden die Parzellen mit einem Unkrautfließenvlies (GTM 13013, $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, Farbe: braun, Material: Polypropylen) abgedeckt, um das Pflanzenwachstum zu unterdrücken. Das wasserdurchlässige Vlies wurde über die Parzellen gespannt,

⁹³ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

sodass kein Kontakt zur Bodenoberflächen bestand. So war der Boden zwar natürlichen Regenmengen ausgesetzt, aber der Splash-Effekt sowie Oberflächenabfluss konnte unterbunden werden. Außerdem war das MP auf den Parzellen so vor Winderosion und UV-Licht geschützt.

Die Edelstahlzylinder wurden im Dezember 2019 nach der letzten Regensimulation RS3 ausgegraben (nach 475 Tagen). Die Bodenmonolithe wurden aus den Zylindern entnommen und in 1-cm dicke Scheiben geschnitten. Um eine mögliche Überschätzung der vertikalen MP-Bewegung am Zylinderrand zu vermeiden, wurde nur ein innerer quadratischer Abschnitt (12 cm × 12 cm) analysiert. Für den Versuch wird angenommen, dass der vertikale Verlust aus der MP-Applikations-Bodenschicht (Tiefe: 3 - 5 cm) in den Edelstahlzylindern, den potenziellen Verlust aus dem Pflughorizont der Parzellen (Tiefen: 0 - 10 cm) präsentiert. Da der Parzellen-Boden im Laufe der Versuche mehrmals gepflügt wurde, kann der Oberboden 0 - 10 cm als homogen durchmischt angesehen werden. Auch die Edelstahl-Netzetaschen wurden ausgegraben (nach 475 Tagen) und hinsichtlich Masseverlust sowie dem äußeren Erscheinungsbild der MP_c-Partikel analysiert (Kapitel 2.1.4.2, 2.3.3).

Ergebnisse

Die Starkregensimulationen ergaben Abflusskoeffizienten von $0,43 \pm 0,19$ ($n = 12$) und $0,60 \pm 0,09$ ($n = 12$) für Trocken- bzw. Nassläufe⁹⁴. Insgesamt waren die Abflussraten aufgrund der hohen Variabilität der Bodenfeuchte (Tabelle 3) zu Beginn der RSs bei den Trockenläufen variabler (Abbildung 31 a, b). Die Nassläufe führten zu sehr ähnlichen Abflussraten auf allen Parzellen (Abbildung 31 a, b), was mit den sehr ähnlichen Feuchtigkeitsbedingungen zu Beginn der Nassläufe korrespondiert (Tabelle 3). Für die Interpretation der Daten ist wichtig zu beachten, dass die Plots (A, B) pro Standort und Simulation sehr ähnliche Abflussmengen ergaben (Abbildung 31 a, b). Der Sedimentaustrag von Trocken- und Nassläufen folgt im Allgemeinen der Dynamik des Oberflächenabflusses (Abbildung 31 c, d). Doch im Gegensatz zum Oberflächenabfluss unterschied sich der durchschnittliche Sedimentaustrag der beiden Böden in den Nassläufen signifikant ($p = 0,03$). Auf dem schluffigen Lehm wurde im Durchschnitt 31% mehr Sediment ausgetragen. Der Sedimentaustrag während der Nassläufe nahm von RS1 zu RS3 deutlich zu (Abbildung 31 c, d).

Tabelle 3: Mittlere Bodenfeuchte gemessen in Volumenprozent (Vol.-%) an zehn Punkte je Parzelle (Oberboden < 6 cm) vor Beginn der Regensimulationen (RS), 15 min nach den Trockenläufen und 15 min nach den Nassläufen; für die Bodenfeuchte innerhalb der Parzellen wird die Variabilität als \pm Standardabweichung angegeben.

Boden	RS	vor RS (vol.-%)	nach Trockenlauf (vol.-%)	nach Nasslauf (vol.-%)
Lehmiger Sand	1	9.86 ± 2.35	35.4 ± 3.18	35.4 ± 3.56
	2	18.4 ± 3.69	35.8 ± 1.65	36.1 ± 1.14
	3	34.9 ± 2.94	36.6 ± 2.19	41.0 ± 2.74
Schluffiger Lehm	1	21.1 ± 4.22	35.6 ± 3.17	36.1 ± 2.92
	2	23.0 ± 6.77	39.7 ± 3.40	40.4 ± 2.84
	3	33.9 ± 3.83	35.4 ± 3.52	37.8 ± 2.50

⁹⁴ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

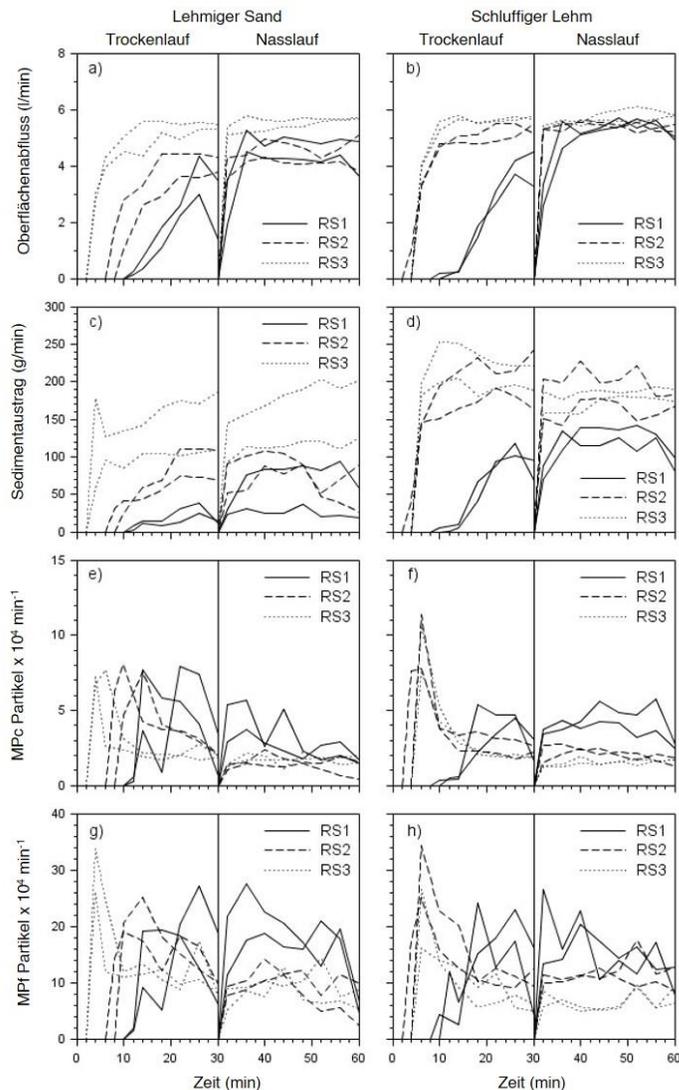


Abbildung 31: Oberflächenabfluss (a, b), Sedimentausttrag (c, d), ausgetragenes grobes Mikroplastik (MPc, 250-300 µm; e und f) und ausgetragenes feines Mikroplastik (MPf, 53 - 100 µm; g und h) während der Regensimulationen 1, 2 und 3 (RS1, RS2 und RS3) in beiden Bodenarten (schluffiger Lehm und lehmiger Sand). Jede Simulation wird mit zwei Linien dargestellt, die die beiden installierten Parzellen A und B auf jedem Bodentyp darstellen. Die X-Achse zeigt die Zeit eines Regensimulationenlaufs (0 - 30 min Trockenlauf, 30 - 60 min Nasslauf) (UniA)

Während der Trockenläufe waren die MP-Austrägen variabler im Vergleich zu den Sedimentaustträgen (Abbildung 31). Der MP-Austrag erreichte seinen Höhepunkt bereits mit dem ersten Einsetzen des Oberflächenabflusses, der in dieser Phase des Experiments noch minimal war. Die durchschnittliche MP-Austragsraten während Trocken- und Nassläufen lagen zwischen $3,0 \pm 1 \cdot 10^4$ ($n = 12$) und $2,9 \pm 1,1 \cdot 10^4$ MP_c Partikel·min⁻¹ ($n = 12$) und $12 \pm 3,3 \cdot 10^4$ ($n = 12$) und $13 \pm 3,5 \cdot 10^4$ MP_f Partikel·min⁻¹ ($n = 12$) für den schluffigen Lehm- bzw. lehmigen Sand (Abbildung 31e-h)⁹⁵. Bei den Nassläufen gab es keinen signifikanten Unterschied beim MP-Austrag auf unterschiedlichen Böden, sowohl für MP_c, als auch für MP_f, während der Sedimentausttrag des schluffigen Lehms signifikant ($p = 0,03$), um den Faktor 1,91 größer war wie der des lehmigen Sandbodens. Im Gegensatz zum zunehmenden Sedimentausttrag über die Zeit (RS1 zu RS3), nahm der Austrag von MP an beiden Teststandorten ab. Insgesamt wurde effektiv mehr MP_c ausgetragen, als MP_f (Tabelle 4).

⁹⁵ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

Tabelle 4: Mittlerer lateraler Mikroplastik-Verlust (MP_f = feines MP, 53 - 100 μm ; MP_c = grobes MP, 250 - 300 μm). Verlust nach Regensimulation 1, 2 und 3 (RS1, RS2 und RS3) und mittlerer vertikaler MP_c - und MP_f -Verlust in Prozent (Stahlzylinder) bezogen auf MP_c - und MP_f -Mengen, die dem Oberboden zu Beginn des Versuchs zugegeben wurden. Der laterale Verlust stellt den Mittelwert von zwei Parzellen pro Standort dar ($n = 2$), der vertikale Verlust stellt den Mittelwert \pm Standardabweichung von drei Zylindern pro Standort dar ($n = 3$).

	Regensimulations-Parzellen				Stahlzylinder
	RS1	RS2	RS3	Gesamt	vertikaler Verlust (%)
MP_c					
schluffiger Lehm	4.70	4.65	4.01	12.8	1.51 \pm 1.67
lehmiger Sand	4.80	3.86	3.75	11.9	2.95 \pm 1.17
MP_f					
schluffiger Lehm	0.79	0.80	0.50	2.08	5.01 \pm 1.67
lehmiger Sand	0.84	0.68	0.67	2.18	5.87 \pm 3.20

Die Niederschlagssimulationen zeigten, dass MP_c und MP_f präferenziell durch Bodenerosion ausgetragen wird, erkennbar an einem durchschnittlichen Anreicherungsfaktor von $3,95 \pm 3,71$ und $3,17 \pm 2,58$ für alle RSs ($n = 24$) ersichtlich wird (Abbildung 32)⁹⁶. Trotz des größeren Mittelwerts bei MP_c , konnte aufgrund der hohen Variabilität kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Plastikgrößen nachgewiesen werden (Abbildung 32). Auch die Unterschiede zwischen den Standorten waren aufgrund der hohen Variabilität der einzelnen Probenwerte nicht signifikant (Abbildung 32). Die Anreicherungsfaktoren für MP_c und MP_f waren in den Trockenläufen (MP_c ER = $5,45 \pm 4,48$; MP_f ER = $3,90 \pm 2,93$; $n = 12$) wesentlich höher und variabler als bei den Nassläufen (MP_c ER = $2,43 \pm 1,69$; MP_f ER = $2,44 \pm 1,94$; $n = 12$) (p kleiner 0,01)⁹⁶. Der Gesamtaustrag von MP pro (Nass-)Lauf, war mehr oder weniger stabil für alle Läufe und beide Böden. Der nahezu gleiche absolute MP_c - und MP_f -Austrag auf beiden Böden ergibt aus der Kombination einer geringeren MP-Anreicherung im schluffigen Lehm (Abbildung 32 b, d) und der höheren Erodierbarkeit des schluffigen Bodens, die zu mehr Erosion und Sedimenttransport führen (Abbildung 31 c, d). Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass unsere Ergebnisse darauf hinweisen, dass auch sandige Böden, die in der Regel nicht als sehr erodierbar gelten, eine wesentliche MP-Quelle darstellen können.

Für die getesteten MP-Partikel konnte ein präferenzielles Erosions- und Transportverhalten im Vergleich zum Ausgangsboden der Parzelle festgestellt werden. Dies zeigt sich in durchschnittlichen Anreicherungsfaktoren größer 1 während allen RSs (Abbildung 32). Dies bestätigt die Hypothese, dass Partikel mit geringer Dichte bevorzugt erodiert werden. Vergleichbare Ergebnisse zu MP-Erosion liegen in der Literatur nicht vor, die Ergebnisse sind aber konsistent mit experimentellen Erkenntnissen der Erosion von partikulärer organischer Substanz (auch mit Dichten unter $1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

⁹⁶ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

Martínez-Mena et al. (2012)⁹⁷, Müller-Nedebock und Chaplot (2015)⁹⁸ und Wang et al. (2013)⁹⁹ fanden beispielsweise Anreicherungsfaktoren für partikuläre organische Substanzen zwischen 1,37 und 2,9 bei Parzellenversuchen. Jüngste Arbeiten zur Mobilisierung von MP durch Winderosion bestätigen ebenfalls den bevorzugten MP-Transport von 212 µm Partikeln mit Anreicherungsfaktoren bis 5 aufgrund der geringen Dichte¹⁰⁰.

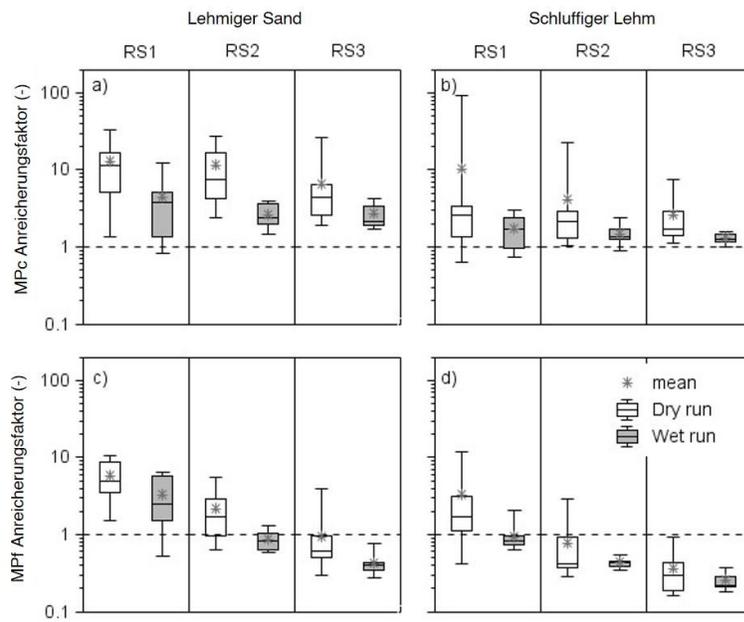


Abbildung 32: Mikroplastik (MP) Anreicherungsfaktoren von groben MP (MP_c, 250 - 300 µm) Partikeln (a, b) und feinen MP (MP_f, 53 - 100 µm) Partikeln (c, d) im ausgetragenen Sediment von beiden Standorten (lehmiger Sand und schluffiger Lehm) während der Regensimulationen 1, 2 und 3 (RS1, RS2 und RS3). Eine präferentielle Erosion von MP zeigt sich in allen Simulationen durch einen mittleren Anreicherungsfaktor > 1. Boxplots stellen alle Einzelprobenwerte während der Durchläufe dar und zeigen den Median sowie das 1. und 3. Quartil, Whisker geben das Minimum und das Maximum an; die Sterne zeigen Mittelwerte pro Lauf; die gestrichelte Linie entspricht der relativen Anfangskonzentration im Oberboden (Anreicherungsfaktor = 1). (UniA)

Die MP-Konzentrationen im ausgetragenen Sediment nahmen im Laufe der Zeit ab. Dies ist auf eine zunehmende Bindung an die mineralische Bodensubstanz oder Einschluss in Aggregate (Abbildung 33) und einer allgemeinen Verringerung der MP-Konzentrationen im Oberboden zurückzuführen. Letzteres hat zwei wesentliche Gründe: (i) Die MP-Konzentrationen im Oberboden sanken aufgrund dem lateralen Verlust durch Oberflächenabfluss und Erosion. Verglichen mit den Startbedingungen gab es einen Gesamtverlust (Trocken- und Nassläufe) von $5,20 \cdot 10^6$ MP_c Partikel (12,8%) pro Parzelle auf schluffigen Lehm und $4,86 \cdot 10^6$ MP_c Partikel (11,9%) auf lehmigem Sand über alle RSs (Tabelle 4)¹⁰¹. Das führt zu einem durchschnittlichen MP_c-Verlust von 4,25% (bei schluffigen Lehm) und 3,98% (bei lehmigem Sand) pro Starkregenereignis. Für MP_f gab es einen Gesamtverlust von $21,2 \cdot 10^6$ Partikel (2,08%) pro Parzelle auf schluffigen Lehm und $22,2 \cdot 10^6$ Partikel

⁹⁷ M. Martínez-Mena, J. López, M. Almagro, J. Albaladejo, V. Castillo, R. Ortiz, C. Boix-Fayos (2012): Organic carbon enrichment in sediments: Effects of rainfall characteristics under different land uses in a Mediterranean area, *Catena* 94, 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.02.005>

⁹⁸ D. Müller-Nedebock, V. Chaplot (2015): Soil carbon losses by sheet erosion: a potentially critical contribution to the global carbon cycle. *Earth Surface Processes and Landforms* 40, 1803-1813. <https://doi.org/10.1002/esp.3758>

⁹⁹ Z. Wang, G. Govers, K. Van Oost, W. Clymans, A. Van den Putte, R. Merckx (2013): Soil organic carbon mobilization by interrill erosion: Insights from size fractions, *Journal of Geophysical Research* 118, 348-360. <https://doi.org/10.1029/2012JF002430>

¹⁰⁰ J. E. Bullard, A. Ockelford, P. O'Brien, C. McKenna Neuman (2021): Preferential transport of microplastics by wind, *Atmospheric Environment* 245, 118038. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118038>

¹⁰¹ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

(2,18%) auf lehmigem Sand (Tabelle 4)¹⁰². Dies führt zu einem durchschnittlichem MP_f Verlust von 0,69% (bei schluffigen Lehm) und 0,73% (bei lehmigem Sand) für ein einzelnes Starkregenereignis. (ii) Die MP-Konzentrationen im Oberboden nahmen zudem im Laufe der Zeit durch vertikalen Verlust unter den Bearbeitungshorizont ab. In unserer Studie wurde das aufgetragene MP in einer Tiefe bis zu 0,42 m in der Bodensäule gefunden. Der vertikale Gesamtverlust innerhalb von 1,5 Jahren unter den Applikationshorizont (3 - 5 cm) betrug $1,51 \pm 1,67\%$ und $2,95 \pm 1,17\%$ sowie $5,01 \pm 1,67\%$ bis $5,87 \pm 3,20\%$ ($n = 3$) für MP_c und MP_f in schluffigen Lehm bzw. lehmigen Sand¹⁰². Dies zeigt deutlich, dass bei dem Verlust von MP auf erosionsanfälligen Böden, für größere MP_c-Partikeln die laterale Bodenerosion und für kleine MP_f-Partikel die vertikale Verlagerung unter den Pflughorizont dominiert.

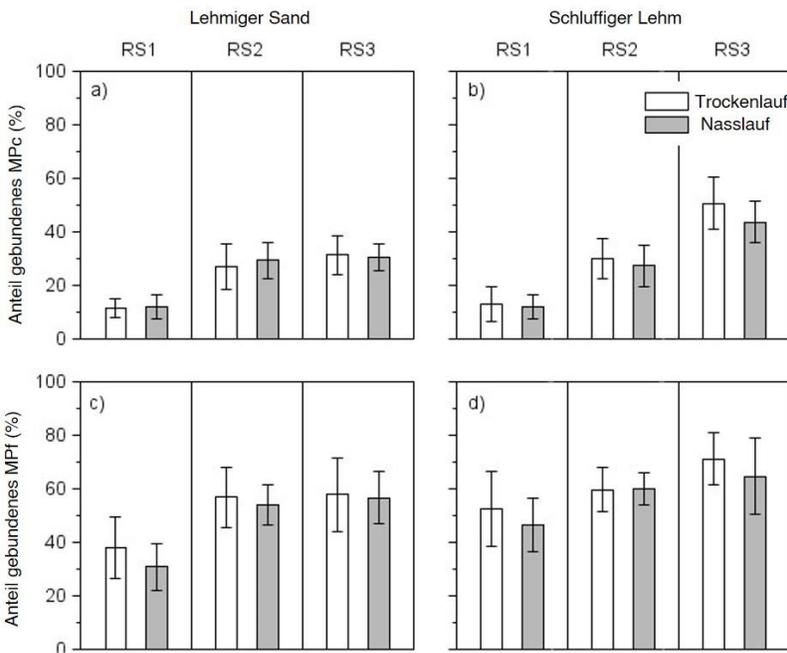


Abbildung 33: Die zunehmende Menge an grobem Mikroplastik (MP_c-geb, 250 - 300 µm) Partikel (a, b) und feinem Mikroplastik (MP_f-geb, 53 - 100 µm) Partikel (c, d) im ausgeprägten Sediment, das während der Regensimulationen 1, 2 und 3 (RS1, RS2 und RS3) auf zwei Bodenarten (lehmiger Sand und schluffiger Lehm) an Bodenpartikel oder Aggregate gebunden war. (UniA)

Durch die Aggregatfraktionierung und der zweistufigen Dichtentrennung in der Probenaufbereitung (Abbildung 13), konnte im Laufe der Zeit eine deutlich zunehmende Anhaftung zwischen MP und mineralischen Partikeln nachgewiesen werden, was sich in der Zunahme des gebundenen MP_c und MP_f zeigt (Abbildung 33). Dieser Effekt war deutlich höher bei MP_f ($53,9 \pm 12,5\%$ der Partikel waren an Bodenaggregate gebunden; $n = 24$) im Vergleich zu MP_c ($26,4 \pm 12,9\%$ der Partikel waren an Bodenaggregate gebunden; $n = 24$) (p kleiner 0,01)¹⁰². Die MP-Boden-Interaktion war für die feinere Bodenmatrix (schluffiger Lehm) ausgeprägter, Trocken- und Nassläufe ergaben keine signifikanten Unterschiede. Während der letzten Regensimulation (RS3) waren $38,9 \pm 10,2\%$ (MP_c; $n = 8$) und $62,1 \pm 13,1\%$ (MP_f; $n = 8$) des erodierten MP an Bodenpartikel oder Aggregate gebunden¹⁰².

¹⁰² R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

Durch das Versuchsdesign dieser Studie, bezieht sich das untersuchte Transportverhalten der MP-Partikel hauptsächlich auf den Prozess der flächenhaften Erosion. Die analysierte Anreicherung des MP im angelieferten Sediment ist im Zusammenhang mit der Parzellengröße zu sehen. Im Landschaftsmaßstab kann aufgrund von zwei gegensätzlichen Prozessen ein unterschiedliches Ausmaß der An- oder Abreicherung von MP im ausgetragenen Sediment auftreten: (i) Nicht-selektive Erosion von Rillen und Gräben kann eine wichtige Rolle auf der Hang- bis zur Einzugsgebietsebene spielen, was zu einer Verringerung der durch flächenhafte Erosion induzierten MP-Anreicherung führt. (ii) Währenddessen sollte die bevorzugte Deposition schwererer mineralischer Partikel in der Landschaft die Anreicherung von MP in Sedimenten erhöhen, die bis in Gewässer getragen werden. Unseres Wissens gibt es keine MP-Studien, die dies belegen. Jedoch gibt es eine Analogie zu den Prozessen der Erosion, des Transports und der Ablagerung von organischem Kohlenstoff im Boden, die auch eine Anreicherung auf der Fläche bis zum Einzugsgebietsmaßstab zeigt^{103, 104}.

Erwartungsgemäß konnte nach 475 Tagen kein signifikanter Abbau der verwendeten HDPE-Partikel im Boden festgestellt werden. Das Gewicht der vergrabenen MP_c hatte sich leicht erhöht (mittlere Differenz + 2,03 ± 1,03 %; n = 6) weil anhaftende Tonpartikel mit der Ultraschallbehandlung nicht vollständig entfernt werden konnten. Es gab auch keine optische Veränderung der Partikeloberfläche, die mit dem Digital-Mikroskop (200-fache Vergrößerung) untersucht wurde.

Da wir in unserer Studie nur HDPE-Partikel eines Materials in zwei Größenfraktionen analysiert haben, stellt sich die Frage, ob die Ergebnisse unserer Studie verallgemeinert werden können. Offensichtlich sollten andere MP-Partikel mit ähnlicher Größe, Form und Dichte ein etwas ähnliches Verhalten während Erosionsprozessen zeigen. Als am häufigsten verwendete Kunststoffe haben auch andere PE-Typen, Polypropylen (PP) und Polystyrol (PS) geringere Dichten als mineralische Böden. Es sollte eine ähnliche größenabhängige bevorzugte Erosion vorliegen, solange diese Partikel eine ähnliche Form wie das getestete HDPE haben. Beim schwereren Polyethylenterephthalat (PET) (Dichte bis 1,67 g·cm⁻³) kann es einige Unterschiede geben, insbesondere in Ablagerungsbereichen, in denen sich Partikel absetzen können, die wesentlich schwerer als Wasser sind.

Obwohl es viele ähnliche Eigenschaften gibt, verhalten sich die Polymere unter bestimmten chemischen Bedingungen anders. Beispielsweise hängt das Sorptionsverhalten von MP vom pH-Wert ab. Während PS bei einem pH-Wert unter 7,1 negativ geladen ist, bleibt das Sorptionsverhalten von PE und PP bis zu einem pH-Wert von 11 stabil und negativ. Auf der Feldseite dieser Studie lag der pH-Wert bei 7,1 (schluffiger Lehm) und 6,9 (lehmiger Sand), was je nach Art des Polymers zu einer unterschiedlichen kinetischen Sorption der Bodenpartikel führen könnte¹⁰⁵. Möglicherweise würde PS aufgrund eines geringeren Sorptionsverhaltens im Vergleich zu PE leichter erodiert.

¹⁰³ I. Bertol, F. Engel, A. Mafra, O. Bertol, S. Ritter (2007) Phosphorus, potassium and organic carbon concentrations in runoff water and sediments under different soil tillage systems during soybean growth, *Soil and Tillage Research* 94(1), 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.still.2006.07.008>

¹⁰⁴ F. E. Rhoton, W. E. Emmerich, D. C. Goodrich, S. N. Miller, D. S. McChesney (2006): Soil geomorphological characteristics of a semiarid watershed: influence on carbon distribution and transport, *Soil Science Society of America Journal* 70, 1532-1540. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0239>

¹⁰⁵ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Form des MP. Insbesondere bei Fasern, die typischerweise in Klärschlamm vorkommen wäre ein konservativeres Erosions- und Transportverhalten zu erwarten. Dies ist jedoch etwas spekulativ und erfordert offensichtlich mehr Forschung, um die Erosion als Weg von MP von Böden zu Oberflächengewässern zu beleuchten.

2.4.4.3 Vertikale Verlagerung – Kleinlysimeter (LfU, UniA)

Makroplastik das sich in und auf Böden findet zerfällt mit der Zeit zu Mikroplastik. Inwieweit sich Mikroplastik in Böden verlagert, kann durch Modellversuche mit der Beregnung von Kleinlysimetern betrachtet werden. Mit Hilfe dieser Methode wurde beispielsweise bereits die Mobilität von Metall-Nanopartikeln¹⁰⁶ oder perfluorierten Chemikalien¹⁰⁷ in verschiedenen Böden untersucht. Idealerweise bildet ein (Klein-)Lysimeter (KLy) einen ungestörten Bodenmonolith mit allen Poren verschiedener Größen, Bodenlebewesen und Bodenarten ab (Abbildung 34). Um eine solche Bodensäule zu gewinnen ist eine schonende Entnahme, möglichst ohne Stauchung des Bodens durch Druckausübung z. B. durch Einschlagen des Stahlmantels wichtig. Zur Entnahme wurde die Entnahmetechnik der Firma UGT GmbH (Münchberg) angewendet, die durch eine spezielle Fräsvorrichtung die Gewinnung eines möglichst ungestörten, ungestauchten Bodenmonoliths erlaubt (Abbildung 35 a).

Die Bodensäulen wurden in Nachbarschaft zu den in Kapitel 2.4.4.2 genutzten Versuchsflächen gewonnen. Pro Standort wurden zwei Kleinlysimeter mit einem Durchmesser von 30 cm und einer Höhe von 60 cm entnommen. Die untersten ca. 2 cm wurden vor Ort entfernt und durch Quarzsand (Korngrößen 0,4 - 0,8 und 1 - 3 mm) als Filtersubstrat ersetzt und das untere Ende der Bodensäule mit einer Bodenplatte mit mittigem Auslauf verschlossen. Die Kleinlysimeter 1 und 2 enthalten einen schluffigen Lehm Boden vom Standort Dürnast bei Freising bei dem die Schlufffraktion mit rund 60% dominiert. Die Kleinlysimeter 3 und 4 enthalten einen schwach tonig-schwach lehmigen Sandboden vom Standort Straßmoos bei Neuburg a.d. Don. bei dem die Sandfraktion mit rund 73% überwiegt. Beide Böden haben einen pH im Bereich von 6,7 - 7,7. Der Skelettanteil (Partikel größer 2 mm) des schluffig-lehmigen Bodens variiert je nach Tiefe von 0,1 - 3,3%, beim lehmigen Sandboden hingegen von 0,8 - 11,24%. Detaillierte Informationen zur Bodenzusammensetzung sind im Anhang A in Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengestellt.

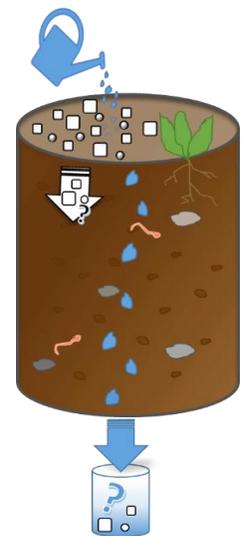


Abbildung 34:
Schematische Darstellung eines Kleinlysimeterversuchs (LfU)

¹⁰⁶ M. Maier (2016): *Abschlussbericht: Mobilität und Verhalten von Nanopartikeln in der Umwelt*. Unter Mitarbeit von Michael Gierig und Martin Wegenke. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt. https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/nanopartikel/mobilitaet_verhalten/doc/abschlussbericht_mobilnanoprojekt.pdf, zuletzt geprüft am 01.09.2021

¹⁰⁷ H. Ulrich, M. Gierig, G. Hübner, A. Thie (2014): *Transport, Mobilisierungsverhalten und Bewertung von PFC in Böden*, Stadt Marktredwitz (Hg.): 8. Marktredwitzer Bodenschutztag, 8.-10.10.2014. Marktredwitzer Bodenschutztag. Marktredwitz, S. 118–124. https://www.lfu.bayern.de/boden/bodenschutztag/doc/mbt_2014.pdf, zuletzt geprüft am 01.09.2021

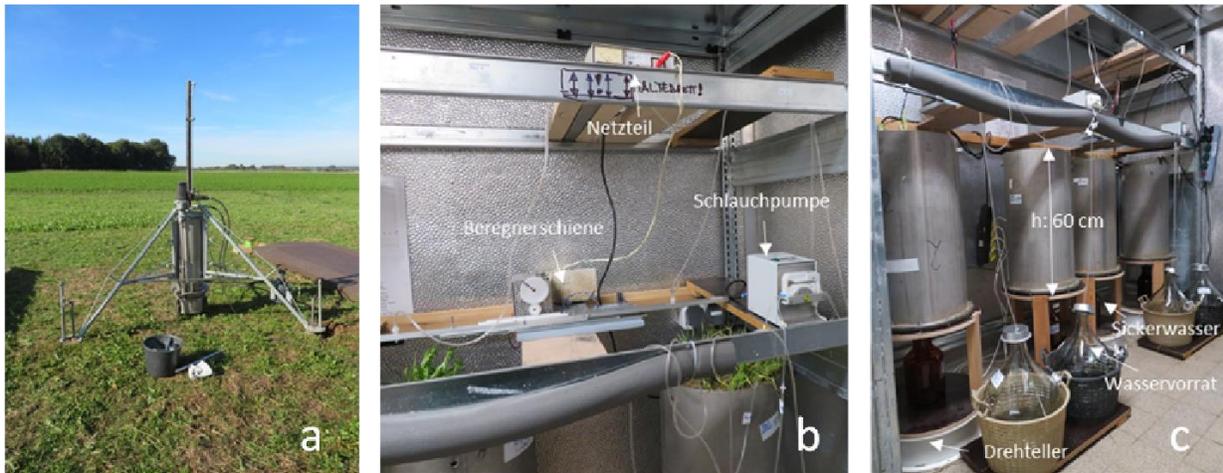


Abbildung 35: Entnahme eines Kleinlysimeters auf der Versuchsfläche Straßmoos (a), Aufbau des Kleinlysimeterversuchs im Labor (b, c) (LfU)

Der Versuchsaufbau fand in einem auf 10 °C temperierten, tageslichtfreien Labor statt (Abbildung 35 b und c). Der Bewuchs der Bodensäulen wurde an der Oberfläche abgeschnitten, um Störungen der Bodensäule durch das Entfernen von Wurzeln zu vermeiden und trocknete während einer Trockenphase von ca. 6 Monaten vor Versuchsbeginn ab. Die Trockenphase sollte dazu dienen, dass bei Versuchsstart Wasser nur noch möglichst in Fein- und Mittelporen enthalten ist. Kurz vor Versuchsbeginn wurden ca. 3 cm des Oberbodens abgetragen und die Monolithe mit Leitungswasser konditioniert um Artefakte durch Trockenrisse zu minimieren. An dieser Stelle waren bereits mögliche Wege zur Mobilisierung entlang der Bodensäule erkennbar: Wurzel- und Wurmgänge (Abbildung 36 a). Das Ausgangsgewicht der Bodensäulen betrug zwischen 75 und 80 kg zu Versuchsbeginn.

Als Testmaterial diente HDPE in verschiedenen Größenklassen (0,14 g: kleiner 53 µm, 0,71 g: 53 - 100 µm, 3,53 g: 250 - 300 µm, Schaetti Fix 1820, Schaetti AG, CH) und PS (0,14 g: 41 µm, sphärisch, fluoreszierend, BS-Partikel, D), das auf der Oberfläche der konditionierten Kleinlysimeter verteilt wurde (Abbildung 36 b). Der entnommene Oberboden wurde anschließend wieder aufgegeben (Abbildung 36 c). Um zu erkennen, wann das Wasser des Beregnungsversuchs das Säulenende erreicht, wurde eine Salzlösung als Tracer mitaufgegeben (Kaliumbromid in destilliertem Wasser, 54 g Br⁻ pro m²).



Abbildung 36: Kleinlysimeter mit erkennbaren Wurzel- und Wurmgingen und Raster zur MP-Applikation (a), nach Applikation von Mikroplastik (b) und vor Start des Beregnungsversuchs (c) (LfU)

Der Beregnungsversuch lief über 169 Tage von der Partikelauflage bis zur Entnahme des letzten Sickerwassers. Zur flächigen Beregnung der Monolithe wurde eine Apparatur verwendet, die 2012 am LfU-Standort Wielenbach entwickelt wurde: Eine an eine Schlauchpumpe angeschlossene Motorschiene überfährt die sich darunter rotierende Monolithoberfläche. Durch das Zusammenspiel der Rotation der Säule und der Horizontalbewegung der Schiene werden die Wassertropfen flächig über die Oberfläche verteilt. Durch den Einsatz von Schlauchpumpen konnte das aufgetragene Volumen innerhalb der Beregnungsintervalle variiert werden. Die vier Kleinlysimeter wurden so über diesen Zeitraum mit steigender Intensität und Dauer von 0,2 mm/h für 8 h bis hin zu 1,0 mm/h für 20 h in Summe mit jeweils rund 55 Litern Leitungswasser beregnet. Die mittlere Intensität pro Intervall lag dabei unter Einbezug von Beregnungspausen zwischen 0,07 und 0,77 mm/h (Abbildung 37 a). Das Gesamtvolumen entspricht einer kumulierten Niederschlagshöhe von 777 ± 19 mm, was etwas über den mittleren jährlichen Niederschlagshöhe der beiden Standorte liegt: 764 ± 457 mm am Standort Freising (DWD-Daten 1885-2018 für benachbarten Standort Weihenstephan-Dürnast) und 692 ± 600 mm bei Straßmoos (DWD-Daten 1911-2018 für benachbarte Standorte Tagmersheim, Nassenfels, Rain am Lech). Leichte Abweichungen im kumulierten Beregnungsvolumen der Kleinlysimeter (Gesamtsumme $55 \pm 1,3$ L bzw. 777 ± 19 mm, n: 4) sind bedingt durch Schwankungen der Schlauchpumpen bzw. Schläuche (Abbildung 37 b (—)). Im Beprobungszeitraum wurden jeweils rund $47 \pm 1,3$ L Liter (n: 4) an Sickerwasser gewonnen, die 651 ± 18 mm entsprechen.

Zwischen den einzelnen Monolithen und den beiden Bodenarten bzw. Standorten sind hierbei kaum Unterschiede im Sickerwasservolumen und –verlauf erkennbar (Abbildung 37 b (- - -)). Das aufgetragene Volumen und die Beregnungsdauer bis zum ersten Sickerwasser variiert jedoch zwischen den Monolithen. Während bei KLy 1 bedingt durch einen Randablauf nach der Konditionierung mit rund 2 Litern bzw. 28 mm Leitungswasser bereits Sickerwasser gesammelt werden konnte waren bei KLy 2 mit demselben Bodentyp rund 4 Liter bzw. 57 mm (Tag 22) nötig. Die beiden sandig-lehmigen Bodenmonolithe benötigten rund 4 Liter (KLy 3, Tag 22) bzw. 7 Liter bzw. 75 mm (KLy 4, Tag 31) bis zum ersten Sickerwasser. D. h. nach der Aufnahme dieser Volumina war die Feldkapazität der jeweiligen Böden überschritten und die Fein-, Mitte I-, und engen Grobporen (Anhang A, Tabelle 9) vollständig gefüllt.

Wöchentlich wurde das anfallende Sickerwasser auf verschiedene Parameter wie pH, Leitfähigkeit (Multi 3430, WTW, Deutschland), Trübung: (TL2310, Hach Lange, Deutschland) und die Bromid-, Nitrat- und Sulfat-Konzentration (Sykam IV, Sykam, Deutschland) untersucht. Zur Erfassung möglicher emittierter Kunststoffpartikel wurde das Sickerwasser auf 10 µm-Edelstahlfilter filtriert und mikroskopisch untersucht wie in Kapitel 2.1.4.1 beschrieben. Zur Erfassung möglicher Blindwerte während des Versuchs wurden für relevante Arbeitsschritte Blindwertproben erstellt und analog zu den Sickerwasserproben mikroskopisch untersucht. Die gefundenen Partikelzahlen sind mit ebendiesen Blindwerten korrigiert.

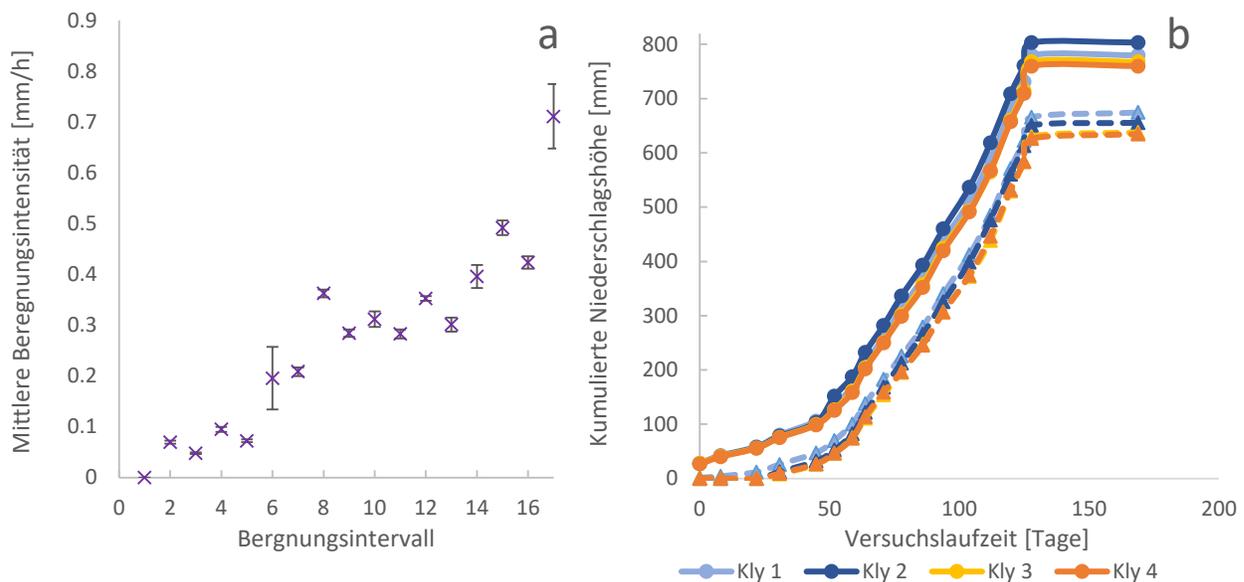


Abbildung 37: Mittlere Beregnungsintensität pro Intervall (a) und kumulierte Volumina der Beregnung (—) und des Sickerwassers (- - -) für alle vier Kleinlysimeter (KLy) (b) (LfU)

Ergebnisse (LfU)

Durch die Verwendung von Kaliumbromid als Tracer ist eine Verfolgung der Sickerwasserfront möglich. Einen ersten Anstieg der Bromidkonzentration konnte im Sickerwasser der beiden sandig-lehmigen (KLy 3 und 4) und eines der schluffig-lehmigen Kleinlysimeter (KLy 2) nach 59 Tagen festgestellt werden (Abbildung 38 a (---)). Das andere schluffig-lehmige Kleinlysimeter (KLy 1) zeigte bereits nach 52 Tagen einen leichten Anstieg der Bromidkonzentration. Nach 64 Tagen stieg die Konzentration bei allen 4 Kleinlysimetern sprunghaft an und erreichte bis zum Ende der Laufzeit den Ausgangsgehalt von 4000 mg Bromid zu $100 \pm 4\%$ (Abbildung 38 b (---)). Betrachtet man das Beregnungsvolumen und den Sickerwasseranfall so passierte eine Menge an Wasser, die vier Monolithen die $84 \pm 2\%$ des aufgetragenen Volumens entspricht. Die verbleibenden 16% des aufgetragenen Volumens müsste demnach in den Poren des Monolithen aufgenommen worden sein. Jedoch zeigt ein Vergleich der Gewichte der Monolithen vor Versuchsbeginn und 6 Wochen nach Beregnungsende bzw. 1 Woche nach der letzten Beprobung, dass nur $6 \pm 1\%$ (n: 4) des aufgetragenen Wassers in den Monolithen verblieben. Dies entspricht im Falle der beiden schluffig-lehmigen Kleinlysimetern 7,4 (KLy 1) bzw. 10,4 (KLy 2) Liter und im Falle der beiden sandig-lehmigen KLy 9,2 (KLy 3) bzw. 8,8 (KLy 4) Liter, die in die Porenstruktur der Bodensäulen aufgenommen wurden. Der Verbleib der restlichen 10% des aufgetragenen Volumens konnte nicht abschließend geklärt werden.

In den Sickerwässern aller vier Kleinlysimeter finden sich mit der in Kapitel 2.1.4.1 beschriebenen Methodik detektierbare Partikel. In Summe wurden jeweils zwischen ca. 4.000 - 17.000 Partikel (Abbildung 38 b (—)) in den untersuchten Sickerwasserproben nachgewiesen, wobei bei zwei Kleinlysimetern ein bzw. zwei Proben nicht verwertbar waren (*: Probenfilter beschädigt). Für die Anzahl der aufgetragenen Plastikpartikel wurde über die Einwaage eine Abschätzung getroffen. Bei den beiden größeren Größenklassen kann auf einen von der Universität Augsburg empirisch ermittelten Zusammenhang zwischen Partikelanzahl und Gewicht zurückgegriffen werden¹⁰⁸. Demnach wurden rund 400.000 Partikel der Größenklasse 250 - 300 µm und 10 Millionen Partikel der Größenklasse 53 - 100 µm pro Kleinlysimeter aufgegeben. Die verwendeten PS-Partikel sind sphärisch. Demnach kann deren Anzahl über das Kugelvolumen abgeschätzt werden: rund 3,6 Millionen Partikel pro Kleinlysimeter. Für die feine Fraktion an HDPE-Partikeln wurden zwei Varianten als mögliche Minimal- und Maximalanzahl berechnet ausgehend von der Größenbestimmung für den Maximal- und Minimaldurchmesser der Partikel aus digitalmikroskopischen Aufnahmen der Universität Augsburg. Unter der Annahme des minimalen Durchmessers als Kugeldurchmesser würden rund 20 Millionen Partikel der kleinsten Fraktion aufgetragen. Mit der Annahme eines Ellipsoid kommt man zur Annahme, dass rund 3 Millionen Partikel aufgegeben wurden. Für die Gesamtzahl der verwendeten Partikel wird der Mittelwert der minimalen und maximalen Schätzung für die kleinste PE-Fraktion angenommen. In Summe wurden so schätzungsweise rund 26 Millionen PE- und PS-Partikel aufgetragen.

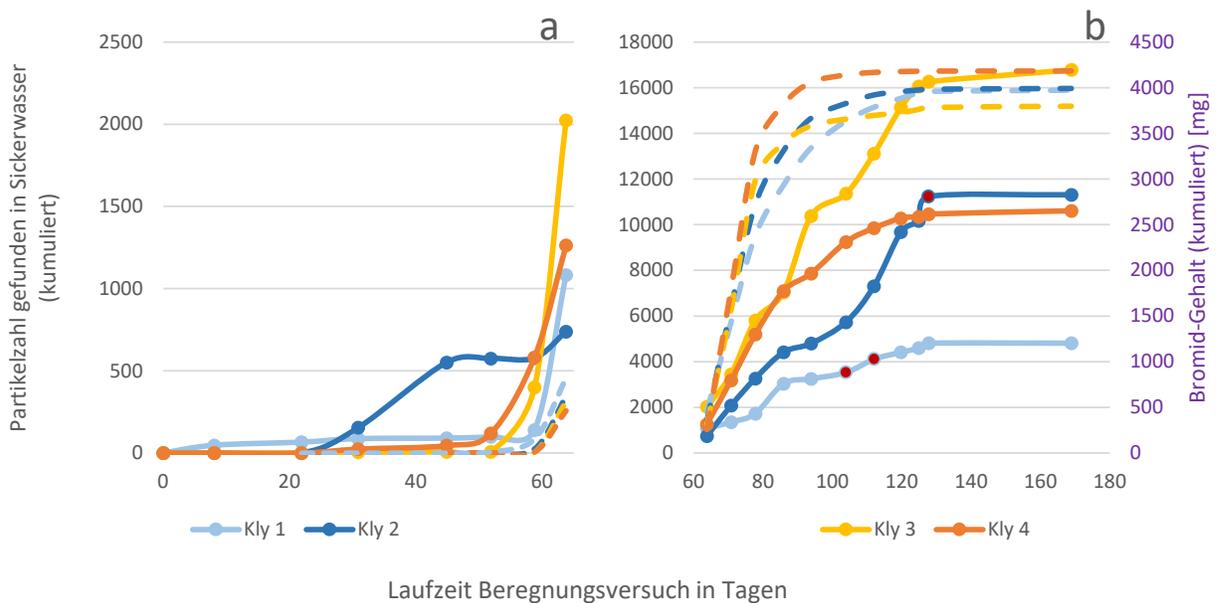


Abbildung 38: Kumulierte Partikelzahlen (—) und Bromid-Gehalte (- - -) in Sickerwasserproben der vier Kleinlysimeter bis Tag 64 (a) und von Tag 64 – 169 (b). Rot markiert: Probe nicht verwertbar (LfU)

¹⁰⁸ R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* 795, 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>

Ausgehend von diesen Ausgangswerten führen die detektierten Partikelzahlen zum Schluss, dass weniger als 0,1% der aufgegebenen Partikel im Versuchszeitraum die Bodensäule (Länge: 60 cm) komplett passiert haben. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass insbesondere kleinere Partikel im Sickerwasser bzw. auf dem untersuchten Filter agglomerierten und es somit zu einer Unterbestimmung kommt.

Betrachtet man die einzelnen Kleinlysimeter so ist mit fortschreitender Beregnungsdauer und steigender kumulierter Niederschlagsmenge ein Anstieg des Partikelaustrags erkennbar, jedoch ist dieser Verlauf nicht für jeden Bodentyp und jedes Lysimeter gleich (Abbildung 38 a und b (—)). Für KLy 3 und 4 geht der Anstieg des Partikelaustrags auch mit dem Durchbruch des Tracers Kaliumbromid einher. Bei KLy 1 und 2 wurden bereits vor Durchbruch der Sickerwasserfront ab Tag 59 vermehrt Partikel im Sickerwasser detektiert. Zudem weisen die ausgetragenen Partikelzahlen starke Schwankungen zwischen den Beregnungsintervallen auf, wie in Abbildung 38 a für KLy 2 beispielsweise an einer Plateauphase von Tag 45 bis 59 erkennbar ist. Die vereinzelt Anstiege der Partikelzahlen und der hohe Anteil an Partikeln größer 200 µm in einzelnen Sickerwasserproben (Abbildung 39) deuten vielmehr auf eine stoßweise Mobilisierung von Partikeln entlang von Makroporen, wie Wurzel- oder Wurmgingen hin.

Die Erfassung weiterer Parameter im Sickerwasser zeigt einen deutlichen Rückgang der Nitrat-Konzentration im Sickerwasser aller vier Kleinlysimeter im Mittel um 93%. Der Sulfat-Gehalt im Sickerwasser der sandig-lehmigen Lysimeter (KLy 3 und 4) und eines schluffig-lehmigen (KLy 2) geht um 80% zurück. Im Falle des weiteren schluffig-lehmigen Lysimeters ist kein eindeutiger Rückgang oder Zunahme erkennbar. Der Anstieg des Bromid-Gehalts im Sickerwasser geht mit einem Maximum der Leitfähigkeit bei Tag 64 und 71 bei allen vier Kleinlysimetern einher (Anhang A, Abbildung 95).

In Abbildung 39 ist die prozentuale Zusammensetzung der Partikelgrößen in den einzelnen Sickerwasserproben dargestellt. Die beiden Kleinlysimeter mit lehmigen Sandboden (KLy 3 und 4) liefern nach bis zu 31 Tagen erstes beprobbares Sickerwasser. In den Proben ab Tag 59 bzw. 64 der Beregnung überwiegt bei KLy 3 und 4 der Anteil (größergleich 60%) an Partikeln kleiner 100 µm. In Summe machen Partikel kleiner 100 µm rund 70%, Partikel größer 200 µm hingegen nur 4% der gefundenen Partikel in den jeweils 15 untersuchten Sickerwasserproben der lehmigen Sandböden aus.

Bei den beiden Lysimetern mit schluffigem Lehmboden (KLy 1 und 2) ist keine derartige Regelmäßigkeit feststellbar. Vielmehr dominieren bei einem dieser Lysimeter, das bereits nach 8 Tagen Sickerwasser produzierte bis zu Tag 59 der Beregnung Partikel größer 100 µm was auf eine Mobilisierung in Makroporen oder Randablauf hindeutet. Im Sickerwasser des zweiten Lysimeters mit schluffigem Lehmboden überwiegen (größergleich 60%) nur in 6 von 14 analysierbaren Sickerwasserproben Partikel kleiner 100 µm. In Summe machen bei den Lysimetern mit schluffigem Lehmboden Partikel kleiner 100 µm rund 60%, Partikel größer 200 µm hingegen rund 9% der gefundenen Partikel in 14 bzw. 15 (1 bzw. 2 Proben nicht verwertbar) untersuchten Sickerwasserproben aus.

Eine höhere Mobilität der kleineren Partikelgrößen konnten auch andere Studien bereits beobachten. O'Connor et al. (2019)¹⁰⁹ zeigten in Säulenexperimenten mit verschiedenen Polymeren und Größen, dass die kleinste untersuchte Polymergröße (PE, 21 µm) am weitesten innerhalb einer Sand-Säule transportiert wurde. Auch Rillig et al. (2017)¹¹⁰ fanden bei einem Versuch u. a. mit PE-Partikeln verschiedener Größe, die auf Pflanzkübel appliziert wurden eine höhere Mobilität deren kleinster Partikelklasse (PE, 710 - 850 µm).

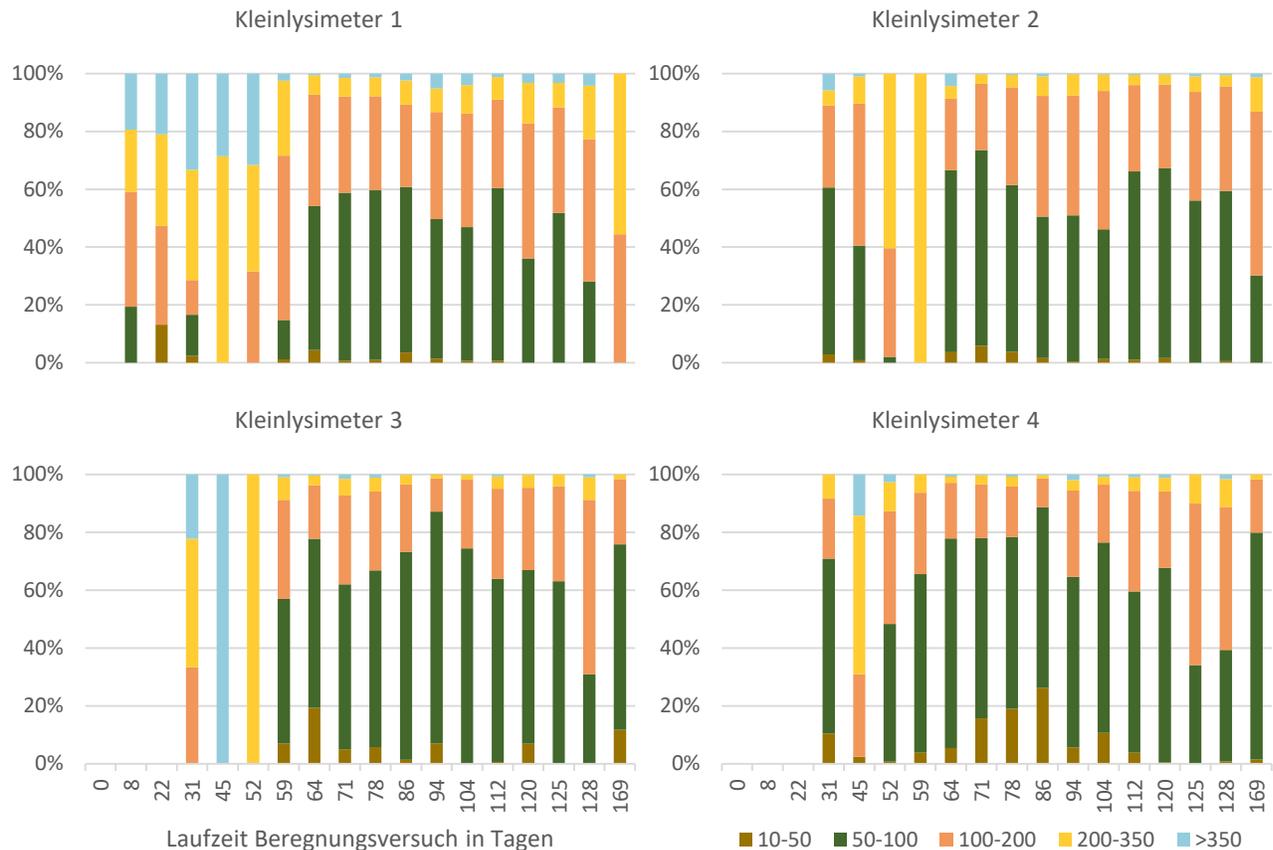


Abbildung 39: Prozentuale Größenverteilung der im Sickerwasser gefundenen Partikel in den Größenklassen 10-50 µm (ocker), 50-100 µm (grün), 100-200 µm (orange), 200-350 µm (gelb), >350 µm (blau) (LfU)

Die in diesem Versuch eingesetzten Partikelgrößen (größer 53 - 300 µm) legen einen durch Größenausschluss bedingten Transport präferentiell entlang von engen und weiten Grobporen (10 - 50 bzw. größer 50 µm) nahe. Im Falle der beiden schluffig-lehmigen Kleinlysimeter (KLy 1 und 2) machen die Grobporen nur rund 8% des Gesamtporenvolumens aus. Bei den beiden sandig-lehmigen Säulen (Kly 3 und 4) dominieren die Grobporen mit rund 25% bei einem vergleichbaren Gesamtporenvolumen von rund 42% für beide Bodentypen (Anhang A, Tabelle 9). Dies kann als Erklärung dienen, weshalb die Gesamtpartikelzahlen bei diesen beiden Kleinlysimetern deutlich höher lagen und ein Anstieg der Partikelzahlen mit dem Durchbruch der Sicker-

¹⁰⁹ D. O'Connor, S. Pan, Z. Shen, Y. Song, Y. Jin, W.-M. Wu, D. Hou (2019): Microplastics undergo accelerated vertical migration in sand soil due to small size and wet-dry cycles, *Environmental pollution* 249, 527–534. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.092>

¹¹⁰ M. C. Rillig, L. Ziersch, S. Hempel (2017): Microplastic transport in soil by earthworms, *Scientific reports* 7(1), 1362. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01594-7>



Abbildung 40: Grobporen in KLy 1 (oben) und große Steine in KLy 3 (unten) (LfU)

wasserfront ab Tag 59 einhergeht (Abbildung 38 gelb und orange). Die Entnahme von Bodenschnitten in verschiedenen Tiefen nach Versuchsende (Aufbau: Anhang A Abbildung 96) zeigten bei allen Monolithen zudem zahlreiche Grobporen, die beispielsweise von Wurzeln oder Würmern stammen (Abbildung 40 oben). Aber auch grobe Steine können für einen Transport von Partikeln entlang der dadurch entstehenden präferentiellen Fließwege verantwortlich sein (Abbildung 40 unten).

Eine weitere Transportmöglichkeit für MP entlang der Bodensäule erfolgt mit Regenwürmern wie es beispielsweise bereits bei Rillig et al. (2017)¹¹¹ beschrieben ist. Dort zeigte die Anwesenheit von Regenwürmern einen signifikanten Einfluss auf die Verlagerung in tiefere Schichten. Auch in den hier untersuchten Kleinlysometern waren nach Versuchsende aktive Regenwürmer in den Bodenschichten zu finden (Abbildung 41). Demnach ist eine Verla-



Abbildung 41: Regenwurm in Bodenschnitt in 38 cm Tiefe (KLy 1) (LfU)

gerung durch die Aufnahme und Exkretion, aber auch Adsorption an der Haut von Würmern denkbar. Die Anwesenheit und Aktivität von Regenwürmern führt zudem zu weiteren Grobporen, entlang derer MP präferentiell transportiert werden kann.

Der Großteil der Partikel, die auf die Kleinlysometer appliziert wurden, wurde nicht im Sickerwasser nachgewiesen. D. h. trotz dem Vorhandensein von Regenwürmern und Grobporen wurden diese nicht komplett über die Länge von 60 cm transportiert. Dies wird auch deutlich, wenn die Bodensäule nach Versuchsende in cm-Schritten zerlegt wurde. Sowohl bei den beiden sandig-lehmigen KLy (3 und 4) als auch bei den schluffig-lehmigen (1 und 2) waren eine Vielzahl an weißen Partikeln in den Schichttiefen von 3 und 4 cm erkennbar, was in etwa der Applikationstiefe zu Versuchsbeginn entsprach (Abbildung 42). Eine quantitative Untersuchung der Bodenschnitte war zu Projektende noch nicht abgeschlossen.

Diese geringe vertikale Mobilität steht in Einklang mit Modelluntersuchungen mit verschiedenen Säulenversuchen und den Beobachtungen im Feldversuch in Kapitel 2.4.4.2. Eine Studie, die die Mobilität von MP in Bodensäulen sowohl mit als auch ohne Regenwürmer untersuchte, fand nur im Testansatz mit Regenwürmern durch deren Bioturbation und präferentielle Fließwege eine geringe Menge MP im Sickerwasser. In diesem Versuch passierten vor allem Partikel kleiner 250 µm die sandige Bodensäule. Der höchste Anteil an

¹¹¹ M. C. Rillig, L. Ziersch, S. Hempel (2017): Microplastic transport in soil by earthworms, *Scientific reports* 7(1), 1362. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01594-7>



Abbildung 42: Partikel auf Bodenschnitten in 4 cm Tiefe bei KLy 2 (oben) und KLy 3 (unten) (LfU)

MP war dort nach Versuchsende in den obersten 10 cm der Säule zu finden (Yu et al. 2019)¹¹². Dies deckt sich auch mit einer Studie, die das Rückhaltspotenzial verschiedener Schüttungen für Pflanzenkläranlagen bezüglich Mikroplastik in den Kleinlysimetern ähnlichen Modellversuchen untersuchte. Wang et al. 2021¹¹³ untersuchten hierfür feinporige Sand-Säulen und grobporige Kiessäulen. Dabei fanden sie einen höheren Partikelrückhalt in feinporigeren Sand-Säulen (100%) im Vergleich mit Kies-Säulen (96%), bei denen MP auch im Sickerwasser nachgewiesen werden konnten. Im Falle der Sand-gefüllten Säulen befand sich die Mehrzahl der applizierten MP innerhalb der obersten 6 cm und bei Anwesenheit von Regenwürmern in bis zu 15 cm Tiefe. In Kies-gefüllten Säulen fand sich hingegen über die gesamte Säulenlänge von 80 cm verteilt MP.

Neben der Verlagerung in und Wirkung von Mikroplastik auf die terrestrische Umwelt ist auch die Möglichkeit der Wirkung von MP als Vektor für Schadstoffe nicht zu vernachlässigen. An dieser Stelle sei auf einen Bericht des Fraunhofer Instituts UMSICHT und Ökopoll zu Kunststoff-Emissionen in landwirtschaftlich genutzten Böden verwiesen¹¹⁴.

2.4.5 Abwasser (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UOS)

2.4.5.1 Mikroplastik in kommunalen Kläranlagen (BfG, LfU, TZW, UOS)

Literaturstudie (UOS)

Um den Eintrag von MP in Oberflächengewässer durch Kläranlagen bewerten zu können, wurde eine Auswertung der bisherigen Datenlage vorgenommen. So ist das Vorhandensein von MP im Abwasser und das Zurückhalten in Kläranlagen erst seit dem letzten Jahrzehnt Thema in der Forschung mit dem sich seitdem viele Studien beschäftigen. Eine vollständige Zusammenfassung der in dieser Auswertung berücksichtigten Untersuchungen ist in Tabellenform im Anhang B dargestellt (Tabelle 10). Eine direkte Vergleichbarkeit der Studien ist aufgrund der teilweise stark voneinander abweichenden untersuchten Parameter, wie Größenklassen der Mikroplastik-Partikel, vorhandene oder nicht vorhandene Blindwerte, Unterscheidung in Fasern

¹¹² M. Yu, M. van der Ploeg, E.-H. Lwanga, X. Yang, S. Zhang, X. Ma, C. J. Ritsema, V. Geissen (2019): Leaching of microplastics by preferential flow in earthworm (*Lumbricus terrestris*) burrows, *Environmental Chemistry* 16(1), 31-40. <https://doi.org/10.1071/EN18161>

¹¹³ Q. Wang, C. Hernández-Crespo, B. Du, S. W. H. van Hulle, D. P. L. Rousseau (2021): Fate and removal of microplastics in unplanted lab-scale vertical flow constructed wetlands, *The Science of the total environment* 778, 146152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146152>

¹¹⁴ J. Bertling, T. Zimmermann, L. Rödiger (2021): *Kunststoffe in der Umwelt: Emissionen in landwirtschaftlich genutzte Böden*, Unter Mitarbeit von S. Naumann, A. Farrenkopf, F. Hauschke, T. Weber, S. Krause, Hg. v. Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen. <https://doi.org/10.24406/umsicht-n-633611>

und Partikel und unterschiedliche Messmethoden, leider nur bedingt gegeben. Dennoch kommt die Mehrheit der in diesem Rahmen untersuchten Veröffentlichungen zu dem Ergebnis, dass das MP in den Kläranlagen mit einer Reinigungseffizienz von 88 % bis 94 %¹¹⁵ weitestgehend zurückgehalten wird. Bei den am häufigsten noch gefundenen Mikropartikeln in den Endabwässern handelt es sich um Polyester-Mikrofasern und Polyethylen-Mikropartikel¹¹⁶. Nach Abzug aller Fasern wurden in der Mehrheit der Studien MP-Konzentrationen der Größenordnungen von 100 Partikel/m³¹¹⁷ über 900 Partikel/m³ bis 3.300 Partikel/m³¹¹⁸ gefunden.

Untersuchung kommunaler Kläranlagen im Untersuchungsgebiet (LfU)

Im Rahmen von zwei Probenahmekampagnen 2018 und 2019 an Gewässern in Südbayern wurden die Abläufe von sieben kommunalen Kläranlagen untersucht. Diese Anlagen unterscheiden sich in verschiedenen Punkten, wie der Reinigungstechnik oder Ausbaugröße (Tabelle 5). Im Anhang B sind in der Abbildung 97 Aufnahmen zu den jeweiligen Probenahmestellen zusammengestellt.

Tabelle 5: Im Projekt beprobte kommunale Kläranlagen (*AbwV Anhänge: 40 - Met Metallbearbeitung/-verarbeitung; 49 – Mineralölhaltiges Abwasser; 52 – Chemischreinigung; 53 – fotografische Prozesse; 55 – Wäscherei*)

Kläranlage	Ausbaugröße [EW]	Reinigungstechnik: Letzte Behandlungsstufe	Anzahl angeschlossene Indirekteinleiter (AbwV Anhang X)	Beprobung	Abflussvolumen während Probenahme [m ³]
A	15.500	Konv. Nachklärung	0	2018	360
B	73.300	Konv. Nachklärung	1 (49)	2018	3300
C	100.000	Sandfilter	3 (49)	2018	1400
D	40.000	Sandfilter	5 (40; 49; 52)	2018	380
E	27.000	Konv. Nachklärung	3 (40; 49)	2019	300 – 800
F	90.000	Schönungsteich	4 (40; 49)	2019	900 – 2000
G	240.000	Sandfilter	5 (49; 53; 55)	2019	4000 – 4500

¹¹⁵ P. U. Iyare, S. K. Ouki, T. Bond (2020): Microplastics removal in wastewater treatment, *Environmental Science Water Research & Technology* 6, 2664-2675. <https://doi.org/10.1039/D0EW00397B>

¹¹⁶ S. Freeman, A. M. Booth, I. Sabbah, R. Tiller, J. Dierking, K. Klun, A. Rotter, E. Ben-David, J. Javidpour, D. L. Angel (2020): Between source and sea: The role of wastewater treatment in reducing marine microplastics, *Journal of Environmental Management* 266, 110642. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110642>

¹¹⁷ E. A. Gies, J. L. LeNoble, M. Noel, A. Etemadifar, F. Bishay, E. R. Hall, P. S. Ross (2018): Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Marine Pollution Bulletin* 133, 553-561. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.006>

¹¹⁸ K. Conley, A. Clum, J. Deepe, H. Lane, B. Beckingham (2019): Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: Removal efficiencies and loading per capita over one year. *Water Research X* 3, 1000030. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100030>

Ergebnisse (BfG, LfU, TZW)

In beiden Probenahmekampagnen wurde in allen untersuchten Kläranlagenabläufen Mikroplastik nachgewiesen.

Für 2018 sind die Ergebnisse der massenmäßigen Bestimmung mittels pyr-GC/MS in den Stichproben verschiedener Kläranlagenabläufe (Probenvolumen: 0,5 - 1 m³) in Abbildung 43 zusammengefasst dargestellt. Die Beprobungen fanden dabei je nach örtlichen Begebenheiten mit der in Kapitel 2.3.1.3 beschriebenen Methodik gewässer- oder anlagenseitig statt. Die Gehalte variieren von 1300 - 4800 µg/m³ zwischen den verschiedenen Standorten mit einer deutlichen Dominanz von PE. Dessen Gehalt kann jedoch durch die in Kapitel 2.2.2 beschriebene mögliche Kontamination überbestimmt sein. Die MP-Gehalte in den drei Siebgrößen-Fractionen lassen keinen Schluss auf eine Dominanz einer Fraktion zu. Bei der Bewertung der Gehalte der Siebgrößen-Fractionen bei diesen und allen folgenden Ergebnissen (Kapitel 2.4.5.1, 2.4.5.2, 2.4.6.4) gilt zu beachten, dass daraus kein zwingender Zusammenhang zu Partikelgrößenklassen besteht. Auf Grund der Bildung von Filterkuchen während der Filtration ist auch eine Anreicherung von Partikeln mit Durchmessern kleiner als der jeweiligen Siebgröße (Maschenweite) möglich. Die im Ablauf der KA B gefundenen Gehalte können durch eine erhöhte Feststofffracht im Ablauf aufgrund Revisionsarbeiten beeinflusst sein. Die beiden Anlagen mit einem Sandfilter als letzter Reinigungsstufe (Anlagen C und D) weisen niedrigere Polymergehalte auf, als die Anlagen mit konventioneller Nachklärung.

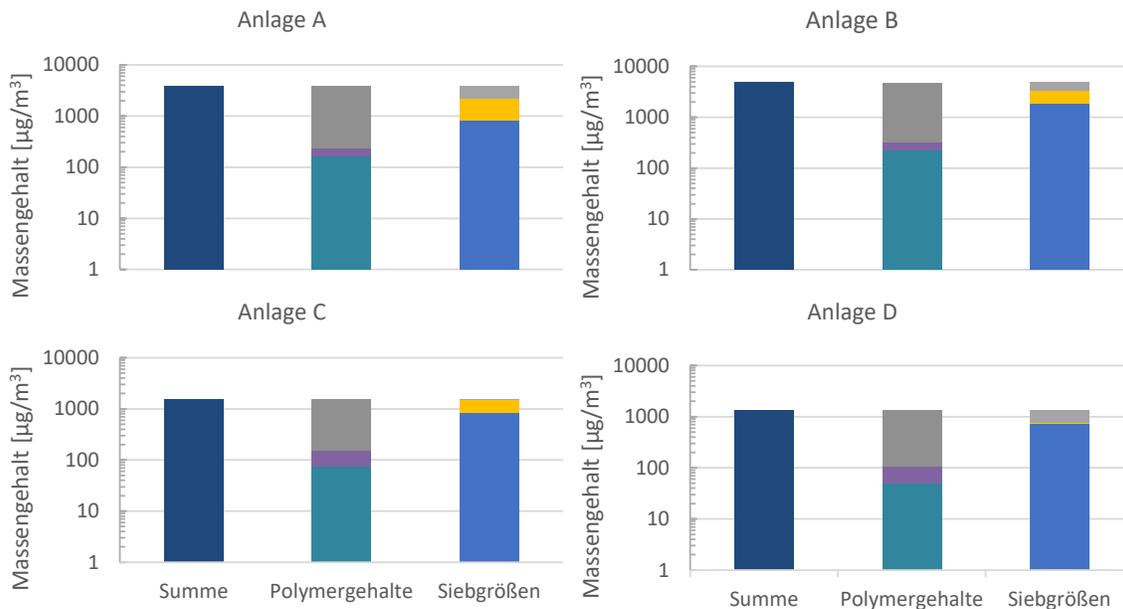


Abbildung 43: Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchung in Kläranlagen-Abläufen 2018 mittels pyr-GC/MS. Links: kumulierter Polymergehalt, mitte: Massengehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis), rechts: Gehalte in Siebfraktionen der Probenahmeapparatur (grau: 100 µm (Anlage A, B) bzw. 250 µm (Anlage C, D), gelb: 50 µm, blau: 10 µm) (BfG, LfU)

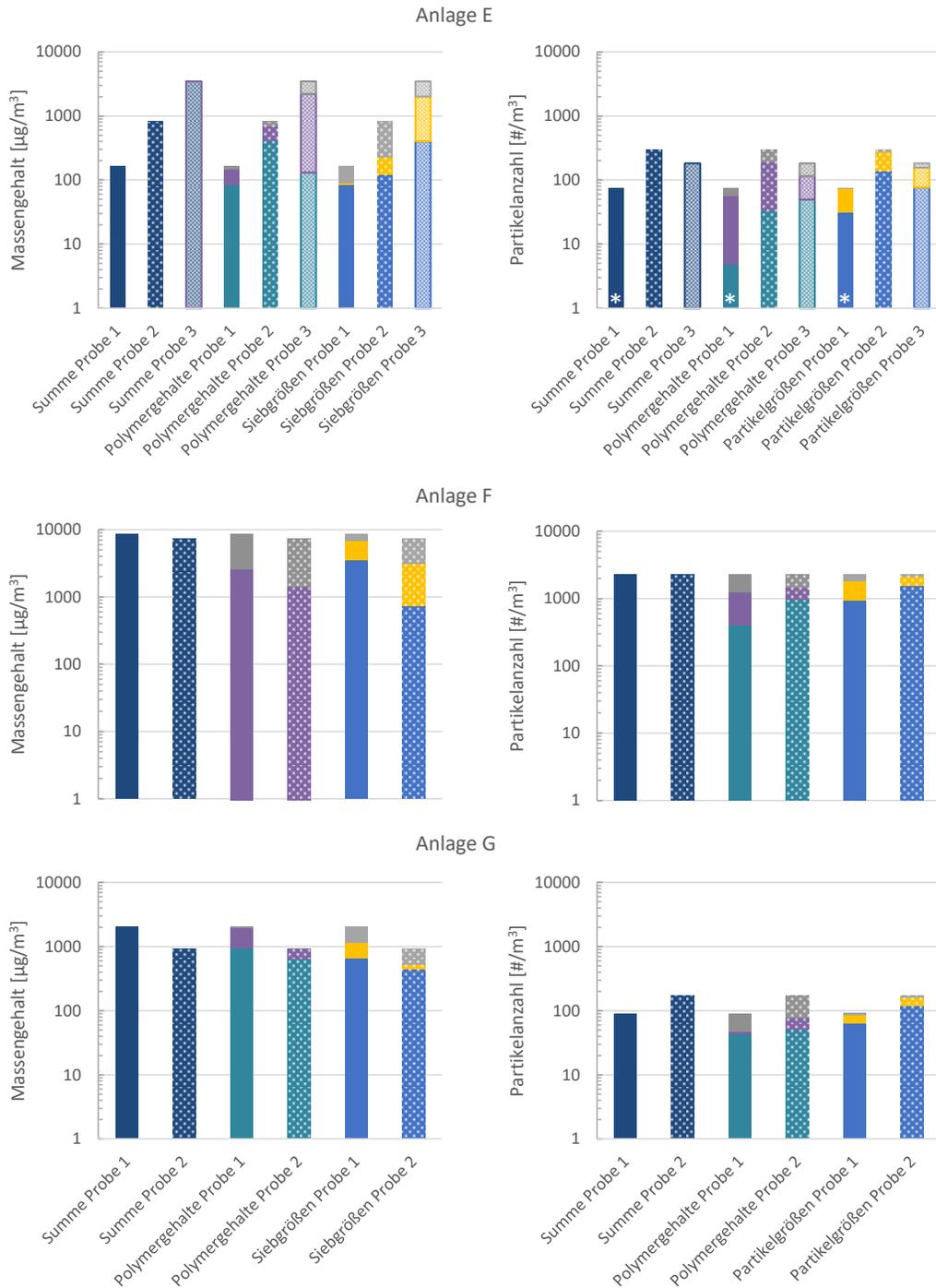


Abbildung 44: Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchung in Kläranlagen-Abläufen 2019 mittels pyr-GC/MS (Massengehalt) und spektroskopischen Methoden (Partikelanzahl) bei 2 bzw. 3 aufeinanderfolgenden Beprobungen

Links: kumulierter Polymergehalt, *mitte:* Gehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis), *rechts:* Gehalte in Siebfractionen der Probenahmeapparatur (grau: 100 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm) bzw. Gehalte in Größenklassen (grau: > 100 µm, gelb: 50 - 100 µm, blau: 10 - 50 µm) - *: unvollständiger Datensatz, nur 2 von 3 Fraktionen auswertbar (BfG, LfU, TZW)

Die Beprobung 2019 legte den Fokus auf Mehrfachbeprobungen, um die zeitliche Variabilität von MP-Gehalten in Kläranlagen-Abläufen zu beleuchten. Dazu wurden die Abläufe von drei Anlagen jeweils am selben Tag vormittags und nachmittags für ca. je 2 h, sowie in einem Fall ein weiteres Mal am Folgetag beprobt. Die filtrierten Volumina variierten dabei sehr stark von Anlage zu Anlage zwischen 0,09 - 1 m³. Sowohl bei der Probenahme als auch bei der Analyse flossen die Erkenntnisse zur Kontaminationsvermeidung aus Kapitel 2.2 ein. Mittels pyr-GC/MS wurden Massengehalte für PE, PP und PS sowie mittels spektroskopischen Methoden (μ -Raman, μ -FTIR) Partikelzahlen und -größen für diese Polymere bestimmt (Abbildung 44).

Die summierten Massengehalte variieren zwischen den drei Anlagen von 160 - 8700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und die Partikelzahlen zwischen 80 - 2300 $\#/\text{m}^3$. Die Massengehalte und Partikelzahlen innerhalb derselben Anlage liegen bei aufeinanderfolgenden Beprobungen am selben Tag zumeist noch in derselben Größenordnung, variieren jedoch stark bei Beprobungen an zwei verschiedenen Tagen. Der starke Unterschied zwischen den einzelnen Kläranlagen kann einerseits durch verschiedene Reinigungsstufen erklärt werden. Während in Anlage F ein Schönungsteich zum Einsatz kommt, wird das geklärte Abwasser der Anlage G vor der Einleitung über einen Sandfilter geführt und in Anlage E einer konventionellen Nachklärung unterzogen. Andererseits gilt hier zu beachten, dass die Ergebnisse aufgrund der hohen Variabilität der Verteilung von MP im Kläranlagen-Ablauf, auch stark von der Größe des Probenvolumens abhängen können, da eine Hochrechnung vom beprobten Volumen auf die Konzentration pro m³ erfolgt. Das Probenvolumen an der Kläranlage mit den höchsten Gehalten war deutlich niedriger als an den beiden anderen Anlagen und demnach die Hochrechnung mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus 2018 ist bei der Beprobung 2019 keine Dominanz eines der drei untersuchten Polymere festzustellen. Die Verteilung der Polymere variiert von Probe zu Probe, sowohl in den Massegehalten als auch in den Partikelzahlen. Da die Probenbehandlung, Analyse und Auswertung in diesem Fall auf die Vermeidung falsch-positiver PE-Funde hin optimiert wurde, ist die 2018 bei den Anlagen A - D festgestellte Dominanz von PE unter Vorbehalt zu betrachten und deshalb wohl die teils deutlich geringeren Massengehalte in den Proben aus 2019 als plausibler anzusehen. Ein Blick auf die mittels Mikrospektroskopie ermittelten Partikelgrößen zeigt eine Dominanz der Fraktionen kleiner 100 μm . Betrachtet man die mittels pyr-GC/MS untersuchten Fraktionen, die den Siebgrößen der verwendeten Probenahmeapparatur entsprechen sieht man, dass die Gehalte in den einzelnen Fraktionen sehr variabel sind. Das in den Partikelzahlen erkennbare Überwiegen der Fraktionen kleiner 100 μm spiegelt sich in den Massengehalten nicht wieder. Hier ist zu beachten, dass sehr kleine Partikel, die vorrangig in der Fraktion auf dem 10 μm -Sieb erwartet werden, im Vergleich zu Partikeln größer 100 μm eine sehr viel kleinere Masse haben, sodass die Bestimmungsgrenze der pyr-GC/MS (Kapitel 2.1.1.1) hier nicht mehr erreicht wird. Der Vergleich der Massengehalte bzw. Partikelzahlen für die Polymere PE, PP und PS zeigt auch hier oftmals eine unterschiedliche Verteilung für dieselbe Probe. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die dargestellten Ergebnisse zwar derselben Gesamtprobe entstammen, jedoch für die einzelnen Untersuchungsmethoden jeweils getrennte Aliquote untersucht wurden (Kapitel 2.3.2.1), deren Homogenität nicht immer gewährleistet werden konnte. Die beiden Ergebnisse sind demnach als sich ergänzend zu betrachten, nicht jedoch als ineinander umrechenbar. Eine Umrechnung zwischen Partikelzahlen und Massengehalten ist selbst für die exakt gleiche Probe zum jetzigen

technischen Stand nicht plausibel, wie vergleichende Untersuchungen von Primpke et al. (2020)¹¹⁹ zeigten. Dies ist auch bei der Bewertung der weiteren Ergebnisse zu Untersuchungen in Deponiesickerwässern und Gewässern zu beachten.

Mit Hilfe der spektroskopischen Methoden sind weitere Polymere neben PE, PP und PS in den Proben der Kläranlagen-Abläufe nachweisbar. Bezieht man diese in die Betrachtung mit ein, so zeigt sich in Abbildung 445 ein sehr heterogenes Bild sowohl zwischen den Anlagen als auch den Mehrfachbeprobungen an zwei der drei Anlagen. Die Gesamtpartikelzahl ändert sich bei Berücksichtigung dieser weiteren Polymere je nach Anlage auf das 1,3 bis 5,7-fache der vorher gezeigten Partikelgehalte. An der Anlage G sind die Zusammensetzung wie auch die Massen- bzw. Partikelgehalte im Ablauf in den beiden Beprobungen sehr ähnlich und in beiden Fällen dominieren PE und PS. Auffällig bei den beiden anderen Anlagen E und F sind die hohen Gehalte von Polyester und Polyamid. Diese Funde in diesen Klassen können beispielsweise von Fasern stammen. Für Polyamid sind methodisch bedingte Überbefunde aber nicht auszuschließen. So liefern Proteine von organischen Rückständen ein sehr ähnliches Spektrum wie Polyamid in der FTIR-Untersuchung.

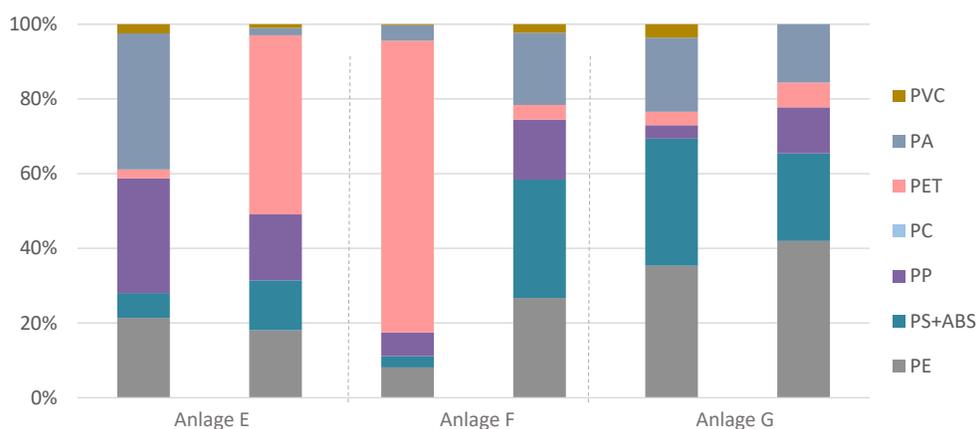


Abbildung 45: Polymerzusammensetzung von Kläranlagenabläufen bei wiederholten Probenahmen (Anlage E: Probe 2 und 3 gezeigt) (BfG, LfU, TZW)

Die Untersuchungen an kommunalen Kläranlagen stehen in Einklang mit anderen Studien des BMBF-Forschungsverbunds. Die Studien zeigen, dass zwar MP im Ablauf der Kläranlagen nachgewiesen werden kann, insgesamt aber ein großer Rückhalt von MP über die verschiedenen Reinigungsstufen erfolgt^{120, 121, 122}. Demnach können Kläranlagen sowohl als Quellen aber auch als Senken für Mikroplastik-Einträge in die Umwelt

¹¹⁹ S. Primpke, M. Fischer, C. Lorenz, G. Gerdt, B. M. Scholz-Böttcher (2020): Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics, *Analytical and bioanalytical chemistry* 412(30), 8283-8298. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02979-w>.

¹²⁰ K. Altmann (2021): Repräsentative Untersuchungsstrategien für ein integratives Systemverständnis von spezifischen Einträgen von Kunststoffen in die Umwelt (RUSEKU), Abschlusskonferenz: „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“, PlastikNet, online, 20.04.2021.

¹²¹ T. Fuhrmann (2021): REPLAWA - Reduktion des Eintrags von Plastik über das Abwasser in die aquatische Umwelt, Abschlusskonferenz: „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“, PlastikNet, online, 20.04.2021.

¹²² C. Schaum, S. Krause, N. Wick, J. Oehlmann, U. Schulte-Oehlmann, K. Klein, I. Stieß, L. Raschewski, G. Sunderer, B. Birzle-Harder, K. Wencki, P. Lévai, H.-J. Mälzer, G. Schertzing, T. Ternes, G. Dierkes, P. Schweyen, T. Lauschke, T. Günkel-Lnage, L. Schebek, K. Sakguchi-Söder, M. Gottschling, C. Staaks, D. Fischer, F. Fischer, M. Labrenz, F. Klaeger, J. I. do Sul (2021): Lösungsstrategien zur Verminderung von Einträgen von urbanem Plastik in limnische Systeme - PLASTRAT - Synthesebericht, Hg. v. Universität der Bundeswehr München - Institut für Wasserwesen. Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften, BAU 6 - Institut für Wasserwesen (Mitteilungen/Institut für Wasserwesen, 134/2020). ISBN 978-3-943207-52-1

angesehen werden. In welchem Verhältnis die Massen- und Partikelzahlgehalte im Ablauf zu den Gehalten im Vorfluter stehen wird in Kapitel 2.4.6.4 näher behandelt. Der Beitrag von Kläranlagen als MP-Quellen zum Eintrag in die (aquatische) Umwelt wird in den Modellen SPEROS und GREAT-ER in Kapitel 2.5.2.1 beleuchtet und bilanziert.

2.4.5.2 Deponiesickerwasserreinigungsanlagen (BfG, LfU, THK, TZW)

Insbesondere Hausmülldeponien gelten als zentrale Quelle von MP-Eintragungen in die Umwelt^{123, 124}. Aus diesem Grund wurde an der Deponie Leppe untersucht i) in welchem Ausmaß MP aus der Deponie ausgetragen wird und ii) wie effektiv MP durch die Aufbereitung des Sickerwassers vor Ort zurückgehalten wird.

Für die Untersuchung des Deponiesickerwassers (DSW) auf MP, wurden im Jahr 2019 drei und im Jahr 2020 sechs unterschiedliche Bereiche der Deponie Leppe sowie der Fließweg des Sickerwassers beprobt. Die beprobten Orte enthielten sowohl unbehandeltes DSW aus dem Deponiekörper (Abbildung 46 gelb) als auch aufgereinigtes DSW aus verschiedenen Stufen der betrieblichen Sickerwasseraufbereitung (SWA) (Abbildung 46 grün).

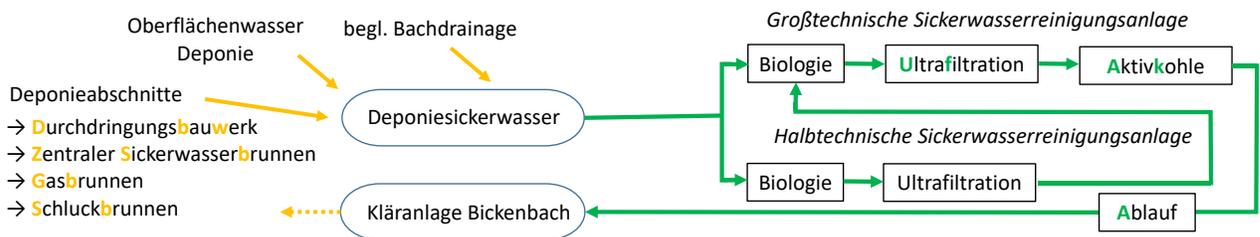
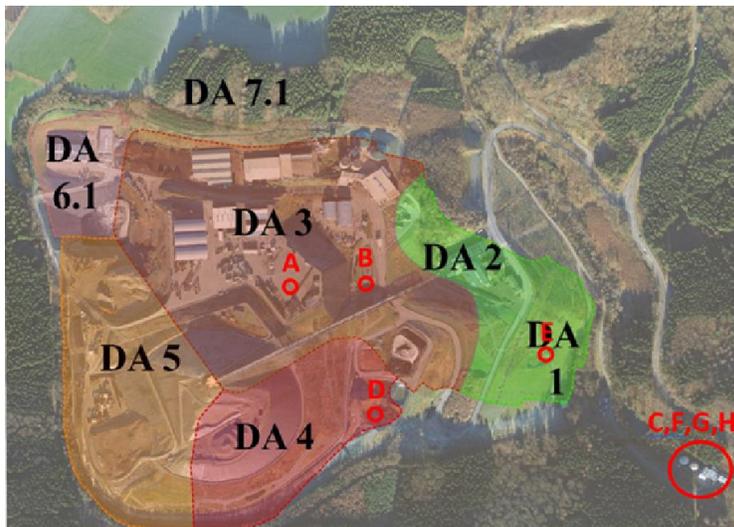


Abbildung 46: Einordnung verschiedener Probenahmestellen entlang des Fließwegs des Deponiesickerwassers als mögliche Quelle (gelb) und Senke (grün) für MP (THK)

Die Probennahme mittels Filterkaskade (Filtersiebe mit den Maschenweiten 100 µm, 50 µm und 10 µm) sowie die Extraktion und Aufbereitung der Proben für die Analyseverfahren Pyr-GC-MS, µ-Raman und µ-FTIR erfolgte wie in den Kapiteln 2.1.1.1, 2.1.2, 2.3.1.3 und 2.3.2 beschrieben. Pro Probenahmestelle wurden idealerweise rund 700 Liter über die Filterkaskade filtriert (110 - 750 L), die je nach Zugänglichkeit direkt aus Sickerwasserleitungen/-brunnen oder Zwischenspeichern (IBC) entnommen wurden. Das Filtrat wurde mittels Pyr-GC-MS auf den Massengehalt der Polymere PP, PE und PS untersucht. Mittels µ-Raman und µ-FTIR wurde zudem die Partikelanzahl der Polymere PP, PE, PS, PA, PC, PET und PVC erfasst. Die Probennahmeorte sind in Abbildung 47 dargestellt.

¹²³ H. K. Imhof, N. P. Ivleva, J. Schmid, R. Niessener, C. Laforsch (2013): Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles, *Current Biology* 23(19), R867–R868. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001>

¹²⁴ O. S. Alimi, J. Farner Budarz, L. M. Hernandez, N. Tufenkji (2018): Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport, *Environmental Science and Technology* 52(4), 1704–1724. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.7B05559>



Jahr	Ort	Abkürzung
2019	Gasbrunnen 56 (DA 3)	A
2019	Schluckbrunnen 2 (DA 3)	B
2019	Ablauf SWA	C
2020	Durchdringungsbauwerk (DA 4-5)	D
2020	Zentraler Sickerwasser Brunnen (Drainage von DA 1-3)	E
2020	Zulauf SWA (DA 1-3 u. 4-5 + Begleitwässer)	F
2020	Nach Ultrafiltration vor Aktivkohle	G
2020	Ablauf (nach Aktivkohle)	H

Abbildung 47: Deponieabschnitte der Deponie Leppe in Lindlar (links); Quelle: BAV Probennahmestellen der Jahre 2019 und 2020 (rechts) (THK)

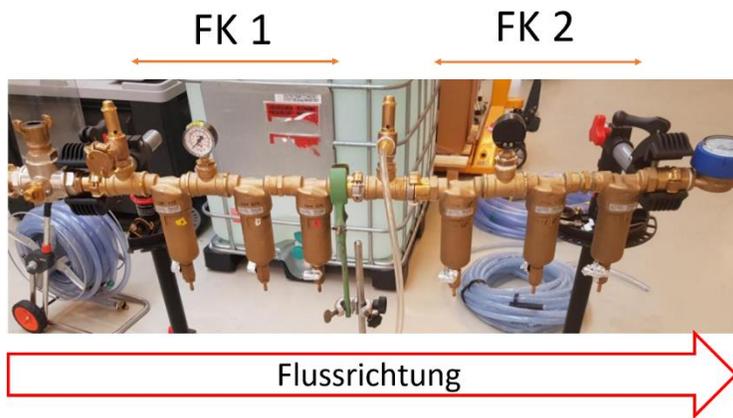


Abbildung 48: Blindwertbestimmung in der Forschungshalle des metabolism Institut, TH Köln. FK1: Filterkaskade 1; FK 2: Filterkaskade 2 (THK)

Bei den Proben handelte es sich um unbehandeltes sowie aufgereinigtes Deponiesickerwasser in unterschiedlichen Reinigungsstufen. Die Probenkampagne von 2019 bezieht sich auf den Deponieabschnitt 3 und den Ablauf der SWA. An den Entnahmepunkten Gasbrunnen (A), Schluckbrunnen (B) und Ablauf SWA (C) wurden jeweils zeitlich aufeinanderfolgende Replikatproben (I, II) genommen. Im Jahr 2020 wurden die Deponieabschnitte 1-3 (E) und 4-5 (D) mit Stichproben beprobt, um einen größeren Bereich der Deponie zu betrachten. Zudem wurden Proben an verschiedenen Stellen des Reinigungsprozesses in der SWA (F, G, H) gewonnen. In beiden Jahren wurde des weiteren Leitungswasser (LW) aus einem IBC als Vergleichsprobe beprobt. 2019 wurden Blindwerte mit zwei nacheinander geschalteten Filterkaskaden wie in Kapitel 2.2.1.1 beschrieben, gewonnen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 48 dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Beprobung 2019 liegen Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung vor (Abbildung 49 a). Im Projektjahr 2020 wurden alle Proben zusätzlich zum Massengehalt auch mittels μ -Raman und μ -FTIR auf die Partikelanzahl und –größe hin für die Polymere PE, PP und PS untersucht (Abbildung 49 a,d). Dargestellt sind jeweils die Gesamtmassengehalte an PE, PP und PS im Sickerwasser der Deponie (gelb), der deponieeigenen Sickerwasseraufbereitungsanlage (SWA) (grün) sowie des Blindwerts bzw. der Vergleichsprobe (Leitungswasser) (türkis).

Von den untersuchten Polymeren PE, PP und PS wurde mindestens eines in allen Proben mittels pyr-GC/MS nachgewiesen (Abbildung 49 b und Abbildung 50 b). Die mit Abstand höchsten kumulierten Polymergehalte wurden 2019 im Schluckbrunnen (SB; Abbildung 49 a: B) nachgewiesen. Hier lag die MP Konzentration bei etwa $100.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In den Proben des Durchdringungsbauwerks (DBW; Abbildung 50 a: D), des zentralen Schluckbrunnens (ZSB, Abbildung 50 a: E) aus 2020 sowie des Gasbrunnens (GB; Abbildung 49 a: A) aus 2019 waren die gemessenen Konzentrationen etwa zwanzig bis vierzig Mal geringer. Die höheren Konzentrationen im SB könnten evtl. auf eine höhere Sedimentfracht in dieser Probe zurückgeführt werden. Im Zulauf zur SWA (Abbildung 50 a: F) sank die MP Konzentration rapide ab. Dies kann auf eine Vermischung der DSW der unterschiedlichen Deponiebereiche zurückgeführt werden. Im Jahr 2019 wurde nach der SWA ein ungewöhnlich hoher MP Wert gemessen (Abbildung 49 C-I). Dieser kann auf einen Bruch der UF-Membran zurückgeführt werden. Im Jahr 2020 konnte die MP Konzentration jedoch wie erwartet durch die Behandlung in der SWA stark reduziert werden (Abbildung 50 a, F). Durch die Ultrafiltration konnte die Konzentration auf das Niveau des Vergleichswertes (Leitungswasser) gesenkt werden (Abbildung 50 a, G).

Eine eingehendere Betrachtung der Ergebnisse der Probenahme 2019 zeigt eine klare Dominanz von PE, welches $90 \pm 9\%$ (n: 6) des Massengehalts ausmacht und in allen Sickerwasser-Proben nachgewiesen wurde (Abbildung 49 b). Auch PP wurde in allen Proben nachgewiesen. Im Vergleich zu PE waren die gemessenen Konzentrationen für PP jedoch deutlich geringer. PE und PP machten gemeinsam etwa 99% des insgesamt gemessenen MP aus. Dieses Ergebnis stimmt mit der Studie von He et al. (2019)¹²⁵, die Mikroplastik-Arten im Deponiesickerwasser von Hausmülldeponien untersuchte, überein. PS wurde nur in vereinzelten Proben nachgewiesen.

An den Probenahmestellen 2019 dominierte die Siebfraktion 10 - 50 μm mit $49 \pm 34\%$ (n: 6), wohingegen 2020 nahezu gleiche Massengehalte in allen drei Siebfraktionen gefunden wurde (Abbildung 49 c; Abbildung 50 c). Die für die Proben 2020 mikrospektroskopisch ermittelten Partikelgrößen zeigen den höchsten Gehalt in der Größenfraktion 10 - 50 μm mit $48 \pm 22\%$ (n: 4) (Abbildung 50 f). Die Dominanz einer Größenfraktion in verschiedenen Wässern zeigten auch He et al. (2019)¹²⁵ (größer 100 μm) sowie Sun et al. (2021)¹²⁶ (kleiner 50 μm).

¹²⁵ P. He, L. Chen, L. Shao, H. Zhang, F. Lü (2019): Municipal solid waste (MSW)landfill: A source of microplastics? -Evidence of microplastics in landfill leachate, *Water Research* 159, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.060>

¹²⁶ J. Sun, Z.-R. Zhu, W.-H. Li, X. Yan, L.-K. Wang, L. Zhang, J. Jin, X. Dai, B.-J. Ni (2021): Revisiting Microplastics in Landfill Leachate: Unnoticed Tiny Microplastics and Their Fate in Treatment Works, *Water Research* 190, 116784. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2020.116784>

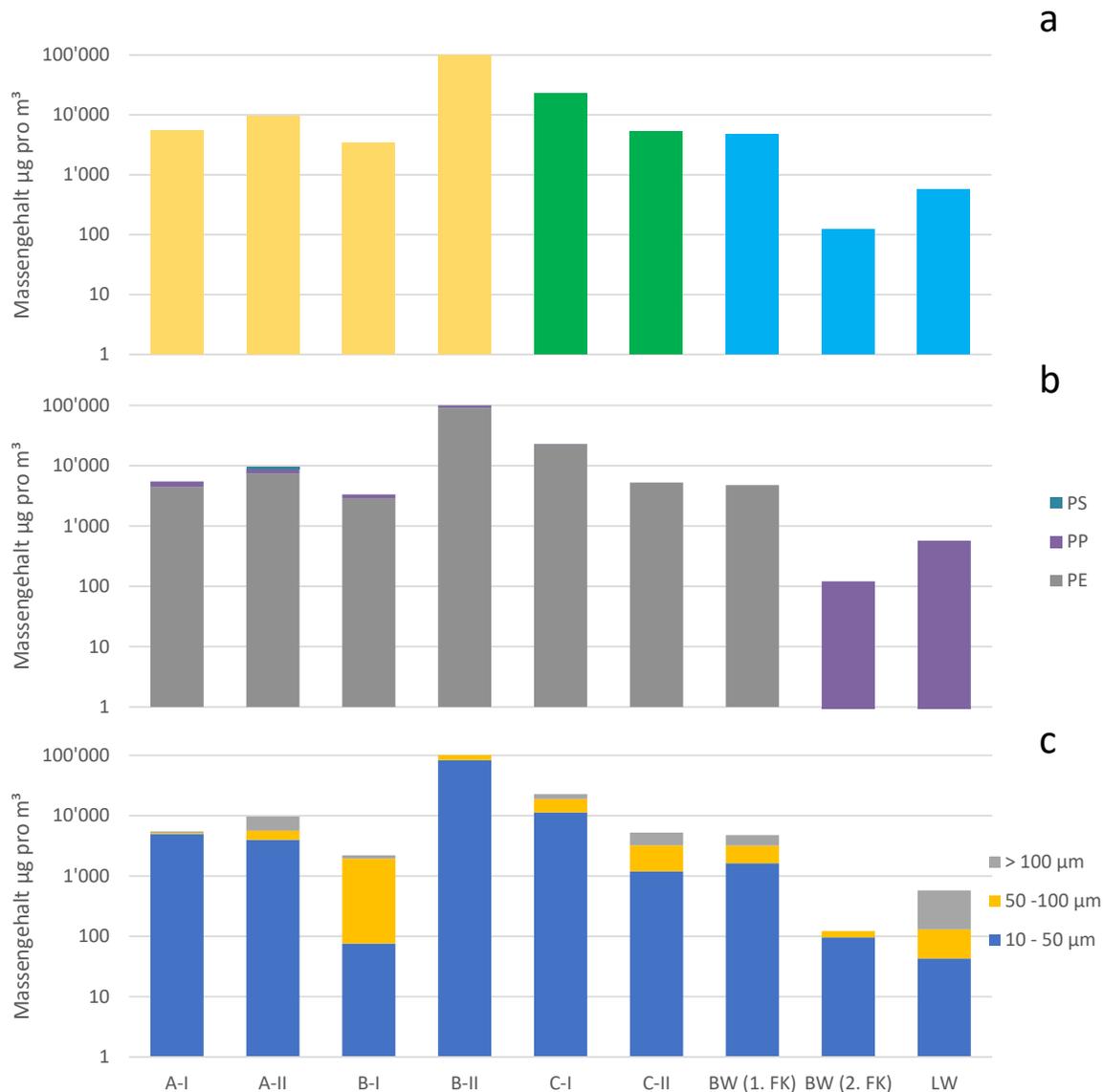


Abbildung 49: Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchung in Deponiesickerwasser (2019) mittels pyr-GC/MS (Massengehalt). Bezeichnung der Probenahmestellen entsprechend Abbildung 47

a: kumulierter Polymergehalt (PE, PP, PS),

b: Massengehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),

c: Gehalte in Siebfractionen der Probenahmeapparatur (grau: 100 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm). (BfG, LfU, THK)

Ein Vergleich, der mit diesen verschiedenen Analysemethoden erhaltenen Ergebnisse, zeigt in Summe einen ähnlichen Verlauf für den Gesamtgehalt an PE, PP und PS. Die höchsten Gehalte wurden mit beiden Methoden in der Probe E (zentraler Sickerwasserbrunnen) gefunden (Abbildung 50 a, d). Die niedrigsten Gehalte fanden sich jeweils in der Probe H nach der letzten Reinigungsstufe der SWA mit Aktivkohle. Aufgrund technischer Schwierigkeiten konnte die Probe F „Zulauf“ nicht vollständig spektroskopisch untersucht werden (Abbildung 50 d-f, F) und fließt in nachfolgende Berechnungen nicht mit ein.

Bei näherer Betrachtung zeigen sich Unterschiede in der Polymerverteilung mit den verschiedenen Analysemethoden. So dominiert PE mit $95 \pm 2\%$ ($n: 4$) in den Massengehalten (Abbildung 50 b), wohingegen dieses Polymer $44 \pm 22\%$ ($n: 4$) der gefundenen Partikelzahlen ausmacht (Abbildung 50 e). Noch deutlicher wird dieser Unterschied für PP. Dieses findet sich bei $45 \pm 27\%$ der Partikelzahlen, macht jedoch nur $3 \pm 4\%$ der gefundenen Massengehalte aus. PS wurde mit beiden Methoden nur in vereinzelt Proben nachgewiesen. Diese Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Methoden hängen damit zusammen, dass sich der Massengehalt eines Polymers nicht notwendigerweise in der Partikelanzahl des Polymers widerspiegelt: Einzelne große Partikel haben einen hohen Einfluss auf den Massengehalt während viele kleine Partikel kaum zur Masse beitragen. Zudem wurden mit den verschiedenen Verfahren unterschiedliche Teilproben untersucht, welche durch Aliquotierung der Extrakte der einzelnen Filtersiebe gewonnen wurden (Kapitel 2.3.2). Hierbei konnte eine homogene Verteilung der MP-Partikel nicht gewährleistet werden.

Im Jahr 2020 wurde die Partikelanzahl weiterer Polymere (PA, PC, PET und PVC) mittels μ -FTIR und μ -Raman untersucht (Abbildung 51). PA und PET wurden in allen Proben gefunden. PVC wurde nur in den Proben vor der SWA (D, E, F) nachgewiesen. PC wurde ausschließlich nach der Aktivkohlefiltration (H) nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen dieser Polymere wurden in den Proben D (DBW) und E (ZSB) gefunden. Im Zulauf zur SWA (F) sanken diese Konzentration erheblich ab. Jedoch konnte diese Probe nicht vollständig untersucht werden. Ein Absinken der Konzentration an dieser Stelle ist prinzipiell durch eine Vermischung aller DSW aus den verschiedenen Deponiebereichen zu erklären. Durch die Ultrafiltration konnte die Konzentration auch für diese Polymere um etwa 50 % gesenkt werden, wobei 80 % der Partikel erwartungsgemäß in der Fraktion 10 - 50 μm zu finden waren

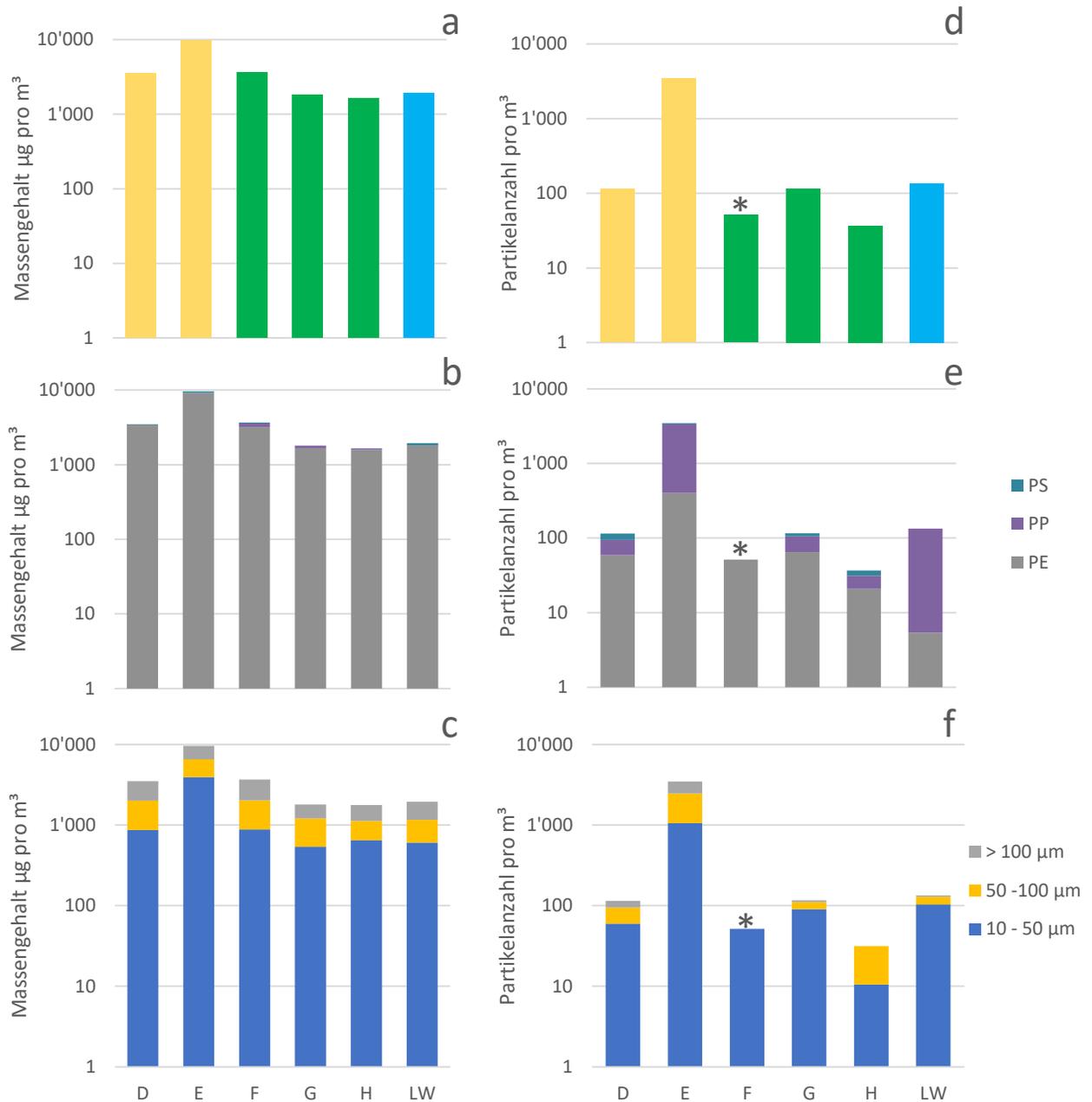


Abbildung 50: Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchung in Deponiesickerwasser (2020) mittels pyr-GC/MS (links; Massengehalt) und mikrospektroskopischen Methoden (rechts; Partikelanzahl). Bezeichnung der Probenahmestellen entsprechend Abbildung 47

a, d: kumulierter Polymergehalt,

b, e: Massengehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),

c: Gehalte in Siebfraktionen der Probenahmeapparatur (grau: 100 μm , gelb: 50 μm , blau: 10 μm),

f: Gehalte in Größenklassen (grau: > 100 μm , gelb: 50-100 μm , blau: 10-50 μm).

*: Probenverlust bei Präparation, keine quantitative Auswertung möglich

(BfG, LfU, THK, TZW)

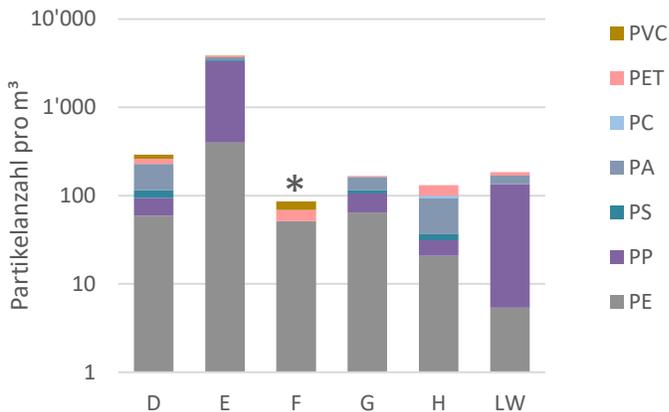


Abbildung 51: Polymerzusammensetzung von Proben verschiedener Deponieabschnitte und Stufen der Sickerwasseraufbereitung (2020). *: Probenverlust bei Präparation, keine quantitative Auswertung möglich (LfU, THK, TZW)

Im Ablauf der SWA (H) stieg die Konzentration dieser Polymere erneut leicht an. Es wurden hier die Kunststoffe PA, PET und PC zu 89% mit einer Größe größer 50 µm nachgewiesen. Die Gesamtkonzentration an MP lag an beiden Probenahmestellen der SWA im Bereich der Vergleichsprobe „Leitungswasser“ (Abbildung 51: G, H, LW). Es ist anzunehmen, dass die leichte Veränderung der Zusammensetzung durch Einträge aus der Kunststoffverrohrung der SWA oder andere Prozessschritte der Probenahme/-verarbeitung in die Wässer bedingt ist.

Es ist bei der Interpretation dieser Ergebnisse zu berücksichtigen, dass die gemessenen

Konzentrationen, wie auch die gemessene Partikelanzahl an MP sehr gering sind und die Beprobungen 2020 nur in Einfachbestimmung durchgeführt wurden. Die mit der µ-FT-IR und µ-Raman gemessene Partikelanzahl lag in den untersuchten Proben zwischen 40 und 3.500 Partikeln pro Kubikmeter (PE, PP, PS). Die mit der Pyr-GC-MS untersuchten Konzentrationen an MP lagen zwischen 3.300 und 100.900 (2019) bzw. 1.600 und 10.000 (2020) µg/m³ (PE, PP, PS). Die 2019 durchgeführten Doppelbestimmungen zeigten zudem teils starke Schwankungen zwischen den beiden Replikaten. Dies deutet auf eine hohe Variabilität der Mikroplastik-Gehalte in den untersuchten Proben hin, die u. a. auf die Variabilität der eingelagerten Abfallarten in den unterschiedlichen Deponieabschnitten zurückzuführen ist. Zudem ist ein Einfluss durch schwankende Probenvolumina und Feststoffgehalte oder technische Schwierigkeiten bei der Gewinnung der Replikate nicht auszuschließen.

Fazit

Deponien, insbesondere Hausmülldeponien, können eine Quelle für Mikroplastik sein und geben diese in die Deponiesickerwässer ab¹²⁷.

Mit obigen Ergebnissen konnte nachgewiesen werden, dass sich die MP-Konzentrationen durch die speziellen Wasseraufbereitungsmethoden der Sickerwasserreinigungsanlage mit Ultrafiltration und Aktivkohlestufe auf Konzentrationen reduzieren, die im Bereich des Blindwerts bzw. der Vergleichsprobe „Leitungswasser“ liegen. Im Fall der hier untersuchten Deponie „Leppe“ wird das aufbereitete Sickerwasser einer anschließenden, weiteren Reinigung in einer kommunalen Kläranlage zugeführt. Durch diese mehrstufige Aufreinigung kann davon ausgegangen werden, dass die Deponie „Leppe“ nicht in bedeutsamem Maße zur Verteilung und Erhöhung der Mikroplastik-Mengen in die sie umgebenden Flüsse bzw. in die Umwelt beiträgt.

¹²⁷ P. He, L. Chen, L. Shao, H. Zhang, F. Lü (2019): Municipal solid waste (MSW)landfill: A source of microplastics? -Evidence of microplastics in landfill leachate, *Water Research* 159, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.060>

Allerdings ist eine Sickerwasserreinigungsanlage mit nachgeschalteter kommunaler Kläranlage, wie sie in Deutschland gemäß Zulassungsbedingungen der jeweiligen Bezirksregierungen vorgeschrieben ist, weltweit nicht der Standard. Zudem gilt MP nicht als Schadstoff im Sinne der Nachsorge von Deponien. Folglich besteht bei Deponien im allgemeinen das Risiko, dass MP durch das Sickerwasser in die Umwelt gelangt. Eine Verpflichtung der Deponien zur Kontrolle der Konzentrationen von Mikroplastik im Zeitraum einer festgelegten Nachsorgephase könnte generell ein wichtiger Schritt in Richtung Absicherung der Minimierung von Einträgen sein.

Es ist klar, dass noch Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht, um den Umgang mit Mikroplastik im Zusammenhang mit Deponien und Müllentsorgungsstrategien zu optimieren. Die vorliegende Studie bestätigt jedoch, dass sich durch den Einsatz der bereits vorhandenen Deponiesickerwasseraufbereitungsstrategien, akute Gefährdungen verhindern lassen.

2.4.5.3 Industrielle Kläranlagen (BKV, LfU)

Grundsätze der Abwasserentsorgung und Gegenstand der Analyse

In Industrie- und Gewerbebetrieben wie Kunststoffherstellern, -verarbeitern, Recycling- oder Compoundierungsunternehmen fallen Abwässer an, die potentiell MP enthalten können. Um den Eintrag von Kunststoffen in den Abwasserpfad bzw. die Umwelt zu vermeiden, haben diese Betriebe unterschiedliche Maßnahmen ergriffen. Welche Maßnahmen zur Abwasserbehandlung in einem Betrieb getroffen werden müssen, hängt von dessen Wassergefährdungsklasse und den dort hergestellten, verarbeiteten oder gelagerten Stoffen ab. Diese Einstufung entscheidet dann, ob ein Unternehmen Abwasser direkt oder indirekt einleiten darf.

Die Einordnung der Einleiterart erfolgt in Bayern im Rahmen eines behördlichen Genehmigungsverfahrens durch die Kreisverwaltungsbehörde und die wasserwirtschaftliche Fachbehörde. Bei Indirekt-Einleitungen werden die Abwässer eines Betriebs (z. B. Kühlwasser, Sanitärwasser) ungereinigt oder ggf. vorbehandelt in eine kommunale Kläranlage zur Abwasserreinigung geleitet. Das dort gereinigte Abwasser wird dann in einen Vorfluter eingeleitet. Bei direkt einleitenden Betrieben erfolgt die Abwasserbehandlung hingegen direkt am Standort gemäß seiner Verschmutzung. Das gereinigte Abwasser gelangt anschließend direkt in einen Vorfluter.

Die Einleitung von Abwässern in Gewässer und deren Schutz sind im *Wasserhaushaltsgesetz (WHG)*, in der *Abwasserverordnung (AbwV)*, im *Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG)*, im *Abwasserabgabengesetz (AbwAG)*, in der *Industriekläranlagen-Zulassungs- und Überwachungsverordnung (IZÜV)* sowie in den jeweiligen Landesgesetzen geregelt. Die Überwachung obliegt einerseits der Gewässeraufsicht und andererseits dem Anlagenbetreiber durch eine Verpflichtung zur Selbstüberwachung (§ 61 WHG). Im Falle einer Havarie einer Industrieanlage greift die *Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (AwSV)*, deren Maßnahmen teilweise indirekt auch Kunststoffe miteinschließt.

Die größte Einleitungsquelle der rund 750 industriellen und gewerblichen Direkteinleiter in Bayern ist zumeist nicht behandlungsbedürftiges Kühlwasser mit knapp 3 Mrd. m³ (inkludiert das Donau-EZG, Stand 2010). Be-

handlungsbedürftige Abwässer machen mit 95 Mio. m³ weniger als 5 % der Gesamtmenge an behandlungsbedürftigem Schmutzwasser in Bayern aus¹²⁸. 2010 waren rund 1.400 Betriebe als Indirekteinleiter in Bayern gelistet. Die Branchenzugehörigkeit der direkt und indirekt einleitenden Betriebe in Bayern legt nahe, dass min. 85 % der Betriebe nicht der Kunststoffkreislaufwirtschaft angehören (Stand 2010¹²⁸).

Unternehmen der kunststofferzeugenden chemischen Industrie sind in der Regel direkt einleitend (Tabelle 6). Für die Herstellung von organischen Polymerverbindungen werden wassergefährdende Stoffe eingesetzt, die hohe Anforderungen an Sicherheits- und Wasseraufbereitungsmaßnahmen stellen. Kunststoffverarbeitende oder Kunststoffabfallbehandelnde Betriebe sind zumeist Indirekteinleiter. Denn die dort produzierten bzw. verarbeiteten Kunststoff(-teile) sind i. d. R. in fester Form wasserunlöslich, nicht dispergiert und indifferent. Nach der *Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe (VwVwS)* gelten sie nicht als wassergefährdend.

Tabelle 6: Einordnung von Betrieben der Kunststoffkreislaufwirtschaft in Direkt- oder Indirekteinleiter ¹²⁹

Art des Gewerbe-/Industriebetriebs	Direkt- oder Indirekteinleiter?
<i>Kunststofferzeugender chemischer Produktionsbetrieb</i>	Direkteinleiter bzw. über eine am Werk betriebene Abwasserbehandlungsanlage
<i>Kunststoffverarbeitender Betrieb (z.B. Spritzgussverfahren)</i>	Indirekteinleiter
<i>Abfallwirtschaftsbetrieb mit Lagerung von Kunststoffabfällen (z.B. Sortieranlage)</i>	Indirekteinleiter (vsl. mit Vorbehandlungspflicht vor Einleitung)
<i>Recyclingunternehmen (von ausschließlich postindustriellen Kunststoffabfällen)</i>	Indirekteinleiter
<i>Recyclingunternehmen mit Wasch- & Aufbereitungsprozessen aus Post-Consumer Abfallströmen</i>	Indirekteinleiter (vsl. mit Vorbehandlungspflicht vor Einleitung)

In Industrie- und Gewerbebetrieben fallen verschiedene Arten an Abwässern an (Abbildung 52 links). Wie mit diesen Abwässern vor Ort verfahren wird und welche Maßnahmen ggf. getroffen werden, um Kunststoffemissionen zu vermeiden, wurde im Rahmen des Verbundprojektes *MicBin* analysiert. Der Fokus lag dabei auf direkteinleitenden Industriebetrieben der kunststoff- und papiererzeugenden Industrie. Hierzu wurden sechs Experteninterviews durchgeführt, die einen guten Einblick in die Möglichkeiten der Abwasserreinigung lieferten. Bei den befragten Unternehmen handelte es sich um vier Chemieparks bzw. deren Infrastrukturdienstleister, einen direkt einleitenden Kunststofferzeuger und einen indirekt einleitenden Betrieb, der auf das Recycling und die Compoundierung von industriellen Kunststoffabfällen spezialisiert ist.

¹²⁸ B. Köllner (2010): *Abwasserentsorgung in Bayern – Schutz von Fließgewässern und Seen*, Unter Mitarbeit von Abteilung 6: Wasserbau, Hochwasserschutz, Gewässerschutz. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt.

¹²⁹ Conversio GmbH (2021): *Bericht zum Teilprojekt AP 3.3 im Rahmen des Verbundprojekts MicBin. Analyse von Direkteinleitern*. Hg. v. BKV GmbH.

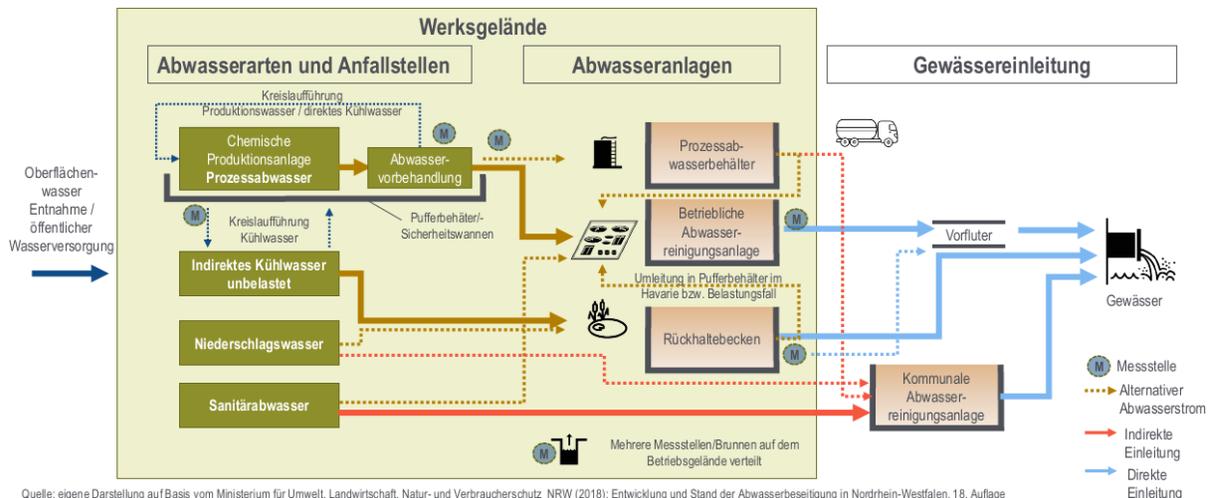


Abbildung 52: Mögliche Abwasserteilströme und ihre Behandlungs-/Weiterleitungsmöglichkeiten am Beispiel „Chemische Industrie“ (Quelle: siehe Fußnote¹²⁹ Seite 89, BKV, Conversio GmbH)

Ergebnisse der Befragung

a. Abwasserarten

Produktions- und Prozesswasser

Produktionswasser stammt einerseits aus dem eigentlichen Herstellungsprozess und kann je nach Produktionsverfahren sehr unterschiedlich zusammengesetzt sein. In der kunststoffherzeugenden Industrie sind in etwa $\frac{1}{4}$ des Brauchwassers dem Produktionswasser zuzurechnen, welches in der Polymerherstellung eingesetzt wird. Dieses wird nach der Herstellung und Abtrennung der Polymere (z. B. in Form von Granulat, Pasten) aufbereitet, um Inhaltsstoffe zurück zu gewinnen. Das verbleibende Prozesswasser wird in ein spezielles innerbetriebliches Kanalnetz eingeleitet, welches nicht mit anderen Abwässern wie Niederschlags- oder Sanitärwasser gemischt wird.

Andererseits stammt Produktionswasser auch aus polymerverarbeitenden, thermischen Prozessen wie der Compoundierung. Hierbei werden thermoplastische Polymere u. a. gefördert, gemischt, geschmolzen und extrudiert, d. h. unter Druck in eine bestimmte Form (z. B. Strang) gebracht. Diese Formen werden zur raschen Abkühlung durch Wasserbäder gezogen, wobei es zum Abbrechen oder Abplatzen von Kunststoffpartikeln kommen kann. Dieses belastete, direkte Kühlwasser wird üblicherweise im Kreislauf gefahren und nur bei Bedarf entsorgt und ausgetauscht. Kunststoffverarbeitende Betriebe in Chemieparcs behandeln solches Kühlwasser wie Prozesswasser und leiten dieses in das innerbetriebliche Kanalnetz ein. Indirekt einleitende Betriebe leiten belastetes Kühlwasser, gefiltert über ein einfaches Filtervlies, gemeinsam mit Sanitärwasser in das kommunale Kanalnetz ein.

Prozesswasser entsteht auch in einer Recyclinganlage, die nicht nur sortenreine Industrieabfälle, sondern auch Kunststoffe aus Verbraucher-Abfällen verwertet. Während der Aufbereitung sind vor dem Extrudieren

mehrere Waschschrirte nötig, in denen MP ins Prozesswasser gelangen kann. Dieses muss vor der Einleitung ins kommunale Kanalnetz aufgereinigt oder mittels Abfuhr durch Tankfahrzeuge einer Abwasseranlage angedient werden. Eine solche Recyclinganlage zählt zu den Indirekteinleitern.

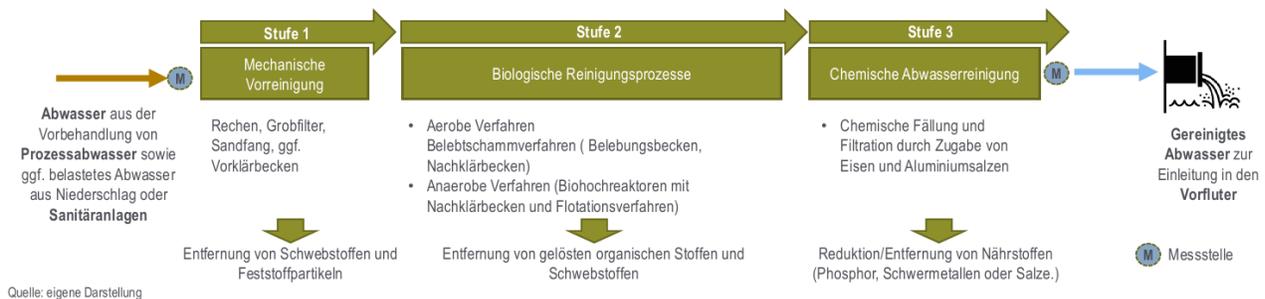
Im Falle der papierherstellenden Industrie besteht das Prozesswasser vorrangig aus Cellulose-Partikeln. Mikroplastikstoffe aus der Altpapieraufbereitung lagern sich prozessbedingt vorrangig im Papier ab und gelangen demnach nicht ins Prozesswasser.

Kühlwasser, Niederschlagswasser, Sanitärwasser

Neben dem oben beschriebenen belasteten direkten Kühlwasser gibt es auch indirektes Kühlwasser, um an verschiedenen Stellen im Produktionsprozess die benötigte Kühlung zu ermöglichen. Dieses Kühlwasser wird in einem eigenen Kreislauf geführt und kommt im Gegensatz zum direkten Kühlwasser nicht mit einem Produkt in Kontakt. Dieses unbelastete, erwärmte Kühlwasser wird entweder in einem Mischkanalsystem mit Niederschlagswasser von befestigten Flächen, Straßen und Dächern abgeleitet oder über einen eigenen Kanal direkt in den Vorfluter geleitet (Abbildung 52 rechts). Niederschlagswasser wird v. a. bei Betrieben außerhalb von Chemieparks mit Sanitärwasser (Duschen, Toiletten, Verpflegungseinrichtungen) alternativ auch über das kommunale Kanalnetz abgeführt. An einzelnen Industriestandorten ist auch die Aufbereitung der im Vergleich geringen Mengen an Sanitärwasser zusammen mit Prozesswasser üblich oder eine eigene Aufbereitung für Sanitärwasser möglich.

b. Abwasserbehandlung bei Direkteinleitern

Direkteinleiter in Bayern betreiben in der Regel eine eigene, mehrstufige Abwasserbehandlungsanlage, die auf die in dem Betrieb bzw. Chemiapark anfallenden Prozessabwasserströme abgestimmt ist (Abbildung 52 mitte). Der prinzipielle Aufbau ist, unabhängig von den angeschlossenen Betrieben, sehr ähnlich (Abbildung 53). Unterschiede zeigen sich meist in der Bauart der Klärbecken und Behandlungsbehälter, der Ausbaugröße und der Reinigungsdauer oder Zugabe von Reinigungsmitteln und Zusatzstoffen.



Quelle: eigene Darstellung

Abbildung 53: Schematische Darstellung der Reinigungsstufen einer Industriekläranlage. (Quelle: siehe Fußnote¹²⁹ Seite 89, BKV, Conversio GmbH)

Der Abwasserzulauf wird durch Parameter wie den Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC), den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) oder die Trübung überwacht, um einen einwandfreien Betrieb der Kläranlage zu gewährleisten. In diese Parameter fließen ggf. vorhandene Mikroplastikstoffe im Abwasser mit ein.

In der ersten Reinigungsstufe erfolgt eine mechanische Reinigung durch die Abtrennung grober Verunreinigungen größer 2 mm über einen Rechen und durch Sedimentation im Sandfangbecken. In der Regel befinden sich im Prozessabwasser kaum grobe Kunststoffpartikel oder Pellets. Ein weiteres, zusätzliches Sedimentationsbecken kommt bei den befragten Betrieben nicht zum Einsatz. Der anfallende Sedimentationsschlamm wird in regelmäßigen Abständen entnommen und der Schlammbehandlung bis zur thermischen Verwertung zugeführt.

Die zweite Reinigungsstufe umfasst die biologische Reinigung des Abwassers. Zumeist wird auch in Industriekläranlagen analog zu kommunalen Kläranlagen eine aerobe Behandlung im Belebtschlammverfahren genutzt. Mikroorganismen bauen die Verunreinigungen unter Zugabe von Sauerstoff (aerob) ab. Mikrokunststoffe kleiner 2 mm können sich im aufschwimmenden Überschussschlamm befinden. Dieser wird abgetrennt, zunächst im Faulturm behandelt und anschließend thermisch verwertet. Die verbleibende Asche wird beispielsweise in Ersatzbaustoffen eingesetzt. Alternativ erfolgt in manchen Betrieben eine biologische Abwasserreinigung mittels Biohochreaktoren. Im Gegensatz zum Belebtschlammverfahren erfolgt hierbei der Abbau unter Sauerstoffausschluss (anaerob). Die sich bis zu 9 m hoch auftürmende Schlammschicht wirkt zudem auf Feststoffe wie ein Filter. In der Nachklärung werden Feststoffe dann nach dem Flotationsprinzip durch Druckluft aufgeschwemmt. Auch in diesem Fall wird der aufschwimmende Überschussschlamm abgezogen, entwässert und thermisch verwertet.

Die dritte Reinigungsstufe, die chemische Abwasserreinigung, dient der Abtrennung von Phosphor und anderen Salzen durch Zugabe von Fällungsmitteln. Im Hinblick auf Mikroplastik liefert diese Stufe keinen effektiven Beitrag zur Reduktion im Abwasser.

Vor der Einleitung in einen Vorfluter muss das gereinigte Abwasser die im Anhang 22 aufgeführten Grenzwerte der *Abwasserverordnung* erfüllen. Die dort aufgeführten Parameter lassen keinen Rückschluss auf den Gehalt an Mikrokunststoffen zu, erfassen diese jedoch in den „abfiltrierbaren Stoffen“ mit. Der Grenzwert dieses Parameters wird nach Aussage der befragten Anlagenbetreiber deutlich unterschritten. Demnach ist davon auszugehen, dass im Normalbetrieb nicht mit größeren Kunststoffeinträgen ins Gewässer zu rechnen ist.

c. Sicherungssysteme zur Vermeidung einer Einleitung von Kunststoffpartikeln in Gewässer

An den befragten Chemieparcs übernehmen eigenständige Infrastrukturdienstleister das Abwassermanagement. So fällt die regelmäßige Überprüfung der Produktionsanlagen auf Dichtheit, der sichere Betrieb der Abwasseranlagen und die ordnungsgemäße Abwasserentsorgung unter Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte für die Direkteinleitung in die Verantwortung des Dienstleisters.

Zwischen Dienstleister und Produktionsanlagenbetreiber regeln vertragliche Vereinbarungen die ordnungsgemäße Abwasserentsorgung und den sicheren Betrieb der Anlage. Durch Abwasservorbehandlungen und Grenzwertüberwachungen kontrollieren die angeschlossenen Betriebe die Einhaltung der Vereinbarungen und Grenzwerte, damit das Abwasser in die Kläranlage des Dienstleisters eingeleitet werden darf. Typische Messwerte hierbei sind der pH-Wert, DOC-Werte (Dissolved Organic Carbon), TOC-Werte (Total Organic Carbon) und der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) sowie die Trübung. Da das belastete Abwasser auch flüssige

organische Stoffe wie Monomerrückstände und Lösemittel als Kohlenstoffquellen enthält, lassen sich Mikroplastikpartikel aus dem Herstellungsprozess über diese Messmethoden nicht nachweisen. Im Falle einer Grenzwertüberschreitung, z. B. durch einen fehlerhaften Produktionsverlauf, wird das Abwasser automatisch in ausreichend dimensionierten Rückhaltebecken zwischengespeichert und entsprechend weiter vorbehandelt. So kann eine unbeabsichtigte Emission von Polymeren nahezu ausgeschlossen werden, da die Schadstoffbelastung bereits vor der Einleitung in die betriebliche Kläranlage minimiert wird. Diese Rückhaltebecken ermöglichen nicht nur in Störfällen, sondern auch bei Überlastung z. B. infolge erhöhten Niederschlags eine Zwischenspeicherung von Abwässern eines Chemieparks oder Betriebs.

In der Regel findet an Produktionsanlagen keine quantitative Erfassung von Mikroplastik statt. Nach Meinung der befragten Experten muss bei Einhaltung der mit den Dienstleistern vereinbarten Grenzwerte für den Kläranlagenzulauf eine optimale Abwasserreinigung u. a. bezüglich der Feststofffracht sichergestellt sein. Dies inkludiert die Abtrennung von festen Mikropartikeln. Zudem besteht von Seiten der Produktionsanlagentreiber aus ökonomischer Sicht großes Interesse an einer Rückgewinnung von chemischen Einsatzstoffen aus den Prozessabwässern, um maximale Produktausbeuten zu erzielen. Produktreste, die oberhalb der mit dem Dienstleister vereinbarten Partikelgröße liegen, werden durch Filteranlagen ebenfalls aus dem Prozesswasser des jeweiligen Betriebs zurückgewonnen.

Im Falle der unbeabsichtigten Freisetzung von Polymerpartikeln auf dem Betriebsgelände z. B. durch einen Transportunfall, sind in Chemieparks Werksfeuerwehren zur Stelle. Diese beseitigen den Stoffaustritt auf der Oberfläche ordnungsgemäß. Betroffene Abwasserkanäle werden gespült. Das belastete Abwasser wird dem Prozessabwasser zur weiteren Behandlung zugeschlagen. So kann eine Emission von Kunststoffpartikeln effektiv verhindert werden.

Zur Sicherstellung der Leistungsfähigkeit und Dichtigkeit der Kanalisation wird diese regelmäßig überprüft. Zudem werden insbesondere in Chemieparks Grundwasserüberwachungen durchgeführt, um im Falle einer Verunreinigung entsprechende Schritte zur Ursachenklärung einzuleiten.

Fazit der Untersuchung

Direkteinleitende Industriebetriebe der chemischen, kunststofferzeugenden sowie papierherstellenden Industrie haben, gemäß der gesetzlichen Regelungen, umfassende Maßnahmen zur Vermeidung von Schadstoffeinträgen in Gewässer implementiert. Durch diese Maßnahmen kann auch eine Emission von Mikroplastikeinträgen in die Umwelt effektiv verhindert werden. Eine spezifische Messung des Mikroplastikeintrags in die Gewässer bei den Betrieben erfolgt derzeit nicht. Ausgehend von den angeführten umfangreichen Sicherungsmaßnahmen sowie den zahlreichen Parametern zur Überwachung des ungeklärten bzw. geklärten Abwassers, ist ein geringer Eintrag von Mikroplastik durch Industriekläranlagen in Gewässer anzunehmen. Zur Untermauerung dieser Schlussfolgerungen fehlen jedoch weitere gezielte Untersuchungen zu Mikroplastik in Vorflutern und Abläufen industrieller Kläranlagen.

2.4.6 Gewässer und Uferbereich (BfG, LfU, THK, TZW, UOS)

2.4.6.1 Einfluss von Bewuchs auf das Umweltverhalten von Plastik (UOS)

In natürlichen Gewässern werden Plastikpartikel auf ihrer Oberfläche häufig von biologischem Material besiedelt. In einem Freilandexperiment wurde über einen Zeitraum von acht Wochen untersucht, wie schnell dieser Bewuchs unter natürlichen Bedingungen stattfindet und welche Organismenzusammensetzung (Algen, Bakterien, Biofilme) sich einstellt. Es zeigte sich, dass die Wassertemperatur und die Oberflächenstruktur der Plastikstücke den größten Einfluss auf die Entwicklung des Biofilms hatte, während durch die Polymerart (PP, PE, PS, PET) keine erkennbaren Unterschiede auftraten. Insbesondere die Erstbesiedlung wird durch eine erhöhte spezifische Oberfläche gefördert. Eine erhöhte Wassertemperatur unterstützte erwartungsgemäß das Wachstum, sodass die Biomasse-Zunahme in Zeiträumen mit höherer Temperatur größer war.

Laboruntersuchungen bei konstanten Lichtverhältnissen und Temperaturen bestätigten den wichtigen Einfluss der Oberflächenrauheit für die Erstbesiedlung. Zusätzlich wurden die mittleren Sinkgeschwindigkeiten von Plastikstücken (1 cm x 1 cm) mit und ohne Bewuchs in Wasser experimentell ermittelt. Wie erwartet waren die Sinkgeschwindigkeiten bei PET am höchsten (5,5 - 7 cm/sec) gefolgt von PS (1,8 - 2.5 cm/s), während die PP-Plättchen auf der Oberfläche schwammen und gar nicht abgesunken sind. Die bewachsenen Plättchen zeigten einen Trend zu einer geringen Erhöhung der Sinkgeschwindigkeiten mit zunehmender Expositionsdauer und Aufwuchsmenge. Nach sechs Wochen Exposition belief sich die gemessene Zunahme der Sinkgeschwindigkeit auf ca. 10% im Vergleich zu den unbewachsenen Plättchen. Aufgrund der großen Variabilität der Werte für die verschiedenen Plättchen gleichen Materials ist eine abschließende Bewertung der Signifikanz aber noch nicht möglich.

2.4.6.2 Mikroplastik-Austrag aus Gewässern (UOS)

Im Fließgewässer werden Mikroplastik-Partikel in Fließrichtung transportiert. Aufgrund der überschaubaren Fließzeiten von wenigen Tagen nach dem Eintrag ins Gewässer bis zum Mündungsbereich in das marine System wird das Verhalten von Mikroplastik in Flüssen von Abbau und mechanischer Degradation (Fragmentierung) vermutlich nicht wesentlich beeinflusst. Mikroplastik-Partikel haben aber unterschiedliche Durchmesser und je nach Polymerart unterschiedliche Dichten, sodass insbesondere Partikel mit einer Dichte größer als der von Wasser durch Sedimentation aus der Wasserphase ins Sediment transportiert werden können. Dies könnte rein theoretisch zu einer selektiven Abreicherung von z. B. PET- und PS-Partikeln in der fließenden Welle führen.

Das Sinkverhalten von Plastikpartikeln wird durch ihre Sinkgeschwindigkeit bestimmt. In der Literatur gibt es verschiedene Formeln zur Abschätzung dieser Sinkgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße, der Dichte und ggf. weiteren Eigenschaften wie der Form. Die Untersuchung zeigte, dass die hierfür oft angewendete Gleichung von Stokes für Partikel mit einem Durchmesser zwischen 50 und 500 μm und einer Dichte zwischen 0,96 g/cm^3 (PE) und 1,37 g/cm^3 (PET) nicht uneingeschränkt anwendbar ist und zum Teil

deutlich überhöhte Sinkgeschwindigkeiten ergibt. Nach eingehender Analyse zeigte sich, dass die Abschätzung nach Dietrich (1982)¹³⁰ eine realistische Abschätzung der Sinkgeschwindigkeit auch unregelmäßig geformter Mikroplastik-Partikel in den angegebenen Größen- und Dichtebereichen ermöglicht. Für 50 µm große Partikel mit einer höheren Dichte als Wasser ergaben sich Werte zwischen 12 cm/h (PS) und 90 cm/h (PET).

Aufgrund dieser großen Unterschiede ist eine selektive An- bzw. Abreicherung einzelner Polymerarten in Abhängigkeit von der Partikelgröße in wenig turbulenten Gewässern und vor allem in Seen mit längerer Aufenthaltszeit möglich. In Flüssen spielen zusätzliche Effekte durch das turbulente Fließgeschehen in Abhängigkeit von der Gewässermorphologie eine Rolle, wodurch der Sinkprozess insgesamt verlangsamt werden könnte. Orientierende Simulationen mit einem dreidimensionalen Transportmodell zur Einschätzung des Ausmaßes der Turbulenz auf die Sinkgeschwindigkeit bestätigen dies, erlauben aber noch keine quantitativen Aussagen. Für natürliches organisches Material in Flüssen geben Ouattara et al. (2013)¹³¹ beispielsweise mittlere Sinkgeschwindigkeiten von 10 cm·h⁻¹ an. Für organische Partikel mit einem Durchmesser von 100 µm ergibt die Abschätzung nach Dietrich (1982)¹³⁰ dagegen Werte, die etwa einen Faktor von 50 höher sind.

2.4.6.3 Alterungs- und Abbauprozesse von Plastik (LfU, TZW, UOS)

In einem ersten Schritt wurde untersucht, ob bereits die Exposition von Plastikproben in wässrigen Medien (Fluss- oder künstliches Salzwasser) zu einer sichtbaren Alterung führt. Dazu wurden verschiedene Plastikproben aus Alltagsgegenständen (Tüten, Taschen, Flaschen, Kanister, Joghurt-Becher) für 30 Tage mit VE-Wasser, künstlichem Meerwasser oder Flusswasser überstaut und anschließend visuell auf sichtbare Veränderungen untersucht. Nach Filtration der Wasserproben wurde der Filter auf eventuelle MPP unter dem Stereomikroskop analysiert. Es wurden weder Veränderungen der Oberflächen der Proben wie z. B. Quellungen oder Risse festgestellt noch MPP auf den Filtern detektiert. Der Aufenthalt in einem Gewässer allein, ohne Berücksichtigung weiterer Prozesse, führt demnach nicht zwingend zu einer Fragmentierung von Makroplastik.

UV-Verwitterung (UOS)

Ziel dieses Versuchs war es zu überprüfen, inwiefern die Bestrahlung durch Sonnenlicht das Fragmentierungsverhalten von Plastikproben in der Umwelt beeinflusst. Dazu wurden Proben verschiedener Materialien und Formen (PE-Tüte, PS-Joghurtbecher, PET Flasche, PE Flaschendeckel) für 15 Tage künstlich bestrahlt. Die Bestrahlung wurde unter voller Bestrahlungs-Stärke (700 Wm²; 16,8 kWh·m⁻²) in einer Suntest-Bestrahlungskammer (Suntest CPS+; Atlas) in einem Wellenlängenbereich von 300 - 800 nm durchgeführt. Während der gesamten Bestrahlungszeit wurde die Temperatur der Testkammer durch ein Kühlsystem auf ca. 40 °C gehalten.

¹³⁰ W. E. Dietrich (1982): Settling Velocity of Natural Particles, *Water resources research* 18 (6), 1615-1626.

¹³¹ N. K. Ouattara, A. de Brauwere, G. Billen, P. Servais (2013): Modelling faecal contamination in the Scheldt drainage network. *Journal of Marine Systems* 128, 77-88. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.05.004>

Bestrahlte Proben zeigen eindeutig, dass die Alterung durch UV-Strahlung stark durch die Probendicke beeinflusst wird. Durch UV-Bestrahlung wird immer nur die Oberfläche einer Probe angegriffen. Die sehr dünnen PE Tüten waren nach nur 10 Tagen Bestrahlungsdauer bereits spröde geworden. Bei längerer Bestrahlung wäre eine Fragmentierung der Proben ohne weitere mechanische Einwirkung zu erwarten gewesen, was die weiteren Untersuchungen erschwert hätte. Dickere Proben hingegen zeigen keine äußeren Beschädigungen. Um den Einfluss der Bestrahlung auf die Proben zu untersuchen, wurde sie mittels ATR-FTIR analysiert. Die FTIR Aufnahmen zeigen jedoch selbst bei der sichtbar versprödeten PE-Tüte keine Unterschiede zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Proben (Abbildung 54)

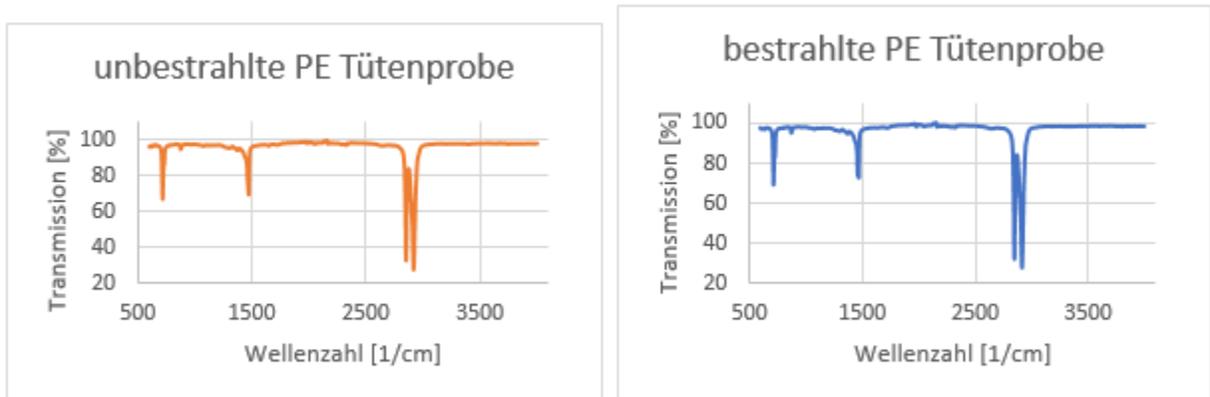


Abbildung 54: FTIR Aufnahmen von einer unbestrahlten und einer bestrahlten PE Tütenprobe im Vergleich (UOS)

Insbesondere die für oxidative Veränderungen von PE typische Bande bei 1711 cm^{-1} wurde nicht beobachtet. Es wird aber vermutet, dass die UV-Bestrahlung der Plastikobjekte abhängig von der Länge der Bestrahlungsdauer und der Probendicke dazu führt, dass Plastik leichter und schneller fragmentiert, also in kleinere Teile zerbricht. Dies wurde in den nachfolgend beschriebenen Schüttelversuchen zur mechanischen Degradation näher untersucht.

Die Vermutung, dass die Stabilität der Plastikobjekte durch die Bestrahlung verändert wurde, weil maßgebliche Additive wie z. B. Weichmacher oder andere Stabilisatoren durch die UV-Behandlung zerstört würden, wurde mittels GC/MS-Analysen nach vorheriger Thermodesorption untersucht. Es konnten in den unbestrahlten einige wenige als Additive für Plastik bekannte Substanzen eindeutig identifiziert werden. Bei der Analyse der bestrahlten Proben ergaben sich in den Chromatogrammen aber keine signifikanten Unterschiede zu den unbestrahlten Proben. Es ließ sich somit nicht eindeutig klären, ob z. B. die beobachtete Zunahme der Sprödigkeit der PE-Tüten auf einen Verlust des Gehalts an Weichmachern durch die Bestrahlung zurückzuführen war.

Mechanische Zerkleinerung (TZW, UOS)

Um das Fragmentierungsverhalten von Plastikmüll in der Umwelt zu untersuchen, wurden Versuche mit einem Horizontal-Schüttler (SM-30; Edmund Bühler GmbH, Bodelshausen, Deutschland) unter verschiedenen experimentellen Randbedingungen durchgeführt, die die mechanische Belastung von Plastikobjekten unter Brandungs- bzw. Strandbedingungen in der marinen Umwelt simulieren sollten. Die Versuche wurden mit

zwei unterschiedlich großen Sandkörnergrößen (0,2 - 0,6 mm and 1 - 2 mm) in zwei unterschiedlichen Schüttelgefäßen (3 L-Glasflasche und 50 cm x 42 cm PMMA-Aquarium) durchgeführt. Form und Größe des Schüttelgefäßes sind dabei mitbestimmend für die auf die Proben einwirkenden Kräfte. Das relativ zu den Proben geringe Volumen der Glasflasche führte zu vielen Kollisionen der Proben mit den Glaswänden der Flasche. Diese Versuche eigneten sich somit zur Simulation von Plastikmüll, der durch Wellenbewegungen an harte Felsen (Felsküsten) getrieben wird. Das Volumen des Aquariums hingegen war dagegen groß genug, um solche Kollisionen weitgehend zu vermeiden. Hier spielte die Reibung mit den Sandpartikeln eine größere Rolle. Die Versuche simulierten sanfte Wellenbewegungen in der Brandungszone oder Windböen, die über einen Strand wehen.

Untersucht wurden Alltagsobjekte aus verschiedenen Plastikmaterialien und unterschiedlicher Form (PE-Tüte, PS-Joghurtbecher, PET Flasche, PE Flaschendeckel). Um den Einfluss der UV-Verwitterung auf das Fragmentierungsverhalten einschätzen zu können, wurden zum Vergleich sowohl unbestrahlte als auch mit UV bestrahlte Proben (siehe voriger Abschnitt) eingesetzt. Die Proben wurden zur Charakterisierung der mechanischen Degradation zunächst visuell auf Spuren des Zerstörungsprozesses (Perforation, Risse, Oberflächentrübung) inspiziert. Abrasion wurde zusätzlich mikroskopische Analysen mit einem Binokular Wild M3Z (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany) bei 40-facher Vergrößerung vorgenommen. Für eine detailliertere Analyse der Oberflächenstruktur wurden Aufnahmen mit einem Hochvakuum-Raster-Elektronen-Mikroskop (Joel JSM-IT 200, JEOL GmbH) mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV gemacht. Soweit möglich wurde auch die Materialdicke vor und nach der Exposition bestimmt. Der Grad der Fragmentierung wurde durch manuelles Zählen der sichtbaren Fragmente (größer 350 µm) charakterisiert und ergänzt durch eine hochauflösende Analyse der Partikelanzahlen im Größenbereich unter 350 µm von ausgewählten Proben durch den Kooperationspartner TZW.

Ergebnisse der Versuche zur mechanischen Degradation (TZW, UOS)

Die Experimente zeigten, dass Plastikmüll in der marinen Umwelt durch verschiedene Faktoren sowohl Abrieb an der Oberfläche (Abrasion) als auch einer Fragmentierung unterliegen kann. Bei den Versuchen in den Glasflaschen wurde wegen der Kollisionen mit den Glaswänden wie erwartet eine stärkere Fragmentierung beobachtet. In der Umwelt ist Plastik solchen Bedingungen beispielsweise an Felsküsten ausgesetzt, was zu einer verstärkten Fragmentierung in diesen Bereichen führen kann. Bei den Schüttelversuchen in den größeren Gefäßen (Aquarium) dominieren stattdessen sanftere Bedingungen wie z. B. am Strand oder in ruhigen, sandigen Uferzonen. Durch Wind- oder Wellenbewegungen kommt es zur Reibung der Plastikobjekte mit dem Sand, wodurch vorzugsweise Abrieb von sehr kleinen Partikeln von der Oberfläche entsteht. Eine Fragmentierung der Objekte wurde in diesen Versuchen nicht beobachtet.

Die starke Abrasion in den Aquariumsversuchen verursachte einen Glanzverlust oder eine Trübung der Oberfläche der Objekte bis hin zu einer messbaren Reduzierung der Probendicke. Besonders auffällig war dies bei den PS Bechern, deren äußere Färbung des weißen Grundkörpers den Verlust durch Abrieb besonders deutlich erkennen ließ (Abbildung 55). Bei dem abgebildeten HDPE-Flaschendeckel sind am Rand ebenfalls sichtbare Spuren von Abrasion zu erkennen.



Abbildung 55: Abriebspuren bei einem PS Becher und einem HDPE Flaschendeckel. (UOS)

In den Versuchen mit verstärkten Kollisionen sind abhängig vom Proben typ Fragmente jeglicher Größe entstanden. Form, Dicke und Größe wie auch die Steifheit bzw. Flexibilität der Proben hatten einen Einfluss auf deren Fragmentierungsverhalten. Die PS Becher bildeten zunächst längliche Risse aus, die zu einem Bruch in größere Teile führten und anschließend weiter zu kleineren Partikeln fragmentierten. Bei den kompakteren HDPE Flaschendeckeln führten die Stöße an die Wände der Glasflasche zu Absplitterungen, während die PET-Flasche zunächst durch Abrasion geschwächt wurde bevor es durch die Stöße zur Perforation mit Bildung erster größerer Fragmente kam (Abbildung 56).

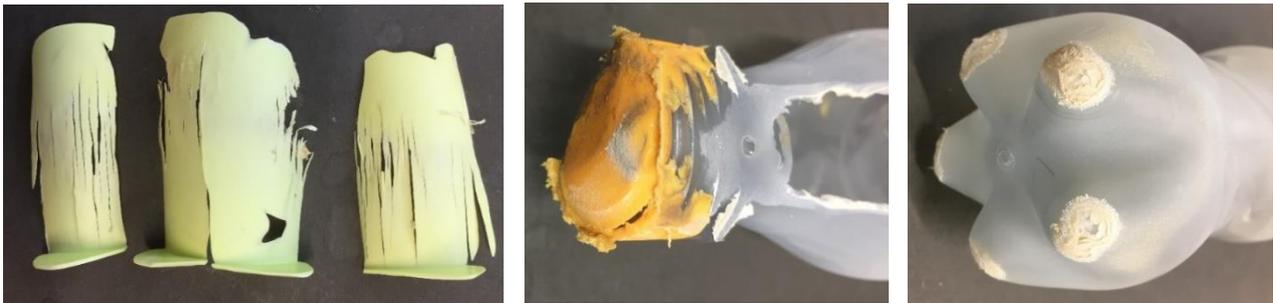


Abbildung 56: Fragmentierungsspuren der Plastikobjekte aus Experimenten, die starke Kollisionen simulierten. Die Proben weisen Stoßspuren auf, die zur Ab- bzw. Zersplitterung führten. Auch sind Abriebspuren an den Oberflächen der Proben zu erkennen. (UOS)

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass unter Umweltbedingungen beide Prozesse häufig simultan stattfinden und sich gegenseitig beeinflussen können. Starker Abrieb führte nach gewisser Zeit zu einer Perforation der Proben, die aufgrund der Schwächung der Materialstruktur anschliessend leichter fragmentieren können. Dies wurde eindeutig untermauert durch das Ergebnis einer Raman-Analyse eines stark fragmentierten PS-Bechers, der in ca. 300 Fragmente größer als 1 mm zerfallen war. Im Größenbereich zwischen 10 μm bis 100 μm wurden in dieser Probe mehr als 20,000 Mikroplastik-Partikel aus PS detektiert, die während der Expositionsdauer auf keinen Fall nur durch Fragmentierung hätten entstanden sein können. Es muss also neben der Fragmentierung auch Abrasion stattgefunden haben.



Abbildung 57: Verschiedene Fragmentierungsmuster der PE-Tütenproben in Kollisionsversuchen. Es bildeten sich entweder längliche Fragmente, die sich verknäuelten oder sehr kleine quadratische Fragmente. (UOS)

Einen Sonderfall stellen die flexiblen, dünnen PE Tüten dar. Sie bekamen in den Experimenten zunächst Risse und bildeten dann kleinere längliche Partikel, indem sie entlang der Risse fragmentierten. Diese Fragmente lagerten sich zu Knäueln zusammen, in die Sandpartikel eingelagert werden und die deshalb visuell nicht von Sand unterschieden werden können (Abbildung 57). Erst unter dem Mikroskop ist eine eindeutige Differenzierung von Sand und PE-Partikeln möglich gewesen. Das Ausmaß der Fragmentierung ist dabei erneut von den Randbedingungen abhängig; es ist in den Kollisionsexperimenten deutlich stärker.

Einfluß der UV-Bestrahlung (UOS)

Der Vergleich von unbestrahlten und bestrahlten Objekten nach den Schüttelversuchen zeigt eine Tendenz



Abbildung 58: Vergleich zwischen bestrahlten (linke Seite) und unbestrahlten Proben (rechte Seite) aus unter denselben Bedingungen durchgeführten Experimenten (UOS)

zur stärkeren Beeinträchtigung von bestrahlten Proben. Die HDPE-Deckel und PET-Flaschen weisen nach der Exposition durchwegs stärkere Gebrauchsspuren an der Oberfläche auf (Abbildung 58). Die PS Becher reagierten am stärksten auf die UV-Bestrahlung. Es bildeten sich Risse entlang des Bechers, die anschließend durch weitere Beanspruchung in eine große Anzahl längliche Fragmente zerfallen sind (Abbildung 58 Mitte). Der unbestrahlte (violette) Becher weist lediglich größere Löcher auf und bildete in Folge der mechanischen Belastung eine deutlich geringere Zahl von quadratischen Fragmenten. Quantitative Aussagen zum Ausmass der Schwächung des Plastikmaterials durch UV-Bestrahlung und dessen Auswirkung auf das Fragmentierungsverhalten sind aus den Ergebnissen allerdings nicht ableitbar. Dazu wäre eine zeitlich deutlich höher aufgelöste und länger andauernde UV-Bestrahlung (mind. 30 Tage) sowie eine sehr auf-

wendige Zeitreihe der Exposition in den Schüttelversuchen über mehrere Monate nötig gewesen, was innerhalb des Projektzeitraums nicht zu leisten und auch nicht vorgesehen war.

Biologischer Abbau von Reifenabrieb (LfU)

Durch mechanische Belastung, wie das Abrollen über eine Straße reiben sich von Reifen Partikel in einem Größenbereich von 4 - 280 µm von der Lauffläche ab¹³². Diese Partikel werden landläufig als Reifenabrieb (engl. tyre and road wear particles, TRWP) bezeichnet, beinhalten jedoch neben dem Abrieb der Lauffläche (engl. tread wear particles, TP), auch Bremsabrieb, Abrieb von Straßenbelag und Staub. Da die genaue Zusammensetzung des Materialmix von Reifen sich je nach Hersteller und/oder Fabrikat unterscheidet, ist eine absolute Quantifizierung in Umweltproben nicht möglich. Durch den Nachweis einzelner Bestandteile der Reifen wie z. B. Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. styrene-butadiene-rubber, SBR), Zink oder organischer Bestandteile wie Vulkanisierungsmittel lässt sich der Gehalt an Reifenabrieb näherungsweise bestimmen.

Basierend auf angenommenen Emissionsfaktoren legen aktuelle Studien einen jährlichen Eintrag zwischen 75.200 und 133.000 t/a^{133, 134} in die Umwelt nahe. Dabei gelangen zwischen 7.500 bzw. 12.400 t/a an nicht luft-getragenen Reifenabrieb von städtischen Straßen über Mischkanalisationen in Kläranlagen.

Inwieweit Reifenabrieb bzw. Abrieb der Reifenlauffläche in Kläranlagen abgebaut wird, ist bislang nur in wenigen Modellversuchen untersucht worden und hängt von den Bestandteilen der Partikel ab. Reifen sind ein komplexer Materialmix dessen Zusammensetzung je nach Fahrzeugtyp unterscheidet. So bestehen PKW-Reifen unter anderem zu 21 % aus Naturkautschuk und 24 % aus synthetischem Kautschuk (beispielsweise Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Butadien-Kautschuk (BR)¹³³). In LKW-Reifen überwiegt der Anteil an Naturkautschuk mit 31 % gegenüber Synthetikautschuk mit 14 %. Neben diesen Hauptbestandteilen ist aber auch noch eine Vielzahl an weiteren Komponenten enthalten wie beispielsweise Stahl, Ruß oder Zink enthalten, die für die Funktionsfähigkeit eines Reifens relevant sind¹³⁵.

Für den Abbau von natürlichem Kautschuk sind einige Bakterien, Pilze und Enzyme bekannt, die beispielsweise aus Böden oder von gealterten Gummi-Bauteilen wie Dichtungen isoliert wurden. Der Abbau verläuft jedoch sehr langsam. Die Abbaubarkeit von synthetischem Kautschuk wie SBR mit diesen Organismen ist jedoch durch dessen chemischen Aufbau, der sich von NR unterscheidet, deutlich erschwert¹³⁶. Eine Untersuchung mit LKW-Reifen zeigte in den 1990er Jahren: je höher der Anteil an NR gegenüber SBR desto höher

¹³² M. L. Kreider, J. M. Panko, B. L. McAtee, L. I. Sweet, B. L. Finley (2010): Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies, *Science of The Total Environment* 408(3), 652-659. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.016>

¹³³ B. Baensch-Baltruschat, B. Kocher, C. Kochleus, F. Stock, G. Reifferscheid (2021): Tyre and road wear particles - A calculation of generation, transport and release to water and soil with special regard to German roads, *Science of The Total Environment* 752, 141939. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141939>

¹³⁴ S. Wagner, T. Hüffer, P. Klöckner, M. Wehrhahn, T. Hofmann, T. Reemtsma (2018): Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects, *Water research* 139, 83-100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.051>

¹³⁵ U. Mielicke, D. Schlag (2002): *Entsorgung von Altreifen in Baden-Württemberg - Situationsbericht 03/2002*. 37 S. Herausgeber Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. ISSN 1616-458X (Bd. 19, 2002)

¹³⁶ A. Linos, A. Steinbüchel (2009): *Biodegradation of Natural and Synthetic rubbers*, Part 2: Polyisoprenoids, In: Alexander Steinbüchel (Hg.): *Biopolymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 321–360.

der Gewichtsverlust und somit die Abbaubarkeit des Materials¹³⁷. Über Organismen im Klärschlamm die Reifenbestandteile abbauen könnten ist bis dato wenig bekannt. Kanwal et al. isolierten 2015 einen Bakterienstamm aus Klärschlamm und wiesen qualitativ einen Abbau von Reifenmaterial über die Entstehung von CO₂ als Abbauprodukt nach¹³⁸.

Zur Quantifizierung des biologischen Abbaus von Polymeren bzw. unlöslichen Materialien unter aeroben Bedingungen stehen zwei Normen ISO EN 14851 und 14852 bzw. OECD 301 B¹³⁹ und F zur Verfügung. Der manometrische Respirationstest bestimmt die Abbaubarkeit in Bezug auf den theoretischen Sauerstoffbedarf oder chemischen Sauerstoffbedarfs bei einem vollständigen Abbau. Für die Bezugsgröße ist jedoch die Kenntnis der Molekülformel oder als Näherung der Elementgehalte der Testsubstanz von Nöten. Im Falle von Reifenabrieb ist dies allerdings nicht ohne Weiteres zu bestimmen. Somit ist die Verwendung des CO₂-Entwicklungstest („Sturm-Test“ nach OECD 301 B und in Anlehnung an DIN EN ISO 14852: 2018-12¹⁴⁰) zu bevorzugen. Hierbei wird die Abbaubarkeit in Bezug auf die theoretische maximal mögliche CO₂-Menge (ThCO₂) bestimmt, die aus dem Kohlenstoffgehalt des Testmaterials abgeleitet wird.

¹³⁷ A. Tsuchii, K. Takeda, Y. A. Tokiwa (1997): Degradation of the rubber in truck tires by a strain of *Nocardia*, *Biodegradation* 7, 405-413. <https://doi.org/10.1007/BF00056424>

¹³⁸ N. Kanwal, A. A. Shah, S. Qayyum, F. Hasan (2015): Optimization of pH and temperature for degradation of tyre rubber by *Bacillus* sp. strain S10 isolated from sewage sludge, *International Biodeterioration & Biodegradation* 103, 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.05.009>

¹³⁹ OECD 301, 17.07.1992: *Guideline for Testing of Chemicals - Ready biodegradability*.

¹⁴⁰ DIN EN ISO 14852: 2018-12: *Bestimmung der vollständigen aeroben Bioabbaubarkeit von Kunststoff-Materialien in einem wässrigen Medium - Verfahren mittels Analyse des freigesetzten Kohlenstoffdioxides*.



Abbildung 59: Testsubstanz: LKW-Reifenabrieb (oben) (LfU), Aufbau eines CO₂-Entwicklungstests (unten) (Hydrotox GmbH)

Zur Durchführung der Abbauprobungen mit dem Sturm-Test wurde die Firma Hydrotox GmbH, Freiburg i. Brg. beauftragt. Als Testmaterial wurde Abrieb von LKW-Reifen verwendet, der bei der Runderneuerung von Reifen anfällt (Fa. Vulco, Derching) und demnach der o.g. Kategorie TP zuzuordnen ist (Abbildung 59). Er enthält einen Kohlenstoffgehalt von 69,6% (analysiert von Fa. ASG Analytik-Service GmbH nach DIN 51732). Dieser ist wie auch die Referenzsubstanz Cellulose (hochrein, Fasern, C-Gehalt: 44,45%) unlöslich in Wasser. Beides wurde mit einer Testkonzentration entsprechend 20,0 mg/L TOC eingesetzt. Als Inokulum diente Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage (600.000 EW) der mit einem mineralischen Medium (Zusammensetzung siehe OECD 301) verdünnt in einer Konzentration von 30 mg Trockensubstanz/L eingesetzt wurde.

Zur Berechnung der Abbaubarkeit der Test- und Referenzsubstanz wurde für jeden Probenahmezeitpunkt die freigesetzte CO₂-Menge bestimmt und über die Versuchsdauer kumuliert. Typischerweise ist die Versuchsdauer 28 Tage. Da für Reifenabrieb eine geringe Abbaubarkeit erwartet wird wurde die Laufzeit auf 60 Tage ausgedehnt. Zusätzlich wurde zum Ende der Versuchslaufzeit die in der Wasserphase des Reaktors gelöste Menge an CO₂ addiert. Da auch ohne die Test- bzw. Referenzsubstanz Abbauprozesse im Inokulum stattfinden ist die Berücksichtigung dieser CO₂-Entwicklung im Blindwertansatz in die Berechnung miteinzubeziehen. Die Abbauraten zum jeweiligen Zeitpunkt berechnet sich nach Formel 1.

$$Abbau_{CO_2} [\%] = 100 \cdot \frac{(CO_2 \text{ Test-/Referenzansatz [mg]} - CO_2 \text{ Blindwert [mg]})}{ThCO_2 [mg]}$$

Formel 1: Berechnung der Abbauraten aus der CO₂-Entwicklung (mit CO₂ Test-/Referenzansatz bzw. Blindwert: kumulierte CO₂-Gesamtmenge zum betrachteten Zeitpunkt)

Gemäß den Kriterien aus OECD 301 gilt ein Stoff als leicht biologisch abbaubar, wenn ein Abbau von 60% innerhalb von 10 Tagen erreicht wird. Die Referenzsubstanz Cellulose (Abbildung 60 orange) erreichte innerhalb von 7 Tagen einen Abbau von größer 60% und nach der gesamten Testlaufzeit von 60 Tagen einen Abbau von 99 ± 16% (n = 3). In zwei der drei Referenzansätze wurde keine eindeutige Plateauphase erreicht. Da jedoch alle übrigen Testansätze keine Auffälligkeiten aufwiesen wird davon ausgegangen, dass dies keine Auswirkung auf den Gesamtversuch hat.

Für Reifenabrieb (Abbildung 60 blau) wurde nach 60 Tagen eine Abbaubarkeit von 19 ± 10% (n = 3) ThCO₂ festgestellt. Die Differenz der Abbauraten in den drei Replikaten lag zu Ende der Laufzeit mit 20,5% knapp über dem Validitätskriterium von 20%. Da bei Reifenabrieb, insbesondere, wenn dieser von einer Vielzahl verschiedener Reifenmodelle/-fabrikate stammt, Inhomogenitäten im Material nicht auszuschließen sind, ist

die Differenz der Abbaubarkeit der Einzelansätze nicht verwunderlich. Die Abbaubarkeit des getesteten Materials ist in allen drei Replikaten deutlich unter 60% wonach der untersuchte Reifenabrieb als nicht leicht biologisch abbaubar einzuordnen ist.

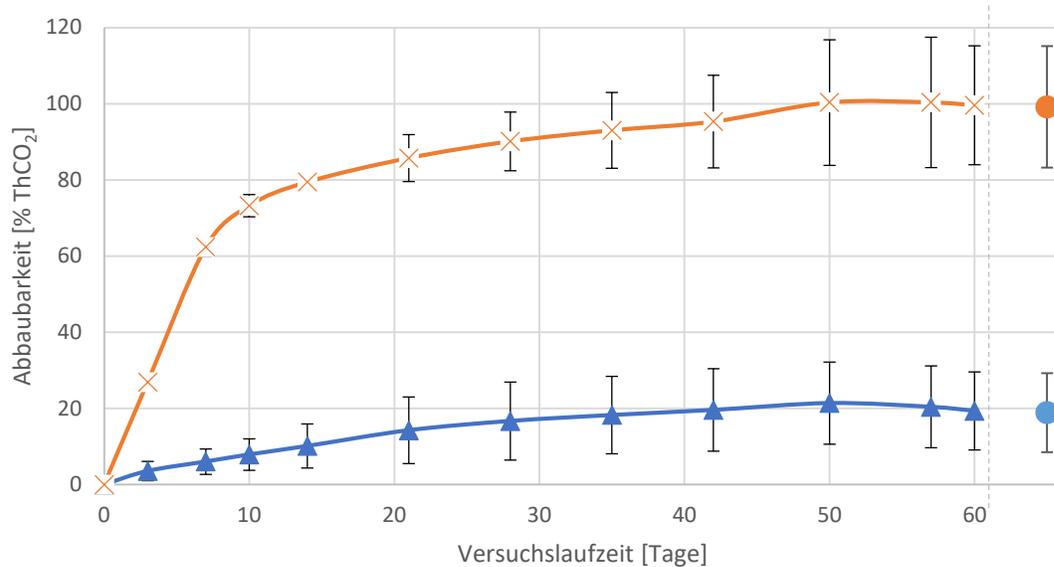


Abbildung 60: Abbaurrate für die Testsubstanz „LKW-Reifenabrieb“ (blau) und die Referenzsubstanz „Cellulose“ (orange) zu verschiedenen Zeitpunkten (Mittelwert \pm 1 SD, n = 3).
•: Abbau nach 60 Tagen inklusive der im Reaktionsgefäß gelösten CO₂-Menge. (LfU)

Die festgestellte geringe Abbaubarkeit ist in Einklang mit den wenigen Daten, die zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit von Reifenabrieb in Kläranlagen bzw. Klärschlamm vorliegen. Eine Studie aus 2018 fand für Abriebpartikel von PKW-Reifen eine Abbaubarkeit von maximal 7,6% des theoretischen Sauerstoffbedarfs in einem Abbautest nach OECD 301 F. Weitergehende Vergleiche von einzelnen Komponenten wie natürlichem Kautschuk und Butadien-Kautschuk als Vertreter von Synthetikautschuk zeigten deutliche Unterschiede in deren Abbaubarkeit^{141, 142}. Die in diesem Versuch bestimmte Abbaubarkeit von 19% erklärt sich demnach durch den höheren Anteil des besser abbaubaren NR in LKW- im Vergleich zu PKW-Reifen. Anhand dieser Daten kann ein umfassender Abbau von Reifenabrieb in Kläranlagen weitgehend ausgeschlossen werden. Über den weiteren Verbleib in der Abwasserreinigung (Kläranlagenauslauf oder Klärschlamm) kann an dieser Stelle allerdings keine Aussage getroffen werden.

¹⁴¹ A. Tsuchii, K. Takeda, Y. A. Tokiwa (1997): Degradation of the rubber in truck tires by a strain of Nocardia, *Biodegradation* 7, 405-413. <https://doi.org/10.1007/BF00056424>

¹⁴² F. Polesel, A. F. Nielsen, A. Baun, N. B. Hartman (2018): *Biodegradability of pristine and weathered car tire particles and their individual components*, Konferenz MICRO 2018, 19. -23.Nov. 2018, Lanzarote, Spanien.

2.4.6.4 Vorkommen und Verbleib im Gewässer (BfG, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)



Abbildung 61: Probenahmeapparatur (links) und parallele Beprobung eines Querprofils mit drei Apparaturen (rechts) (UOS)

In den Einleitungen verschiedener kommunaler Kläranlagen im Untersuchungsgebiet konnte Mikroplastik nachgewiesen werden (Kapitel 2.4.5.1). Ob diese jedoch als relevante Quelle für die Mikroplastik-Belastung in den Gewässern anzusehen sind, kann nur durch Untersuchung der entsprechenden Vorfluter geklärt werden. Hierfür wurden 2018 und 2019 zwei mehrtägige konzertierte Probenahmen an vier Fließgewässern des Donaeinzugsgebiets in Südbayern durchgeführt, an denen 23 Personen des Projektkonsortiums aktiv vor Ort beteiligt waren.

Die Probenahme erfolgte dabei zeitgleich an mehreren Stellen entlang eines Gewässers, einerseits um mögliche Einträge zuordnen zu können und andererseits um die Variabilität des Mikroplastik-Gehalts in einem Flussabschnitt abzubilden (Abbildung 61). Die Verteilung der Probenahmestandorte ist für jede Lokation im Einzelnen beschrieben. Für die Beprobung der Schwebstoffe wurden bis zu sechs baugleiche Apparaturen wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben gleichzeitig eingesetzt. Die Stichproben wurden extrahiert, aliquotiert und mittels pyr-GC/MS (2018, 2019) sowie mikrospektroskopisch (2019) mittels μ -FTIR und μ -Raman untersucht (Kapitel 2.3.2, 2.1.1, 2.1.2). So wurden Informationen über den Massengehalt als auch die Partikelzahl und -größe erhalten.

Ergänzend zur Probenahme der Schwebstoffe in der Wassersäule fanden im Umfeld der Probenstandorte im Gewässer exemplarische Probenahmen von Auensediment mittels Stechzylindern statt (Abbildung 62). Zur Vermeidung von Kontaminationen z. B. durch Abdeckungen der Zylinder wurden die gewonnenen Proben bereits vor Ort in Glasgefäße überführt. Die Analyse erfolgte nach einer Korngrößenfraktionierung mittels pyr-GC/MS. Dies kann Aufschluss über den Verbleib von Mikroplastik (PE, PP, PS) im bzw. am Gewässer liefern.



Abbildung 62: Stechzylinder und Probenstelle für Auensediment an der Loisach (BfG)

Loisach – Lokation Garmisch-Partenkirchen

Garmisch-Partenkirchen als Kreishauptort des Landkreises Garmisch-Partenkirchen weist eine Bevölkerungszahl von 27.000 Einwohner auf. Zusätzlich wurden für die 2010er Jahre in etwa 1 Mio. Übernachtungen jährlich gemeldet, überwiegend mit einem bergsportlichen Bezug. Von einer vermehrten Nutzung sogenannter outdoor-Kleidung auf Basis synthetischer Kunststoffe ist auszugehen. Somit könnte die Reinigung dieser mittels haushaltsüblicher Waschmaschinen und anschließender Abwasseraufbereitung in der kommunalen Kläranlage eine zur Lokalbevölkerung zusätzlichen Eintragsbelastung darstellen. Dies müsste sich in einem erhöhten Gehalt von beispielsweise PET als typischen Polymer synthetischer Fasern widerspiegeln, der jedoch mit der hier verwendeten thermoanalytischen DETektion nicht erfassbar war.

Die Loisach entspringt nördlich des Fernpass in den Tiroler Alpen (Österreich), passiert einige kleinere Gemeinden in nordöstlicher Richtung und erreicht nach etwa 30 km die Gemeinde Garmisch-Partenkirchen. Der mittlere Abfluss (MQ) liegt in diesem Bereich bei $11 \text{ m}^3/\text{s}$ (Messstation: Garmisch u. d. Partnachmündung) mit einem mittleren Niedrigwasserabfluss (MNQ) von $2,61 \text{ m}^3/\text{s}$ und einem mittleren Hochwasserabfluss (MHQ) von $95,1 \text{ m}^3/\text{s}$. Für den Zeitpunkt der Probenahme (06. Juni 2018) lag der Abfluss bei etwa $12 \text{ m}^3/\text{s}$ (Messstation etwa 100 m nördlich der Probenahmestelle vor der Kläranlage). Zu diesem Zeitpunkt fand die Beprobung vor und nach der Kläranlage (1,9 km flussabwärts) statt (Abbildung 63). Die Beprobung der Kläranlage, etwa 1,5 km flussabwärts der Pegelstation, fand im Nachgang als Einzelbeprobung am 18.06.2018 statt. Der Abfluss lag zu diesem Zeitpunkt mit etwa $13 \text{ m}^3/\text{s}$ nur minimal höher. Die Einleitung der kommunalen Kläranlage (Größenklasse 4) wurde für den Zeitraum der Beprobung mit durchschnittlich etwa $0,3 \text{ m}^3/\text{s}$ angegeben. Das Beprobungsvolumen vor der Kläranlage lag bei $0,47 \text{ m}^3$, an der Kläranlage bei $0,54 \text{ m}^3$ und nach der Kläranlage bei $0,62 \text{ m}^3$.

Die Ergebnisse der thermoanalytischen Methode zeigen für den Standort im Ablauf der Kläranlage höhere MP-Gehalte als an den vor- bzw. nachgeschalteten Standorten (Abbildung 64 a). An den Standorten in der Loisach dominiert die Siebfraktion größer $100 \mu\text{m}$ mit 53% den Massengehalt. Die Fraktion $10 - 50 \mu\text{m}$ macht rund 12% aus. Im Ablauf der Kläranlage hingegen sind 40% des Massengehalts der Fraktion $10 - 50 \mu\text{m}$ zuzuschreiben. (Abbildung 64 b)

Für PE und PS werden mit 1.800 bzw. $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Siebfraktion $10 - 50 \mu\text{m}$ im Ablauf der Kläranlage erwartungsgemäß die höchsten Gehalte gefunden, wohingegen in der Loisach am Standort vor Einleitung der Kläranlage mit 260 bzw. $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in dieser Siebfraktion die geringsten Gehalte dieser Polymere detektierbar sind. Der höchste Gehalt an PP ($86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Siebfraktion $50 - 100 \mu\text{m}$) wird ebenfalls in der Kläranlagen-Einleitung gefunden, der niedrigste Gehalt in der Loisach am Standort nach der Kläranlage ($0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Siebfraktion $50 - 100 \mu\text{m}$). PE dominiert mit mehr als 90% des Massengehalts klar an allen drei Standorten (Abbildung 64 c). Jedoch ist an dieser Stelle zu beachten, dass es sich bei allen hier gezeigten Daten um einmalige Stichproben eines dynamischen Systems handelt. Die Proben wurden zudem vor der Identifizierung der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Kontaminationsquelle, die zu einer PE-Überbestimmungen führen kann, gewonnen und analysiert. Demnach kann eine Überbewertung von PE nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der zeitlich versetzten Probenahme lässt sich zudem nicht abschließend klären, ob der höhere Gehalt im Abfluss der Kläranlage im Vergleich zu den beiden anderen Probenahmestellen lediglich auf den unterschiedlichen Probenahmezeitpunkt zurückzuführen ist oder einem generellen Trend folgt.

Die Gehalte im Ablauf der Kläranlage können durch parallel zur Beprobung stattgefundenen Revisionsarbeiten an einem Klärbecken beeinflusst sein, die zu stark schwankenden Trübungswerten im Ablauf während der Probenahme führten. Unabhängig davon wird aber deutlich, dass die kommunale Kläranlage zwar MP aller drei analysierten Polymere und Größenfraktionen emittiert, nicht aber zu einer generellen Erhöhung der MP-Fracht im Abstrom der Kläranlage führt. Unter der Berücksichtigung des standortspezifischen Abflusses zum Zeitpunkt der Probenahme (12 bzw. 13 m³/s) und des Abflusses der Kläranlage von etwa 0,3 m³/s erfolgt eine Verdünnung im Vorfluter Loisach.

Ebenfalls durch die Betrachtung der Schwebstofffracht zum Zeitpunkt der Probenahme lässt sich der anfängliche Eintrag von MP durch kommunale Kläranlagen relativieren. Für alle drei Standorten wurden während der Beprobung der Anteil der abfiltrierbaren Stoffe als Kenngröße der Schwebstofffracht bestimmt. Für den Standort vor der Kläranlage liegt dieser bei 23 g/m³, nach der Kläranlage bei 24,5 g/m³ und im Abfluss der Kläranlage bei 14 g/m³. Daraus resultiert ein MP-Anteil der Schwebfracht im Gewässer von 0,01% vor der Kläranlage, 0,03% an der Kläranlage und 0,01% nach der Kläranlage für die untersuchten Stichproben.

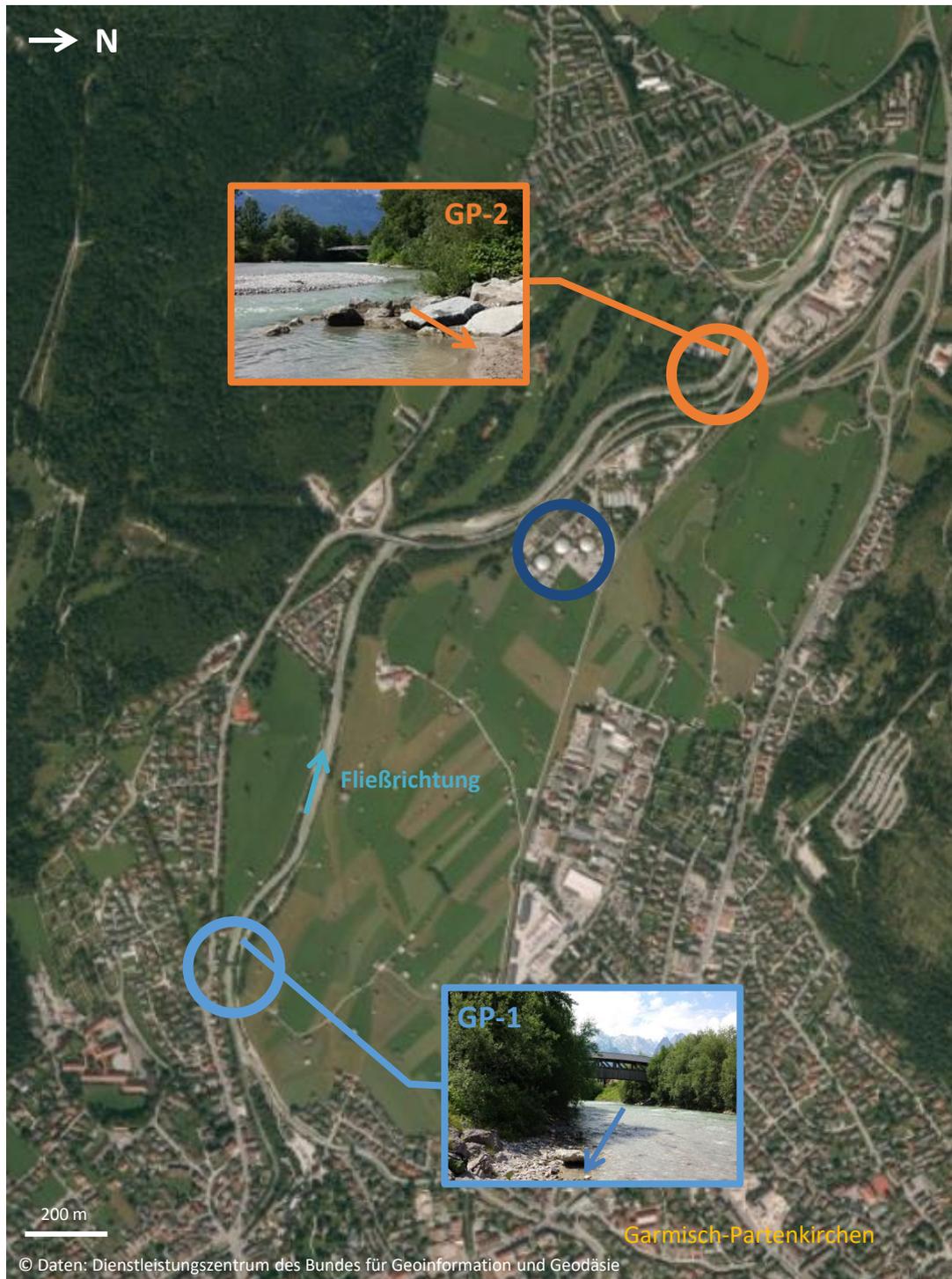
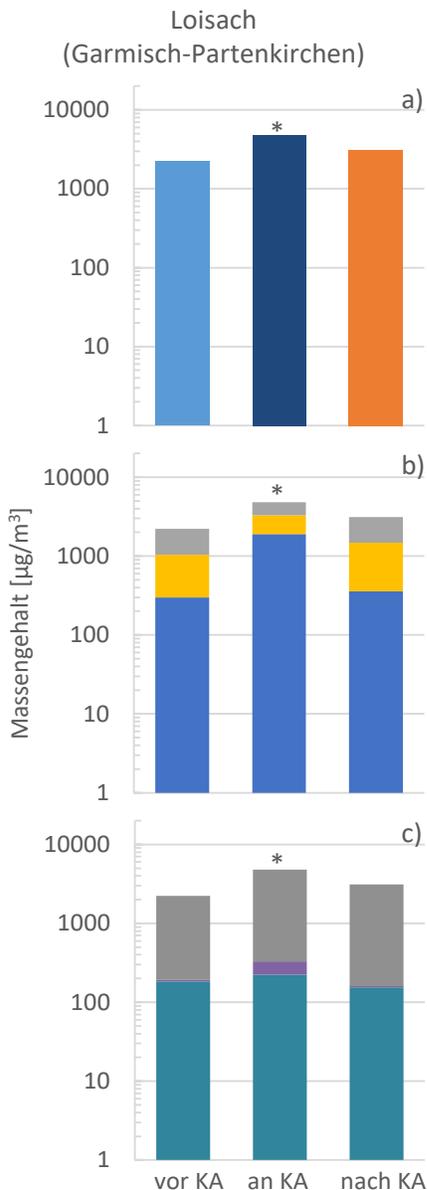


Abbildung 63: Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Garmisch-Partenkirchen; Probenahme Schwebstoffe: ○ vor der Kläranlage (47.501420, 11.087971), ○ an der Kläranlage (47.510719, 11.098568), ○ nach der Kläranlage (47.510719, 11.098568); Probenahme Auensediment: → GP-1 (47.501970, 11.088274), → GP-2 (47.514397, 11.103971) (BfG)



Neben der direkten Beprobung des Fließgewässers wurde in der Nähe der Standorte für die Gewässerprobenahme das Auensediment beprobt. Aufgrund der örtlichen Begebenheiten (Zugänglichkeit des Uferbereichs, Begrädigung, Ufersicherung etc.) konnte eine repräsentative Probenahme nicht durchgeführt werden, stattdessen wurde im Umfeld der Schwebstoffprobenstandorte der Uferbereich mittels Stechzylinder (Höhe: 5 cm, Innendurchmesser: 8 cm) beprobt. Die beprobte Oberfläche entspricht etwa 50 cm². Die Korngrößenanalyse fand mittels Nasssiebung statt und ergab für die Proben GP-1 und GP-2 eine deutliche Dominanz der Größenfraktion 100 - 500 µm (ca. 65 %; Anhang C Abbildung 98), während die Fraktionen 10 - 50 bzw. 50 - 100 µm jeweils unter 10 bzw. 5 % lagen. Auensediment im Bereich der Einleitung der Kläranlage konnte aufgrund schlechter Zugänglichkeit nicht beprobt werden.

Abbildung 64:

Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Loisach (2018) mittels pyr-GC/MS.

a: kumulierter Polymergehalt,

b: Massengehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),

c: Gehalte in Siebfractionen der Probenahmeapparatur (grau:

100 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm)

*: Beprobung an anderem Tag

(BfG, LfU)

Auensedimente

Für beide Standorte lagen die Signale der synthetischen Polymere PE, PP und PS in den Fraktionen der Sedimentproben unterhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze (pyr-GC/MS). Ausgehend von diesen Ergebnissen ist zumindest für die Lokation Garmisch-Partenkirchen das Auensediment je nach Abflussregime weder als Senke noch als Zwischenspeicher für MP zu bezeichnen.

Ammer – Lokation Oberammergau

Die Gemeinde Oberammergau im oberbayerischen Landkreis Garmisch-Partenkirchen weist eine Bevölkerung von etwa 5500 Einwohnern auf. Zusätzlich wurden für die 2010er Jahre in etwa 300.000 Übernachtungen jährlich gemeldet.

Die Ammer entwässert die Ammergauer Alpen bzw. das Ammergebirge nach Nordosten zur Isar. Gespeist wird sie zum einen durch die Entwässerung eines Hochmoors (Ettaler Weidmoos) und zum anderen durch diverse Quelltöpfe im Talgrund der Gemeinde Graswang (Kleine und Große Ammerquellen). Diese Karstquellen werden wiederum durch die weiter westlich annähernd ganzjährig versickernde Linder gespeist. Nach dem Zusammenfluss der durch die Großen Ammerquellen gespeisten Bäche mit der saisonal oberirdisch abfließenden Linder einerseits und der Kleinen Ammer andererseits wird die Ammer zwischen Ettal und Oberammergau gebildet. Im Oberlauf zum ersten Probenstandort liegt die Einleitung einer kleinen Kläranlage (Größenklasse 2). Nach etwa 3 km durchströmt die Ammer die Gemeinde Oberammergau. Bei der hier gelegenen Messstelle liegt der MQ bei 3,69 m³/s während MNQ bzw. MHQ mit 1,18 bzw. 55,2 m³/s beziffert werden. Für den Zeitpunkt der Probenahme (06.06.2018) lag der Abfluss bei 4,26 m³/s (Pegelstation etwa 75 m nördlich der Probenahmestelle „vor der Kläranlage“). Etwa 1,4 km flussabwärts der Pegelstation (Abbildung 65) leitete die kommunale Kläranlage (Größenklasse 4) durchschnittlich etwa 0,05 m³/s geklärtes Abwasser während der Probenahme ein. Nach weiteren 2,8 Fluss-km fand die Beprobung des Standorts nach der Kläranlage statt. Das Beprobungsvolumen lag vor der Kläranlage bei 0,87 m³, an der Kläranlage bei 1,01 m³ und nach der Kläranlage bei 0,99 m³.

Auch in den Proben der bei Oberammergau noch jungen Ammer, nur wenige Kilometer vom Ursprung entfernt, kann Mikroplastik nachgewiesen werden. Dies ist ein weiterer Beleg für das ubiquitäre Vorkommen von MP in der aquatischen Umwelt. Die Ergebnisse der thermischen Analyse zeigen höhere kumulierte MP-Gehalte für die Lokation Oberammergau bzw. die Ammer im Vergleich zur Loisach bei Garmisch-Partenkirchen. Der Gesamtgehalt variiert von 3.500 µg/m³ am Standort vor bis zu 17.300 µg/m³ nach der Kläranlage (Abbildung 66 a). An allen drei Standorten dominiert die Siebfraktion größer 100 µm (Abbildung 66 b). Am Standort nach der Kläranlage enthält diese Fraktion sogar 92% des dort gefundenen MP. Betrachtet man die Gehalte der drei Polymere PE, PP und PS in diesen Proben so dominiert auch hier PE mit rund 94% den Massegehalt (Abbildung 66 c). Bei Betrachtung der Verteilung der Polymere auf die drei Standorte liegt eine deutliche Dominanz des Standorts nach der Kläranlage vor, wo etwa 70% des Gesamt-MP detektiert wurde. Der MP-Eintrag im Bereich der Einleitung der Kläranlage liegt hier trotz der kleineren Ausbaugröße der Kläranlage (EW: 15.500) auf einem ähnlichen Niveau wie in Garmisch-Partenkirchen (EW: 73.300). Die Proben beider Standorte wurden 2018 untersucht vor der Identifizierung der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Kontaminationsquelle, die zu einer PE-Überbestimmungen führen kann. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu beachten.



Abbildung 65: Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Oberammergau; Probenahme Schwebstoffe: ○ vor der Kläranlage (47.5593969, 11.064476), ○ an der Kläranlage (47.604900, 11.056866), ○ nach der Kläranlage (47.617543, 11.029513); Probenahme Auensediment: → O-1 (47.604743, 11.056857), → O-2 (47.604983, 11.056339) (BfG)

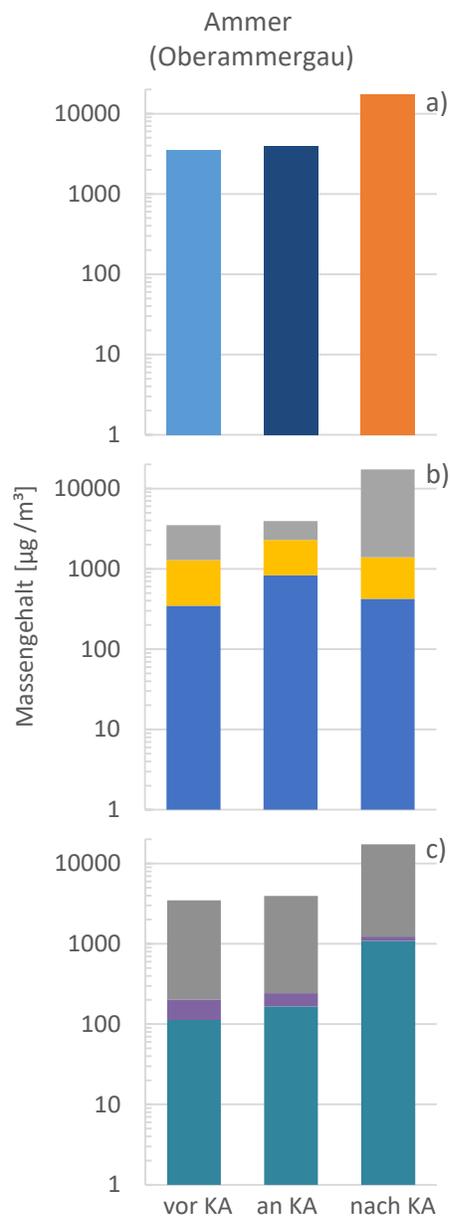


Abbildung 66: Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Ammer bei Oberammergau (2018) mittels pyr-GC/MS.

- a:** kumulierter Polymergehalt,
- b:** Massengehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),
- c:** Gehalte in Siebfraktionen der Probenahmeapparatur (grau: 100 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm). (BfG, LfU)

Eine mögliche Erklärung für die verhältnismäßig hohen MP-Gehalte an der Probenstelle nach der Kläranlage findet sich bei näherer Betrachtung der Uferbereiche. Im Bereich um die Kläranlagen-einleitung wurden bei Vorbesichtigungen und am Tag der Probenahme Treibgut-Ablagerungen am Uferbewuchs entdeckt, die neben Treibholz auch verschiedene gelitterte Abfälle wie Folien, Dosen oder Spielzeug enthielten (Abbildung 67). Je nach Verweilzeit im Gewässer und Faktoren wie UV-Einstrahlung sind ebensolche Gegenstände Quellen für Mikroplastik (Kapitel 2.4.6.3).

Entlang der Ammer sind zwischen der Einleitung der Kläranlage und der unterstromig gelegenen Probenahmestelle keine weiteren Einleitungen erkennbar, die auf einen MP-Eintrag schließen lassen. Eine mögliche Hypothese für die höheren MP-Gehalte ist eine matrixbedingte falsch-positive Zuordnung von Pyrolyseprodukten aus Holzstaub, der aus einem benachbarten Holzverarbeitenden Betrieb stammen könnten: Die pyrolytische Verbrennung von Holz, genauer gesagt von Ligninen als Hauptbestandteil von Holz, führt zu ähnlichen Pyrolyseprodukten wie PE oder PS und könnte somit bei sehr hohen Holzstaubgehalten zu einem Überbefund führen. Terpene oder Baumharze aus Nadelblättern könnten zudem zu einem falsch-positiven Überbefund an PP führen¹⁴³. Diese Hypothese lässt sich jedoch nicht über die ermittelten Gehalte an gesamtem organischem Kohlenstoff (TOC) an den Standorten erhärten: diese liegen mit 1,8 bzw. 3,0 mg/L vor und nach der Kläranlage in einem ähnlichen Bereich. Wären Rückstände der Holzverarbeitung tatsächlich ursächlich für die hohen MP-Gehalte nach der Kläranlage, müssten die TOC-Gehalte dieses durch einen starken Anstieg widerspiegeln.

Im Vergleich der beiden Lokationen an Ammer und Loisach lassen sich in Bezug auf die Schwebstofffracht Unterschiede feststellen. Diese ist im Oberlauf der Ammer im Bereich von Oberammergau deutlich geringer als in der Loisach im Bereich von Garmisch-Partenkirchen. Während in Garmisch-Partenkirchen zwischen 14 und 24,5 g/m³ abfiltrierbare Stoffe gemessen werden konnten, liegen die Gehalte in Oberammergau vor der Kläranlage bei nur 1,5 g/m³, an der Kläranlage bei 6,5 g/m³ und nach der Kläranlage bei 0,5 g/m³. Bei teils deutlich höheren MP-Gehalten resultiert dieses

¹⁴³ G. Dierkes, T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi, T. Ternes (2019): Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 411, 6959-6968. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02066-9>

zwangsläufig zu höheren Anteilen des MP an der Schwebstofffracht: vor der Kläranlage bei 0,2%, an der Kläranlage bei 0,06% und nach der Kläranlage sogar bei 3,5%. Dies bezieht sich auf die hier untersuchten Stichproben und kann nicht als allgemeingültig für diesen Standort betrachtet werden.



Abbildung 67: Makroplastik (rot markiert) im Treibgut der Ammer nahe der Kläranlageneinleitung Oberammergau (LfU)

Auensedimente

Die Korngrößenverteilung der Auensedimente aus Oberammergau zeigt ebenfalls Ähnlichkeit mit der Lokation Garmisch-Partenkirchen. Auch hier dominiert die Fraktion 100 - 500 μm (38 bzw. 57%), jedoch etwas geringer als in Garmisch-Partenkirchen. Folglich sind gerade die kleineren Fraktionen (10 - 50 bzw. 50 - 100%) stärker ausgeprägt: 20 und 8% bzw. 29 und 20% (Anhang C Abbildung 98). Auch hier lagen die Signale für die untersuchten Polymere in allen Fraktionen unterhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. Demnach ist keine Aussage darüber möglich, ob das Auensediment hier als Senke oder Zwischenspeicher fungiert.

Ammer – Lokation Peißenberg

Die etwa 20 km nördlich von Oberammergau gelegene Gemeinde Peißenberg weist eine Bevölkerung von etwa 12.500 Einwohnern auf. Die Übernachtungszahlen für die 2010er Jahre liegen jährlich bei knapp unter 15.000.

Nach etwa 15 Fluss-km verlässt die Ammer hinter Unterammergau die Ammergauer Alpen und durchströmt das Ammer-Loisach-Isar-Jungmoränenland als Teil des Südlichen Alpenvorlands. Dabei schneidet sich der Fluss bis zu 80 m in die würmkaltzeitliche Moräne bzw. in die darunter anstehende Molasse ein und bildet so die Ammerschlucht. Diese verlässt die Ammer in nordwestlicher Richtung und passiert die Gemeinde Peißenberg im Süden. Der MQ wird hier, etwa 40 Fluss-km nach Oberammergau, mit 8,86 m^3/s angegeben, wobei MNQ bzw. MHQ mit 2,78 bzw. 121 m^3/s ausgewiesen sind. Zum Zeitpunkt der Mehrfachbeprobung (9. & 10.07.2019) konnten leicht abnehmende Abflussmengen vermerkt werden: 5,08 m^3/s für den 9.07.2019 bzw. 4,74 m^3/s für den 10.07.2019. Die Messstation liegt etwa 1 km flussaufwärts der Probenahmestelle vor der Kläranlage, die kommunale Kläranlage (Größenklasse 4) weitere 1000 m flussabwärts (Abbildung 68). Die durchschnittliche Einleitungsmenge lag bei etwa 0,05 m^3/s während der Probenahmen. Nach weiteren 6 Fluss-km innerhalb derer mehrere kleine Bäche sowie die Einleitung einer weiteren Kläranlage (Ausbaugröße 3) in die Ammer münden fand die Beprobung des Standorts nach der Kläranlage statt.

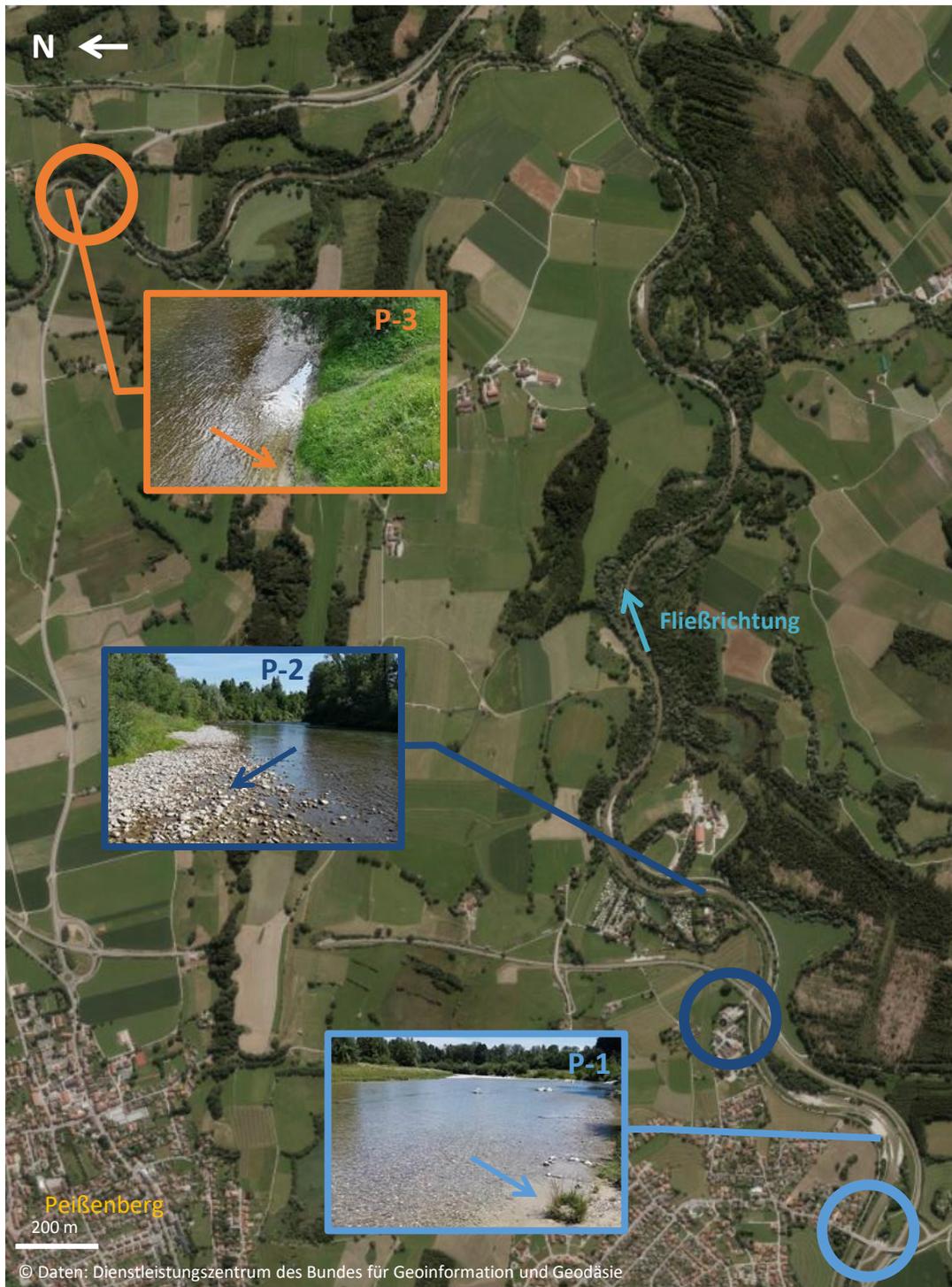


Abbildung 68: Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Peißenberg; Probenahme Schwebstoffe: ○ vor der Kläranlage (47.780114, 11.070502), ○ in der Kläranlage (47.783743, 11.078997), ○ nach der Kläranlage (47.801580, 11.116113), Probenahme Auensediment: → P-1 (47.780480, 11.076496), → P-2 (47.784414, 11.085557), → P-3 (47.801434, 11.115764) (BfG)

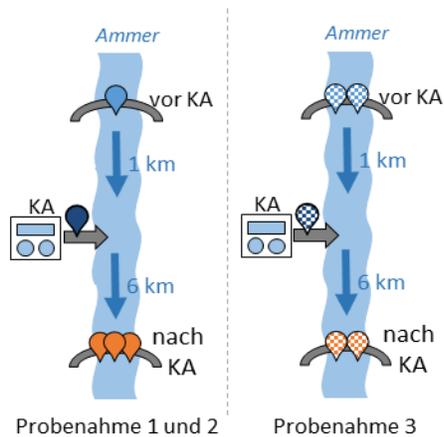


Abbildung 69: Probenahmeschema an der Lokation Peißenberg (LfU)

2018 wurden an der Lokation Garmisch-Partenkirchen Proben mit zeitlichem Versatz gewonnen, die Unterschiede in den MP-Gehalten zeigten. Ob diese unterschiedlichen Zeitpunkte, aber auch die Lager der Probenahmestelle im Fließgewässer (vgl. Ammer – Lokation Weilheim i. Obb.) Einfluss auf die Repräsentativität einer Stichprobe haben wurde 2019 näher untersucht. Aus diesem Grunde wurde an der Lokation Peißenberg die Beprobung mehrfach durchgeführt wie in Abbildung 69 schematisch dargestellt: die erste Probe wurde am 9. Juli vormittags durchgeführt, am selben Nachmittag (zweite Probe) sowie erneut am nächsten Vormittag wiederholt (dritte Probe). Für den Standort vor der Kläranlage wurde am zweiten Vormittag zusätzlich eine weitere Kaskade verwendet, die etwa 50 cm seitlich versetzt eingesetzt wurde (M1 und M2) um so eine räumliche Variabilität zu erfassen.

Für den Standort nach der Kläranlage wurde am ersten Tag ein Querprofil der Ammer beprobt, sowohl vormittags als auch nachmittags. Der hier etwa 24 m breite Fluss wurde jeweils mit etwa 2 m Abstand vom Ufer entfernt und einer in der Flussmitte positionierten Filterkaskade beprobt. Die Angaben der Position beziehen sich auf die Einordnung flussabwärts blickend (links = westliches Ufer, rechts = östliches Ufer). Am zweiten Vormittag wurde die räumliche Variabilität auch an diesem Standort mittig der Ammer mit zwei Positionen (M1 und M2) erfasst.

Die mittels pyr-GC/MS detektierten Daten zeigen hohe Schwankungen, sowohl hinsichtlich der zeitlichen aber auch der räumlichen Auflösung in den kumulierten Polymergehalten (Abbildung 70 a). Sie variieren für alle drei Standorte zwischen 18 – 3450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die zeitliche Variabilität lässt sich anhand der relativen Standardabweichung für die Replikate der einzelnen Standorte erkennen. Diese liegt bei deutlich über 100% für jeden der drei Standorte. Die räumliche Verteilung am Standort „nach der Kläranlage“ zeigt eine relative Standardabweichung zwischen den einzelnen Proben über die Flussbreite verteilt von 54% (Lauf 1) und 91% (Lauf 2). Ein vergleichbares Bild zeichnet sich bei der Betrachtung der mittels spektroskopischer Methoden ermittelten Partikelzahlkonzentrationen in Abbildung 70 d, obgleich hier nicht alle Replikate vollständig auswertbar waren und nur als semi-quantitativ zu betrachten sind. Hier variieren die MP-Konzentrationen zwischen 13 und 300 Partikeln pro m^3 (PE; PP und PS) in den einzelnen Proben.

Der große Unterschied zwischen den beiden benachbart in der Flussmitte gewonnenen Replikaten M1 und M2 für die beiden Standorte im Gewässer zeigt sich sowohl in den Partikelzahlen als auch in den Massengehalten. Dies ist wahrscheinlich auf einer Ansaugkonkurrenz der jeweiligen Pumpsysteme in Verbindung mit mikroskalierten Morphologieänderungen des Gewässerbettes und damit verbundener turbulenter Strömung zurückzuführen. So würden kleinere Unebenheiten im Gewässerbett, zum Beispiel durch Geschiebeverlagerung, zur Veränderung der Strömungsdynamik führen und könnten kleinräumig Unterschiede in der Fließgeschwindigkeit bedingen. Dieses wiederum würde bei gleichbleibender Pumpleistung dazu führen, dass Schwebstoffpartikel bzw. MP bei höheren Fließgeschwindigkeit relativ betrachtet weniger stark angesaugt

werden als bei niedriger Fließgeschwindigkeit und somit zu unterschiedlichen Verteilungen führen. Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit sind auch ursächlich für unterschiedliche Schwebstofffrachten im Querprofil des Fließgewässers: Im Allgemeinen ist diese in der Flussmitte am höchsten und nimmt zu den Ufern hin ab, da hier die Reibung im Fließprofil zunimmt. In Flussschlingen weicht der Stromstrich, der Bereich der größten Fließgeschwindigkeit, aufgrund der Zentrifugalkraft in den Außenbereich der Biegung ab. Die Beprobung nach der Kläranlage fand kurz vor einer Biegung der Ammer statt wodurch sich der Stromstrich der Ammer leicht zum rechten Ufer hin verschiebt. Die Fließgeschwindigkeit war mit rund 1 m/s in der Flussmitte am höchsten und nahm zu beiden Ufern hin auf rund 0,4 m/s ab. Aufgrund der hohen Schwankungen zwischen den Replikaten lässt sich bezüglich der lateralen Verteilung lediglich festhalten, dass der höchste Massengehalt mit $540 \pm 700 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in den mittig positionierten Proben, d. h. im Stromstrich gefunden wurden.

Betrachtet man die detektierten Partikelgrößen oder die mittels pyr-GC/MS untersuchten Siebfraktionen (Abbildung 70 b und e) so lässt sich keine Gesetzmäßigkeit für die laterale Verteilung erkennen, die sich beispielsweise mit der Fließgeschwindigkeit erklären ließe. Die überwiegende Mehrzahl der bei allen Proben gefundenen Partikeln bewegt sich in den Größenklassen 10 - 50 und 50 - 100 μm (Abbildung 70 e). Dies deckt sich mit anderen Studien zum Vorkommen von Mikroplastik in Flüssen wie beispielsweise der Elbe¹⁴⁴.

Im Gegensatz zu den beiden ersten Lokationen, die durch hohe PE-Gehalte geprägt sind, ist hier zwischen den beiden untersuchten Polymeren PE und PP keine klare Dominanz eines der Polymere in den spektroskopischen und thermoanalytischen Ergebnissen erkennbar (Abbildung 70 c und f). Allerdings konnte der Massengehalt von PP in allen Proben, PE hingegen nur in 11 der 15 Proben bestimmt werden. Der Massengehalt von PS ist gering, sodass dieser nur in vier Proben (u.a. in der Kläranlage) quantifizierbar, jedoch in allen Proben spektroskopisch nachweisbar ist. Bei der Betrachtung des über alle Proben dieser Lokation summierten MP-Gehalts entfallen 58 % auf PE, 36 % auf PP und 6 % auf PS. Maximal finden sich bis zu 110 Partikel PE sowie 160 PP- und 100 PS-Partikel pro m^3 und bis zu 2490 μg PE, 2090 μg PP und 410 μg PS pro m^3 in den Proben dieser Lokation. Es zeigt sich in den spektroskopischen Daten, dass diese drei Polymere in der Mehrzahl der Proben dominieren gegenüber weiteren detektierbaren Polymeren (Abbildung 71).

Im Vergleich mit den beiden bereits gezeigten Lokationen liegen die Massengehalte in Peißenberg im Mittel über alle untersuchten Proben mit $780 \pm 1.030 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich niedriger. Dies ist unter anderem auch auf eine Optimierung des Probenahme- und Aufbereitungsprozesses sowie der analytischen Methoden für die Beprobungen 2019 zurückzuführen, die eine Überbestimmung von PE größtenteils ausschließen können.

Für die einzelnen Probenahmestellen liegt der Anteil von MP an Schwebstoffen im Mittel bei 0,08 % vor der Kläranlage, bei 0,04 % in der Kläranlage und nach der Kläranlage bei 0,03 % unter Berücksichtigung der standortspezifischen Schwebstofffracht (im Mittel 2,6 g/m^3 abfiltrierbare Stoffe). Ähnlich wie für die beiden anderen Lokationen lässt sich anhand dieser Daten ebenfalls ein Eintrag durch die Kläranlage erkennen, der sich jedoch nicht in einem Anstieg der Massen- bzw. Partikelgehalte an der unterstromig gelegenen Probenstelle widerspiegelt.

¹⁴⁴ R.Triebskorn, T. Braunbeck, T. Grummt, L. Hanslik, S. Huppertsberg, M. Jekel, T. P.Knepper, S. Kraus, Y. K.Müller, M. Pittroff, A. S. Ruhl, H. Schmiege, C. Schür, C. Strobel, M. Wagner, N. Zumbülte, H.-R.Köhler (2019): Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review, Trends in Analytical Chemistry 110, 375-392. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.023>

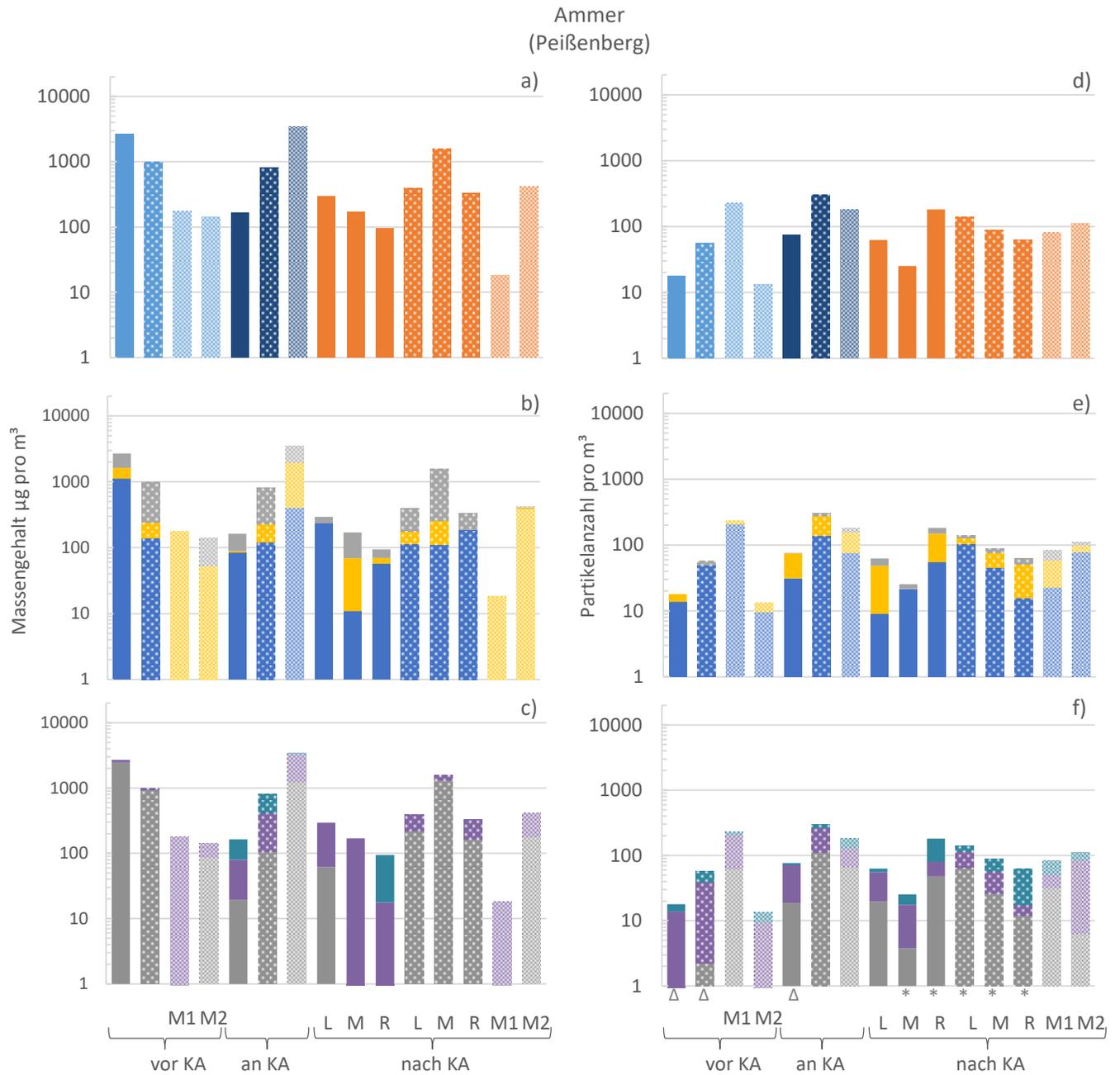


Abbildung 70: Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Ammer bei Peißenberg (2019) mittels pyr-GC/MS (a-c) und μ FT-IR und μ -Raman (d-f).

a, d: kumulierter Polymergehalt,

b: Gehalte in Siebfraktionen der Probenahmeapparatur (grau: 100 μ m, gelb: 50 μ m, blau: 10 μ m)

e: Gehalte in Größenklassen (grau: > 100 μ m, gelb: 50-100 μ m, blau: 10-50 μ m)

c, f: Massengehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis).

Δ : 2 der 3 Siebfraktionen analysierbar; *: Probenverlust bei Präparation möglich (BfG, LfU, TZW)

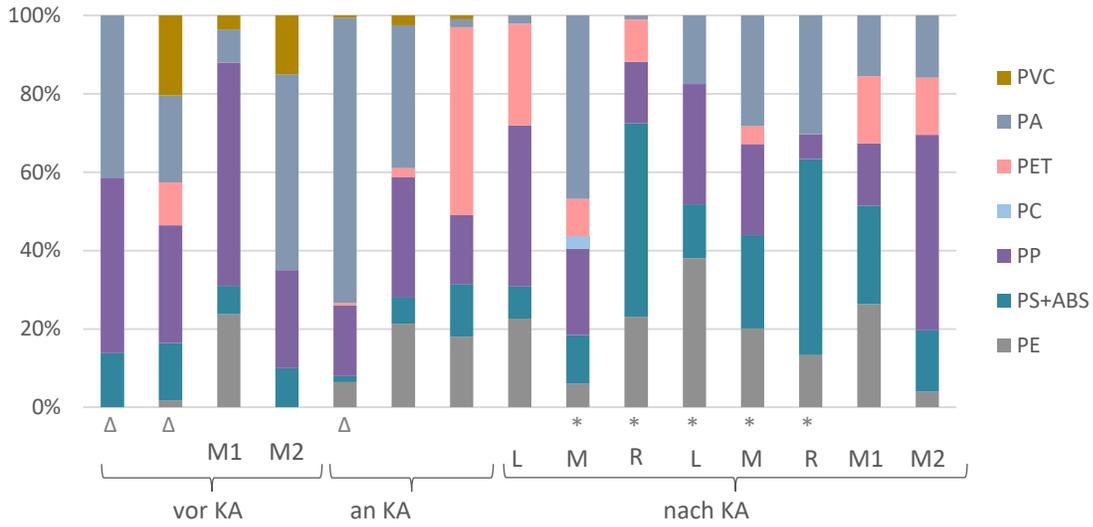


Abbildung 71: Polymerzusammensetzung in Proben der Lokation Peißenberg bestimmt mit μ FT-IR und μ -Raman. Δ : 2 der 3 Siebfractionen analysierbar; *: Probenverlust bei Präparation möglich (LfU, TZW)

Auensedimente

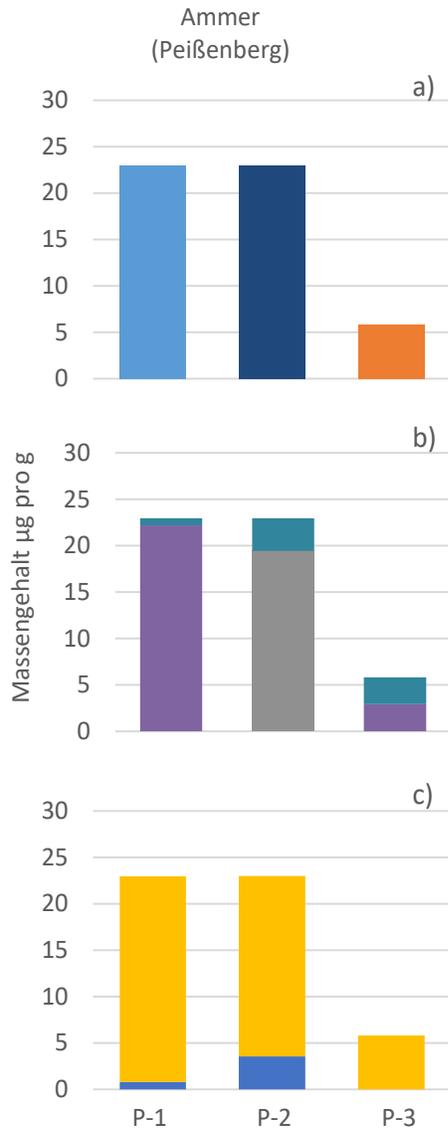


Abbildung 72: Mikroplastikverteilung der Auensedimente in Peißenberg in µg/g Trockenmasse.

a: kumulierter Polymergehalt,
b: Massengehalt nach Polymersorte
 (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),
c: Gehalte in Korngrößenfraktionen
 (grau: 100 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm).
 (BfG)

Die Auensedimente in diesem Abschnitt der Ammer werden stark durch größere Korngrößen dominiert (Anhang C Abbildung 98): Die Korngrößenverteilungen der Probenahmestellen P-1 und P-3 in Außenkurven zeigen eine deutliche Gewichtung in der Fraktion 100 - 500 µm (ca. 70 %), gefolgt von etwa 25 % in der Größenfraktion 50 - 100 µm und ca. 6,5 % in der Fraktion 10 - 50 µm, während der Skelettanteil (500 - 1000 bzw. größer 1000 µm) unter 1 % liegt. Im Vergleich dazu machen diese beiden Fraktion an der Probenahmestelle P-2 in einer Innenkurve in der Nähe der Einleitung der KA annähernd 85 % aus, während in den beiden kleineren Korngrößenklassen nur etwa 1 % des Sediments vorliegt.

Im Gegensatz zu den in Garmisch-Partenkirchen und Oberammergau untersuchten Auensedimenten, konnten für die Lokation Peißenberg MP aller drei untersuchten Polymere in einigen Teilproben nachgewiesen werden (Abbildung 72 a) jedoch ausschließlich in den beiden kleinsten Korngrößenfraktionen (Abbildung 72 c). Trotz der deutlichen Dominanz der Fraktionen größer 50 µm (Anhang C Abbildung 98), lagen hier die Gehalte unterhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. Die synthetischen Polymere PE und PP konnten darüber hinaus lediglich in der Fraktion 50 - 100 µm an den Probenahmestellen P-2 (PE) bzw. P-1 und P-3 (PP) thermoanalytisch quantifiziert werden. PS konnte zwar an allen drei Probenahmestellen nachgewiesen werden, jedoch ergibt sich hier kein konsistentes Bild bezüglich der Verteilung zwischen den Standorten bzw. Größenfraktionen (Abbildung 72 b). Ein Vergleich der Polymerverteilung zeigt keine Übereinstimmung zwischen den in den Schwebstoffproben der Wassersäule gefundenen MP-Gehalten und den Auensedimenten. Ebenso verhält es sich mit den Größenfraktionen.

Ammer – Lokation Weilheim in Oberbayern

Die Kreisstadt Weilheim in Oberbayern stellt mit ihren knapp 22.500 Einwohnern ein wichtiges Oberzentrum dar. Die Anzahl der Übernachtungen wurde nicht durch das Bayerischen Landesamt für Statistik und Datenverarbeitung veröffentlicht und liegen demnach leider nicht vor.

Weilheim liegt etwa 6 km NW von Peißenberg. Die Ammer erreicht Weilheim nach etwa weiteren 16 km flussabwärts der Probenahmestelle nach der KA bei Peißenberg. Der MQ liegt in diesem Bereich bei 15,3 m³/s mit einem MNQ von 5,6 m³/s und einem MHQ von 162,1 m³/s. Für den Zeitpunkt der Probenahme (05. Juni 2018) lag der Abfluss bei etwa 10 m³/s (Messstation etwa 40 m südlich der Probenahmestelle vor der Kläranlage). Die kommunale Kläranlage der Größenklasse 4 leitete etwa 1,1 km weiter flussabwärts durchschnittlich 0,06 m³/s während der Probenahme ein. Die Probenahmestelle nach der Kläranlage befindet sich weitere 700 m flussabwärts (Abbildung 73).

Während der Probenahmekampagne 2018 wurde an dieser Lokation im Bereich nach der Kläranlage ein Querprofil der Ammer in 50 cm Tiefe beprobt (Abbildung 74 und Abbildung 61 rechts). Die hier etwa 30 m breite Ammer wurde jeweils mit etwa 2 m Abstand vom Ufer entfernt beprobt und eine Kaskade mittig positioniert. Die Angaben der Position beziehen sich auf die Einordnung flussabwärts blickend (links = westliches Ufer, rechts = östliches Ufer). Eine für 2019 geplante Wiederholung wurde aufgrund wasserbaulicher Maßnahmen innerhalb Weilheims und damit einhergehend Veränderungen der Strömungsdynamik flussaufwärts nach Peißenberg verlegt. Zusätzlich zu dem Querprofil wurden hier im Anschluss an der rechten Position eine Wiederholung, sowie an der mittigen Position eine Beprobung in einer zusätzlichen Tiefe (100 cm) durchgeführt.

Die Ergebnisse für die thermoanalytische Methode zeigen für die Probenahmestelle vor der KA ähnliche MP-Gesamtgehalte wie für den Standort vor der Kläranlage der Lokation Oberammergau (Abbildung 66, Abbildung 76 a). Zwar können hier die beiden größeren Größenfraktionen leider nicht direkt verglichen werden, da in Weilheim andere Maschenweiten in den Filterkaskaden (10, 50, 250 µm) verwendet wurden als in Oberammergau, aber sowohl die Polymergesamtgehalte der beiden Standorte als auch die prozentuale Verteilung dieser an den MP-Gesamtgehalten ist sehr ähnlich. Die Gesamtgehalte für PE, PP und PS an den drei Standorten liegen zwischen 1.330 und 8.940 µg/m³ (Abbildung 76 a). Während in den Proben im Vorfluter der überwiegende Teil des Massegehalts in den beiden Filtersiebfraktionen 50 & 250 µm zu finden ist überwiegt die Siebfraktion 10 µm in der Einleitung der Kläranlage knapp mit 54 % (Abbildung 76 b). In Weilheim stellt PE mit 2.950 µg/m³ etwa 97 % des gesamten MP am Standort vor der Kläranlage dar, während 0,6 % aus PP bzw. 2,4 % aus PS bestehen (im Vergleich in Oberammergau: 94 % PE, 2,6 % PP, 3,2 % PS; MP-Gesamt: 3.490 µg/m³) (Abbildung 76 c).

In der Einleitung der Kläranlage in Weilheim konnte für die Polymere PE und PS kein erhöhter Gehalt detektiert werden im Vergleich zu den Gehalten im Gewässer, während das Polymer PP in der Einleitung etwas höhere Gehalte aufwies als im Fließgewässer vor der Einleitung. Auch im Querprofil nach der Kläranlage überwiegt PE deutlich mit großergleich 90 % des Massegehalts (Abbildung 76 c). Der Gehalt an PS schwankt dort zwischen den einzelnen Replikaten zwischen 2,5 - 10 %, wohingegen PP nur maximal 1,2 % des Gesamtgehalts ausmacht.

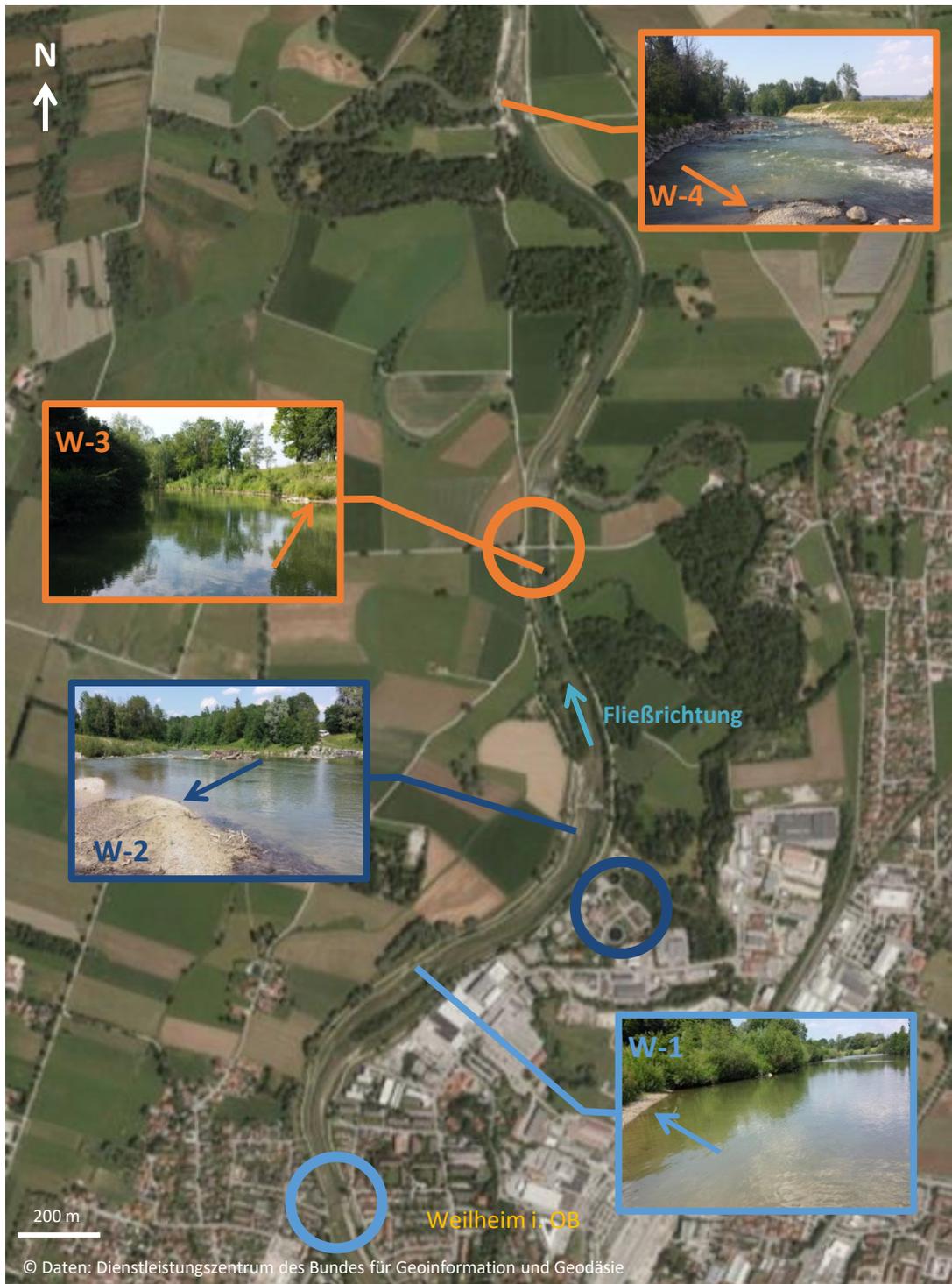


Abbildung 73: Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Weilheim in Oberbayern; Probenahme Schwebstoffe: ○ vor der Kläranlage (47.847530, 11.135131), ○ an der Kläranlage (47.855658, 11.143412), ○ nach der Kläranlage (47.860745, 11.141583), Probenahme Auensediment: → W-1 (47.852132, 11.137781), → W-2 (47.855129, 11.142744), →³ W-3 (47.859807, 11.141838), →⁴ W-4 (47.870037, 11.140825) (BfG)

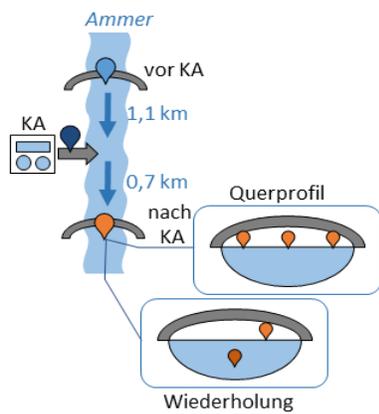


Abbildung 74: Verteilung der Probenstandorte an der Lokation Weilheim i. Obb. (LfU)

Anhand der vorliegenden Daten lassen sich keine Unterschiede in der Polymerverteilung oder Verteilung auf Siebfractionen über die Flussbreite erkennen. Die im Anschluss gewonnenen Wiederholungsproben zeigen wie auch die Mehrfachbeprobungen an den Lokationen Peißenberg und Geiselbullach deutliche Schwankungen im Gesamtmassengehalt, aber auch in der Verteilung der Massengehalte in den Siebfractionen. So finden sich in der in 100 cm Tiefe gewonnenen Probe insgesamt $3.520 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in 50 cm Tiefe hingegen $6.560 \mu\text{g}/\text{m}^3$ der Polymere PE, PP und PS. Da auch die an der rechten Position durchgeführte Wiederholungsbeprobung einen stark abweichenden Gesamtgehalt aufweist kann hier nicht auf einen Einfluss der Beprobungstiefe geschlossen werden.

Die Schwebstofffracht der Ammer ist mit etwa $11 \text{ g}/\text{m}^3$ im Bereich Weilheims deutlich höher als noch im Oberlauf bei Oberammergau (etwa $1,5 \text{ g}/\text{m}^3$). Hieraus ergeben sich folglich geringere Anteile an MP in der Schwebstofffracht: 0,03 % des Gewichtsanteils der Schwebstoffe vor der Kläranlage bestehen aus synthetischen Polymeren (PE, PP & PS), in der Einleitung der Kläranlage etwa 0,09 % und nach der Kläranlage im Mittel 0,06 %. Auch hier sei darauf hingewiesen, dass durch das geringe Einleitungsvolumen der Kläranlage von etwa $0,06 \text{ m}^3/\text{s}$ im Verhältnis zum Abfluss der Ammer (ca. $10 \text{ m}^3/\text{s}$) keine signifikante Erhöhung der MP-Fracht im Fließgewässer festgestellt werden konnte. Ebenso sind die hier gezeigten Ergebnisse einmalige Stichproben, die wie an einer Probenstelle exemplarisch gezeigt starken Schwankungen unterliegen. Da auch diese Proben 2018 gewonnen wurden kann eine Überbestimmung von PE nicht ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 2.2.2)

Auensedimente

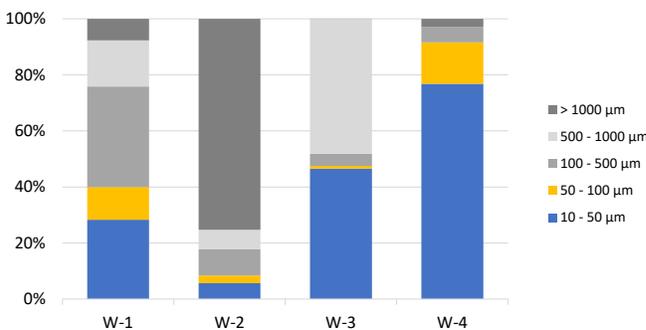


Abbildung 75: Korngrößenverteilung der Auensedimente in Weilheim in Oberbayern (BfG)

Die Korngrößenverteilung der entlang der Ammer in Weilheim i. Obb. entnommen Auensedimente zeigt einen deutlich höheren Anteil in der Feinfraktion im Vergleich zu den bisher beschriebenen Proben. Während diese bisher eine deutliche Dominanz der Fraktionen größer $100 \mu\text{m}$ aufwiesen, zeichnen sich die Sedimente in Weilheim durch bis zu 75 % in der Fraktion $10 - 50 \mu\text{m}$ aus wobei die Probe W-2, oberhalb einer Sohlrampe und der Einleitung der Kläranlage gewonnen, eher eine Ausnahme bildet (Abbildung 75).

In den bisher beschriebenen Auensedimenten waren die MP-Gehalte entweder eher gering oder sogar unter den Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. In Weilheim zeigen die Auensedimente jedoch signifikant höhere Gehalte: bis zu $730 \mu\text{g}/\text{g}$ Trockenmasse wurden für PE, PP und PS detektiert (Abbildung 77 a).

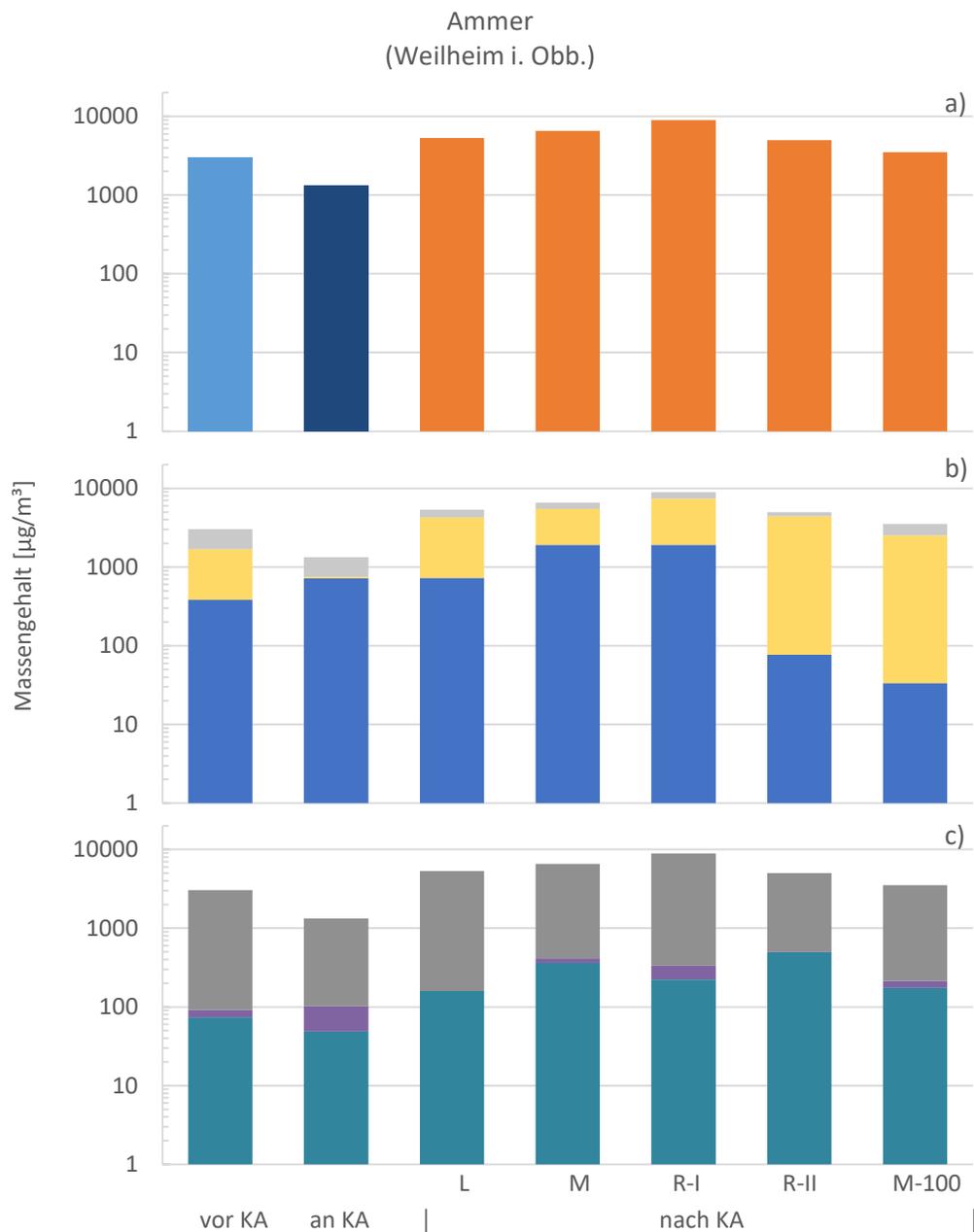


Abbildung 76: Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Ammer bei Weilheim i. Obb. (2018) mittels pyr-GC/MS.

a: kumulierter Polymergehalt,

b: Massengehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),

c: Gehalte in Siebfractionen der Probenahmeapparatur (grau: 250 μm , gelb: 50 μm , blau: 10 μm). (BfG, LfU)

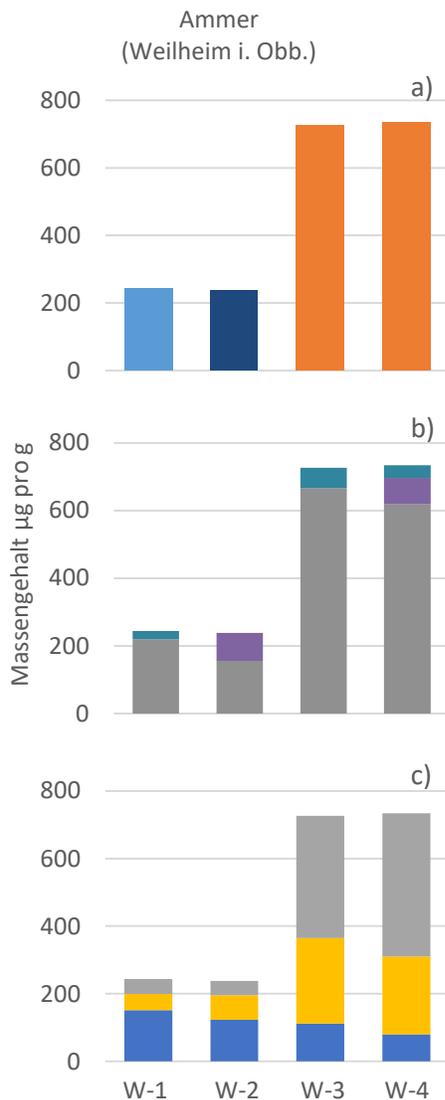


Abbildung 77: Mikroplastikverteilung der Auensedimente in Weilheim in Oberbayern in µg/g Trockenmasse.

- a:** kumulierter Polymergehalt,
- b:** Massegehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),
- c:** Gehalte in Korngrößenfraktionen (grau: 100 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm). (BfG)

Die höchsten Gehalte wurden dabei für PE und PS in den Sedimenten W-3 und W-4 erreicht, während der höchste Gehalt an PP in der Probe W-2 gefunden wurde. Hier liegen sogar in etwa 60% des PP in der Fraktion 10 - 50 µm vor, obwohl diese Fraktion nur etwa 6% der Korngrößenverteilung insgesamt ausmacht. Die prozentuale Verteilung der Polymere in den Auensedimentproben W-1, W-3 und W-4 ähnelt stark der Verteilung in der Wassersäule (vgl. Abbildung 76 c): PE >> PS > PP. Wie bereits bei der Korngrößenverteilung fällt auch hier W-2 aus dem Muster, da hier 65% PE und 35%, jedoch kein PS enthalten sind (Abbildung 77 b). Der höhere Anteil der Siebfraktion kleiner 50µm in der Schwebstoffprobe an der Kläranlage spiegelt sich in den unterstromig gewonnenen Sedimentproben W-3 und W-4 nicht wieder. Insbesondere für PE, aber auch etwas weniger ausgeprägt für PS, zeigen die Sedimente in den Proben W-3 und W-4 im Bereich unbebauter Ufer nach Verlassen des Ortskerns und der Kläranlageneinleitung im Vergleich zu den Proben W-1 und W-2 deutliche höhere Gehalte: diese weisen in etwa um den Faktor 3 höhere MP-Werte auf. Wobei insbesondere PE in der Fraktion 100 - 500 µm zu einem starken Anstieg des MP-Gehalts beiträgt. Lagen in den Proben W-1 und W-2 etwa 16% des darin detektierten PE in dieser Fraktion vor so steigt deren Anteil in den Proben W-3 und W-4 auf bis zu 62% an, trotz geringer Anteile in der Korngrößenverteilung (35% in W-1 im Vergleich zu 4 bzw. 5% in W-3 und W-4). Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts der Einzelpartikel ist dieses jedoch naheliegend, da bereits wenige große MP-Partikel zu einem signifikanten Anstieg der MP-Gehalte in der entsprechenden Fraktion führen, während in der Feinfraktion die Partikelanzahl enorm ansteigen müsste um eine massenbasierte Erhöhung der Gehalte zu erreichen.

Deutlich wird hier heraus, dass die Auensedimente vor allem im Bereich nach Durchfließen bebauter städtischer Gebiete und der Einleitung der Kläranlage eine signifikante Senke bzw. einen Zwischenspeicher für MP darstellen, der je nach Abflussregime jedoch durch Resuspension wieder als MP- Quelle dienen kann.

Die Dominanz der Partikel mit einer Größe größer 100 µm lenkt den Fokus der Quellensuche von Kläranlagen, die an dieser Lokation Partikel der Größenklassen 10 – 50 µm emittierte, vermehrt auf Quellen von Mikroplastik und daraus entstehendem sekundärem Mikroplastik wie Littering oder landwirtschaftliche Anwendungen von Kunststoffen.

Amper – Lokation Geiselbullach

Geiselbullach, als Ortsteil der Stadtgemeinde Olching, hat eine Bevölkerung von knapp 2.500 Einwohnern auf während die Stadtgemeinde Olching insgesamt 28.000 Einwohner aufweist. Die Amper fließt von Weilheim noch etwa 12 km in nördlicher Richtung wo sie in den Ammersee mündet. Bei diesem handelt es sich um einen Zungenbeckensee des Isar-Loisach-Gletschers, der während der letzten drei Glazialen zum einen das Becken des Sees ausräumte aber auch zum anderen während der Interstadiale bzw. Interglazialen die Eiszerfallslandschaft bedingte. Nach Ende der Würm-Eiszeit wies der Ammersee seine maximale Ausdehnung mit einer Nord-Süd-Strecke von 37 km auf (Weilheim i. Obb. bis Grafrath). Durch fortwährende, holozäne Veränderung als Folge des Sedimentationseintrags einerseits und biogenen Uferablagerung andererseits erstreckt sich der Ammersee rezent noch über eine Nord-Süd-Achse von etwa 15 km (47 km²). Der Ammersee stellt gleichzeitig die Grenze des Oberlaufs des Flusssystemes der Amper dar, nach Seeaustritt wird der Fluss als Amper bezeichnet. Der erste Zufluss der Amper nach dem See ist die Windach. Wenige hundert Meter vor deren Mündung in die Amper liegt der Probenstandort „in der Kläranlage F“ (Größenklasse 4, durchschnittliche Einleitung während der Probenahme: 0,14 m³/s). Nach knapp 29 km mit u.a. vier Kläranlageneinleitungen verschiedener Größenklassen, Kanalab- und einleitungen an Querbauwerken sowie Ortschaften entlang des Flusses passiert die Amper die Stadtgemeinde Olching: 28,5 Fluss-km stromabwärts liegt die Probenahmestelle vor der Kläranlage, die Kläranlage G (Größenklasse 5, durchschnittliche Einleitung während der Probenahme: 0,48 m³/s) folgt nach weiteren 2 km. Die Probenahmestelle nach der Kläranlage liegt weitere 5,2 Fluss-km flussabwärts (Abbildung 78). Kurz vor Letzterer mündet die Maisach in die Amper (Abfluss während Probenahme: 1 m³/s, Messstation Bergkirchen, 3,4 km flussaufwärts). In dieser fand etwa 450 m flussaufwärts der Mündung eine zusätzliche Beprobung statt („Zufluss“). Für den Bereich der Probenahme in Geiselbullach liegen keine Abflussmessungen vor. Alternativ wurden die Messstationen Fürstenfeldbruck (9,5 km flussaufwärts) und Ampermoching (15,7 km flussabwärts) als Anhaltspunkt herangezogen, wenn gleich mehrere Querbauwerke und Ein- bzw. Ausleitungen den Abfluss ober- und unterhalb der Probenstandorte beeinflussen können: Für erstere liegen der MQ bei 23,2, MNQ bei 9,22 und MHQ 60,3 m³/s, für letztere bei 31,9, MNQ 14,6 und MHQ 91,3 m³/s. Für den Beprobungszeitraum (11.07.2019) lag der Abfluss an diesen Stationen bei 13 bzw. 23 m³/s. Zwischen beiden Pegelstationen münden bei Dachau unterhalb der Probenahmestelle „nach der Kläranlage“ sowohl der Gröbenbach als auch die Würm in die Amper, im weiteren Verlauf bei Allershausen die Glonn bevor die Amper selbst nördlich von Moosburg a. d. I. nach 50 km in die Isar mündet. Die Beprobungsvolumina betragen im Mittel 0,13 m³ (in KA F, vor KA), 0,17 m³ (Zufluss), 0,21 m³ (nach KA) und 0,46 m³ (in KA G).

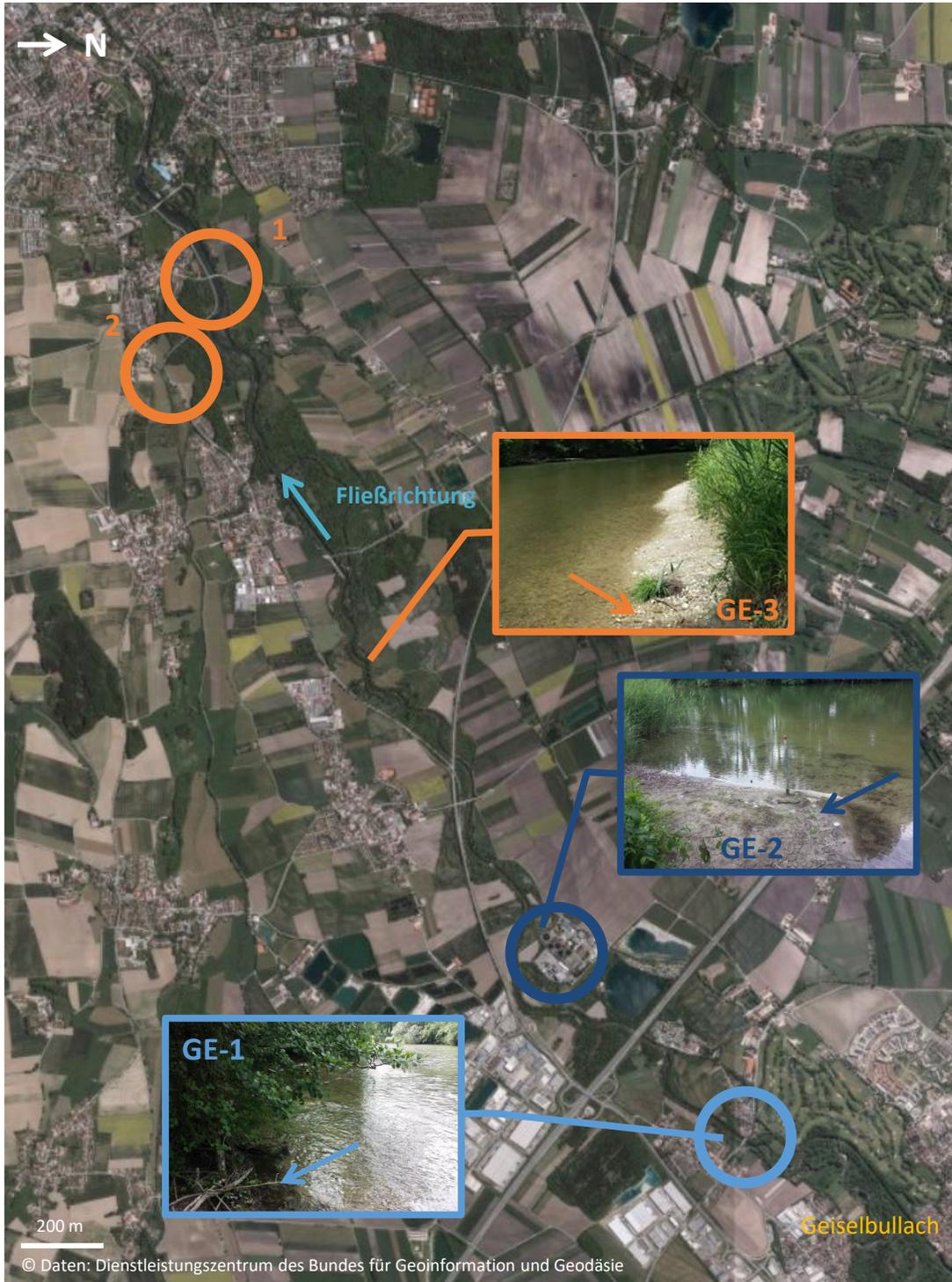


Abbildung 78: Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Geiselbullach; Probenahme Schwebstoffe: ○ vor der Kläranlage (48.224827, 11.344158), ○ in der Kläranlage G (48.234004, 11.362168), ○¹ nach der Kläranlage (48.252736, 11.417361), ○² Zufluss (48.255555, 11.409341) (nicht gezeigt: ○ in der Kläranlage F); Probenahme Auensediment: → GE-1 (48.225335, 11.345103), → GE-2 (48.237007, 11.357850), → GE-3 (48.245504, 11.385986) (BfG)

Die Lokation Geiselbullach wurde an jedem Standort mit einer zeitlich versetzten Doppelbestimmung (vormittags & nachmittags) beprobt. Vor allem die Gesamtmassegehalte weisen hier eine hohe Variabilität sowohl zwischen den beiden Wiederholungen, als auch bei den verschiedenen Standorten (Abbildung 80 a) auf. Die Gesamtmassegehalte variieren hier von 0 bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze bis zu 8.700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Betrachtet man die Partikelzahlen (Abbildung 80 d) so zeigt sich auch hier eine große Spannweite. Die Partikelkonzentrationen variieren von 80 bis 2.300 Partikeln (PE, PP und PS) pro m^3 . Bezieht man auch hier weitere Polymere in die Betrachtung mit ein so erhöht sich die Partikelkonzentration an einzelnen Standorten bis um das 5,7-fache unter anderem auf Grund hoher Partikel- bzw. Faserfunde insbesondere für PET und PA. In den meisten Proben zeigt sich auch hier eine Dominanz der drei Polymere PE, PP und PS (Abbildung 79). Jedoch ist hervorzuheben, dass PE an dieser Lokation nur in den beiden Kläranlagen mit Massegehalten über der Bestimmungsgrenze detektiert wurde (Abbildung 80 c). Die Polymermassegehalte in den Gewässerproben sind vorrangig durch PP dominiert. Die spektroskopischen Methoden finden in 9 der 10 Proben alle drei Polymere, wobei keines davon jedoch klar in allen Proben überwiegt (Abbildung 80 f). In den thermoanalytischen Ergebnissen ist keine Siebfraktion als vorherrschend erkennbar. Betrachtet man die mikroskopisch ermittelten Partikelgrößen so finden sich auch hier mehr als 80% der Partikel in Größenklassen kleiner 100 μm und rund 40 - 70% in der Klasse 10 -50 μm (Abbildung 80 b und e). Der Anteil der drei Polymere an der Schwebstofffracht variiert mit den abfiltrierbaren Stoffen (0 - 5 g/m^3) in den Proben der Standorte von 0% am Standort vor der Kläranlage bis 0,2% an der Kläranlage F. Ein Vergleich der Polymerverteilung und Gehalte in den Proben der Kläranlagen und Gewässerproben zeigt keine Parallelen in der Verteilung, die auf einen signifikanten Eintrag schließen lassen. Vielmehr ist auch an dieser Lokation von einer starken Verdünnung des Eintrags durch die Kläranlagen auszugehen, da der Abfluss der Einleitung ebenfalls (sehr) gering ist im Vergleich mit dem Abfluss des Vorfluters (0,14 m^3/s in 0,44 m^3/s (Windach) bzw. 13,9 m^3/s (Amper) und 0,48 m^3/s in 13,5 m^3/s (Amper)).

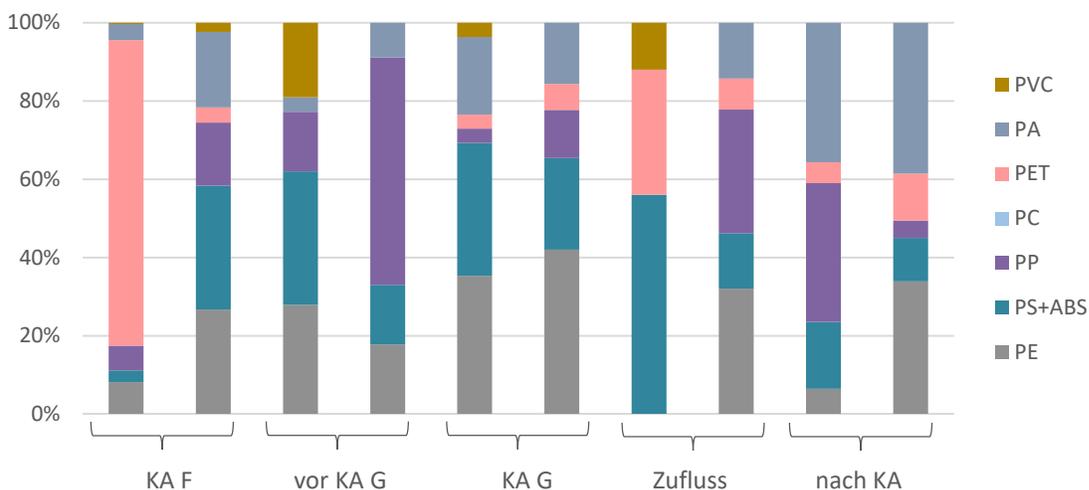


Abbildung 79: Polymerzusammensetzung in Proben der Lokation Geiselbullach bestimmt mit μ -FTIR und μ -Raman. (LfU, TZW)

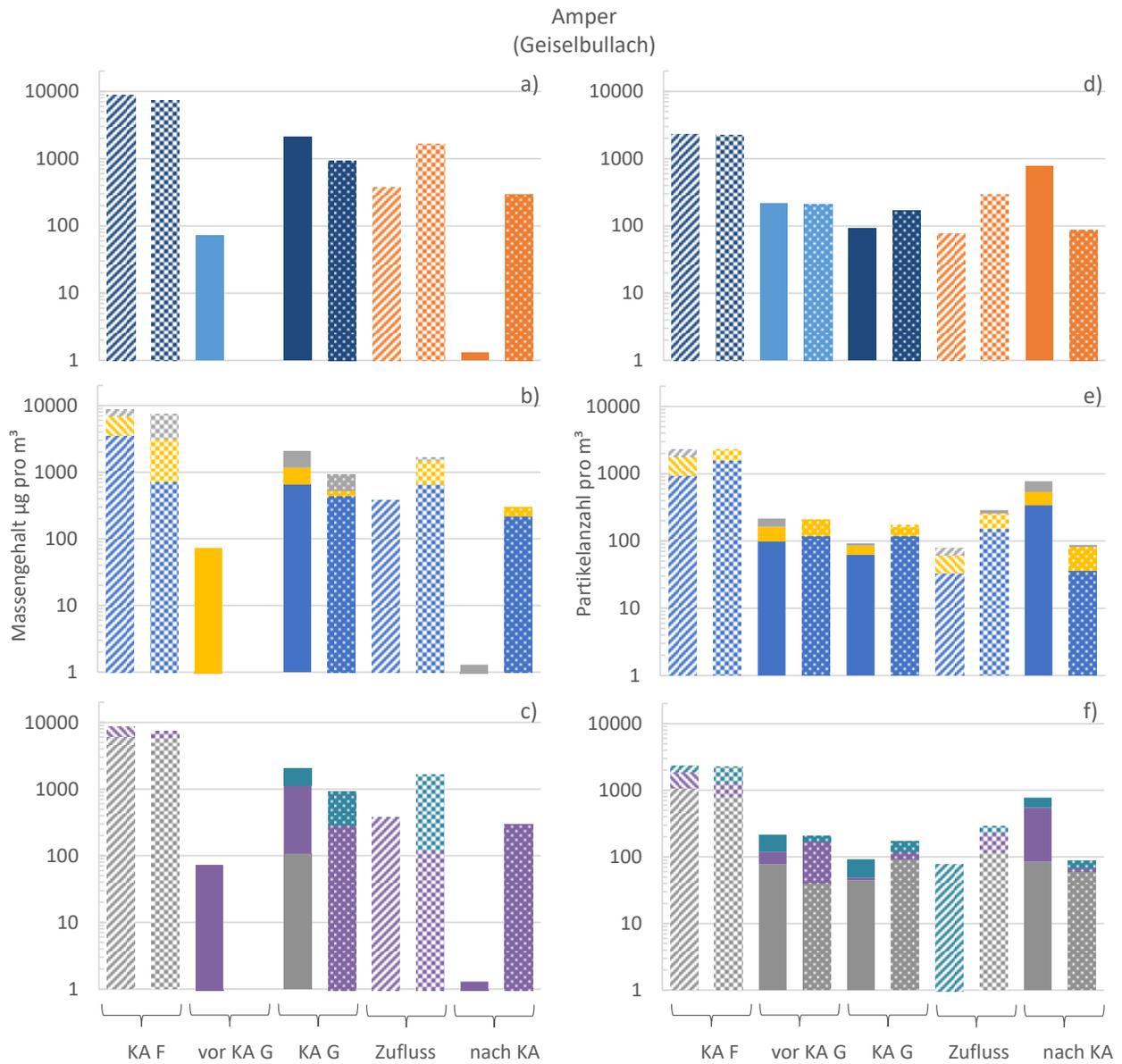


Abbildung 80: Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Amper bei Geiselbullach (2019) mittels pyr-GC/MS (a-c) und μ FT-IR und μ -Raman (d-f).

a,d: kumulierter Polymergehalt,

b: Gehalte in Siebfractionen der Probenahmeapparatur (grau: 100 μ m, gelb: 50 μ m, blau: 10 μ m),

e: Gehalte in Größenklassen (grau: > 100 μ m, gelb: 50-100 μ m, blau: 10-50 μ m),

c,f: Massegehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis).

(BfG, LfU, TZW)

Bei der Beurteilung der Ergebnisse dieser Lokation ist zu beachten, dass die Probenvolumina im Fließgewässer und in der Kläranlage F deutlich niedriger lagen als bei den anderen hier vorgestellten Beprobungen. Dies schlägt sich in einem hohen Hochrechnungsfaktor für die Umrechnung der gefundenen Massen bzw. Partikelzahlen wieder, der diese Ergebnisse im Vergleich zu den anderen Lokationen verzerrt darstellt.

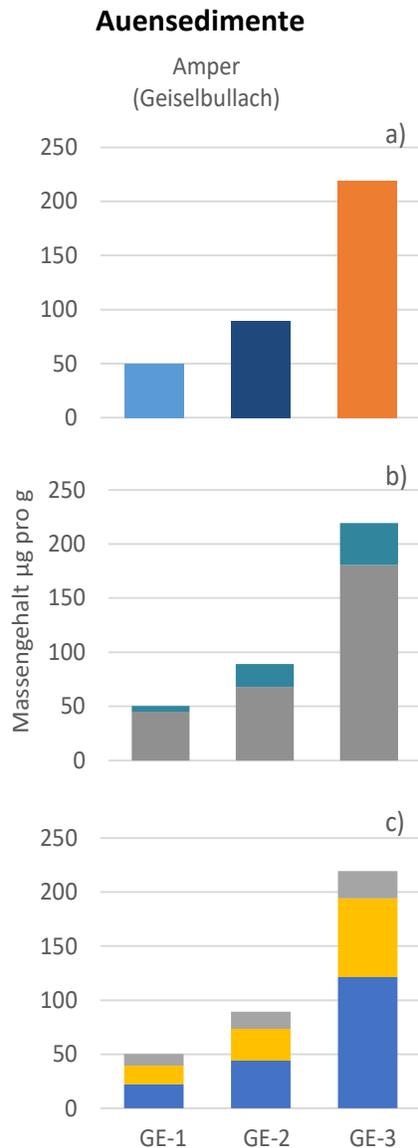


Abbildung 81: Mikroplastikverteilung der Auensedimente in Geiselbullach in µg/g Trockenmasse.

- a:** kumulierter Polymergehalt,
- b:** Massegehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),
- c:** Gehalte in Korngrößenfraktionen (grau: 100 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm). (BfG)

Die um Geiselbullach entnommenen Auensedimente weisen ebenfalls wie die bisher beschriebenen Proben der anderen Lokationen (mit Ausnahme Weilheim) deutlich hohe Anteile der größeren Korngrößenfraktionen (größer 100 µm) auf, während die beiden kleineren Fraktionen mit etwa nur 20% vertreten sind (Anhang C Abbildung 98). Deutlich wird zudem, dass der Anteil der kleinsten Fraktion von etwa nur 0,8% von GE-1 auf ca. 5% zu GE-3 ansteigt, wobei gleichzeitig die Fraktion 50 - 100 µm von 25 auf knapp 11% abnimmt.

Entlang des Flusslaufs der Amper nimmt der Massegehalt an PE, PP und PS in den untersuchten Auensedimenten stetig zu (Abbildung 81 a). Trotz der Dominanz des Polymers PP in der Wasserphase lagen die thermoanalytisch ermittelten Gehalte für die Lokation Geiselbullach in den Auensedimenten unterhalb der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze (Abbildung 81 b). Die Polymere PE und PS konnten jedoch in allen Standorten nachgewiesen werden. Die Gehalte liegen in den untersuchten Sedimenten GE-1 signifikant niedriger als an den flussabwärts gelegenen Standorten GE-2 und GE-3. Die Zunahme von insgesamt 50 auf 220 µg/g Trockenmasse liegt dabei maßgeblich in der Fraktion 10 - 50 µm (22 auf 120 µg/g) (Abbildung 81 c). Prozentual betrachtet steigt der Anteil dieser Fraktion am MP-Gehalt von 44 auf 55%, während der Anteil der Fraktion 100 - 500 µm von 21 auf 12% sinkt.

Unter Einbeziehung der Häufigkeitsverteilung der Korngrößenfraktionen zeigt sich, dass gerade die größere Fraktion eine signifikante Senke bzw. Zwischenspeicher für MP im Fließgewässer darstellt. So liegt über 50% der PE-Menge bzw. über 60% des PS an dieser Lokation in der Fraktion 100 - 500 µm vor.

Würm – Lokation Starnberg

Die Kreisstadt Starnberg weist eine Bevölkerungszahl von ca. 25.000 auf, zusätzlich wurden für die 2010er Jahre durchschnittlich etwa 80.000 Übernachtungen gemeldet. Durch die Lage am Nordufer des Starnberger Sees ist die Stadt besonders als Erholungs- und Ausflugsort bekannt.

Der Starnberger See zeichnet sich durch eine ähnliche Genese zum Ammersee aus. Auch bei diesem handelt es sich um einen Zungenbeckensee des Isar-Loisach-Gletschers. Im Gegensatz zum Ammersee, wurde das Becken des Starnberger Sees jedoch beim Zerfall der Eismassen durch das kontinuierliche Abfließen des Schmelzwassers über die Flusstäler der Loisach und der Isar kaum verschüttet. Lediglich die Schmelzwässer der letzten Vergletscherungsphase folgten dem Verlauf der heutigen Würm, durchbrachen die doppelte würm-kaltzeitliche Endmoräne und schufen das Flusstal. Die Zuflüsse des Starnberger Sees (Ostersee-Ach im Süden; Georgen- und Lüßbach im Norden; Rötlbach, Starzenbach und Seeseitenbach am Westufer) fördern vergleichsweise wenig Wasser, da diese im Gegensatz zu den Zuflüssen der meisten bayerischen Seen nicht alpinen Ursprungs sind und ein eher kleines Einzugsgebiet (315 km², Ammer ca. 600 km²) entwässern. Dieses bedingt neben der langen Erneuerungszeit des Seewassers von etwa 20 Jahren (Ammersee: 2,7 Jahre) ebenso einen geringen Abfluss über die Würm bei Starnberg. Das sich unmittelbar nördlich anschließende Leutstetter Moos stellt die Verlandungszone des Starnberger Sees dar. Die Beprobung vor der Kläranlage liegt etwa 130 m nördlich des Seeablaufs, die Einleitung der Kläranlage (Größenklasse 4, Einleitung während Probenahme durchschnittlich 0,18 m³/s) weitere 1,9 km flussabwärts (Abbildung 82). Nach weiteren 1,3 km bildet die Würm einen kleinen Stillwasserbereich südwestlich von Leutstetten aus und verlässt diesen nach etwa 200 m. Nach weiteren 250 m fand die erste Probenahme nach der Kläranlage 1 im Bereich der Pegelstation statt. Der MQ wird hier mit durchschnittlich 4,74 m³/s angegeben während MNQ und MHQ bei jeweils 2,7 bzw. 8,07 m³/s liegen. Weitere 600 m flussabwärts wurde eine zweite Probe genommen. Zum Zeitpunkt der Probenahme betrug der Abfluss der Würm 3,6 m³/s. Nach weiteren 32 Fluss-km mündet die Würm nördlich von Dachau in die Amper.

Die thermoanalytischen Ergebnisse zeigen hier einen leichten Anstieg des Massengehalts vom Standort im Seeauslauf (2.260 µg/m³) zum Standort 2 nach der Kläranlage (7.790 µg/m³), wohingegen in der Einleitung der Kläranlage ein geringerer Gehalt detektiert wurde (Abbildung 83 a). Während in der Einleitung der Kläranlage mehr als 90% des Massengehalts in den Siebfraktionen kleiner 50 µm gefunden wurden dreht sich das Bild am Standort vor der Kläranlage und mehr als 90% werden in den Fraktionen größer 50 µm detektiert. An den Standorten nach der Kläranlage finden sich in dieser Fraktion rund 70% des Massengehalts. Die Verteilung des Massengehalts der drei untersuchten Polymere zeigt wie bei den anderen 2018 untersuchten Lokationen eine Dominanz von PE von rund 93% an allen Standorten (Abbildung 83 c). Die Gehalte von PS und PP nehmen entlang des Flussverlaufs ab, wobei der geringste PP-Gehalt mit 20 µg/m³ am Standort nach der Kläranlage 1 detektiert wurde. Setzt man auch hier die Polymergehalte mit der Schwebstofffracht der Würm (rund 1,5 g/m³ abfiltrierbare Stoffe) ins Verhältnis so machen diese am Standort vor der Kläranlage 0,3% und nach der Kläranlage 0,5 bzw. 0,4% aus.

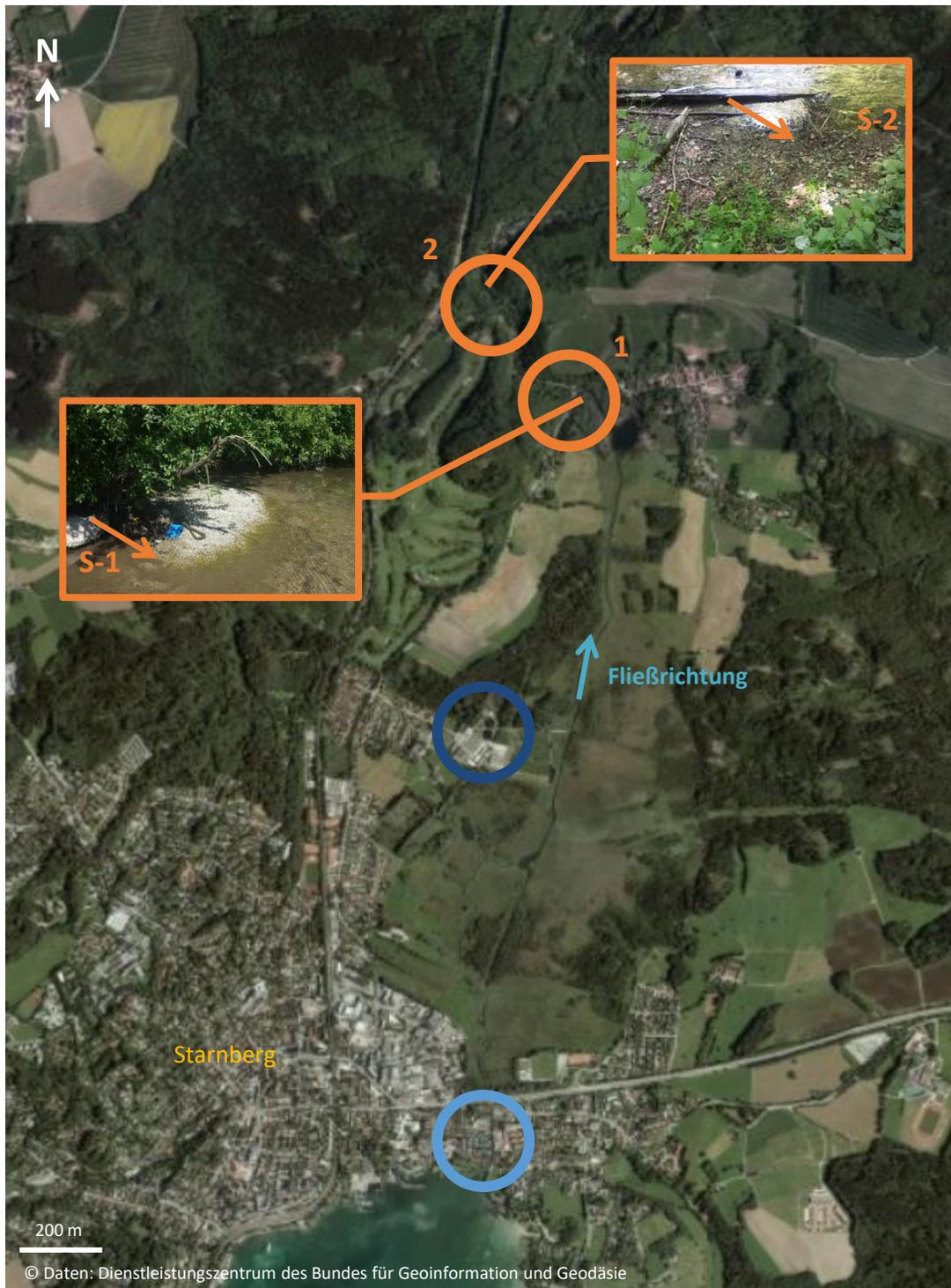


Abbildung 82: Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Starnberg, ; Probenahme Schwebst
 O vor der Kläranlage (47.999384, 11.356928), O in der Kläranlage (48.015577, 11.361490), O¹ nach der Kläran
 (48.032875, 11.359131); O² nach der Kläranlage (48.029254, 11.363250); Probenahme Auensediment: →¹
 (48.029388, 11.363880), →² S-2 (48.033169, 11.358660) (BfG)

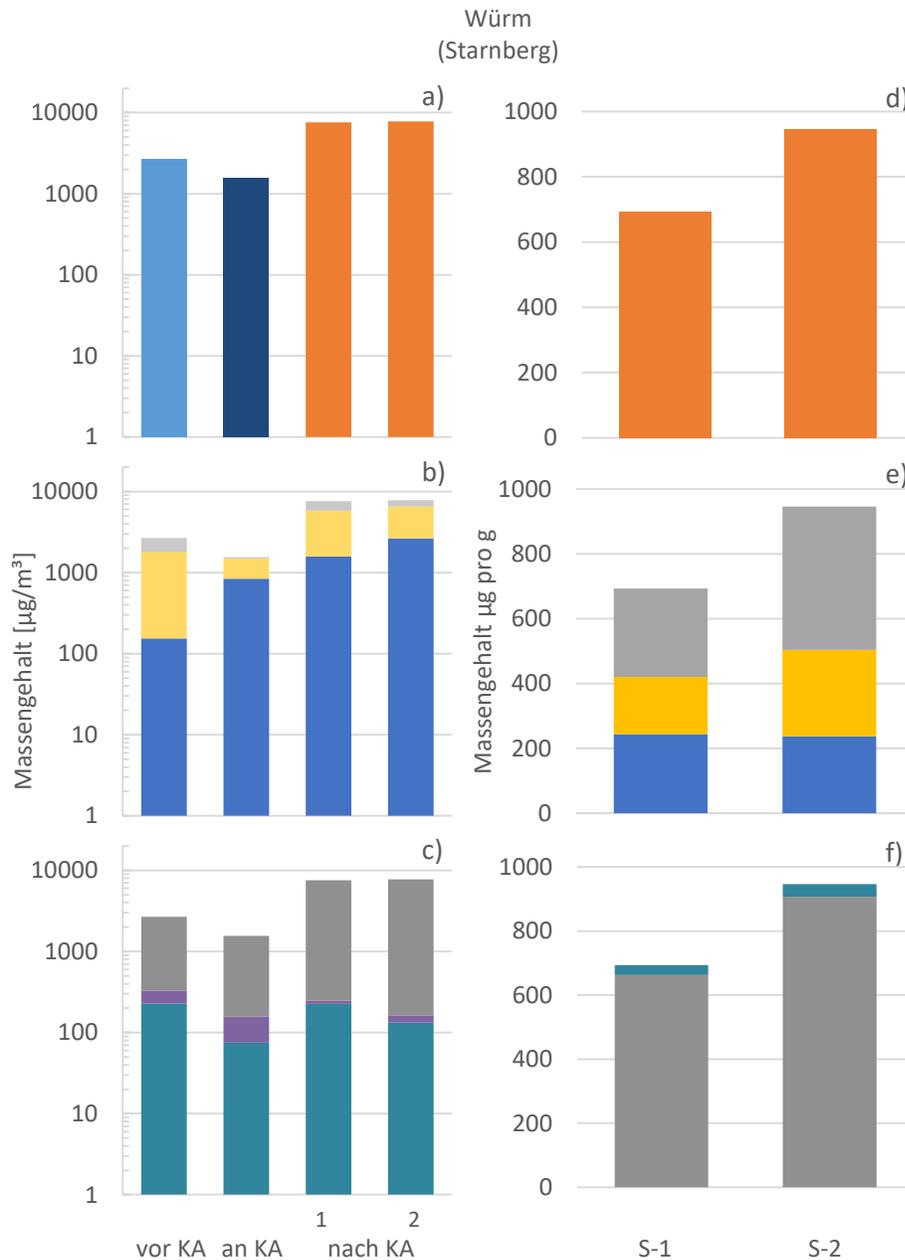


Abbildung 83: Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Würm bei Starnberg (2018) in Schwebstoffen (a-c) undensedimenten (d-f) mittels pyr-GC/MS.

- a, d: kumulierter Polymergehalt,
- b: Gehalte in Siebfractionen der Probenahmeapparatur (grau: 250 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm).
- c, f: Massengehalt nach Polymersorte (PE: grau, PP: violett, PS: türkis),
- e: Gehalte in Korngrößenfraktionen (grau: 100 µm, gelb: 50 µm, blau: 10 µm).
(BfG, LfU)

Aufgrund des großen Unterschieds im Abfluss zwischen der Einleitung der Kläranlage und des Vorfluters Würm und der Variation in der Polymerverteilung ist diese nicht eindeutig als ursächliche Quelle für die höheren MP-Gehalts an den unterstromig gelegenen Standorte auszumachen. Vielmehr gilt auch hier zu beachten, dass es sich um einmalige Stichproben handelt und wie bei den weiteren 2018 untersuchten Lokationen eine PE-Überbestimmung nicht ausgeschlossen werden kann.

Auensedimente

Die Korngrößenverteilung der Auensedimentproben S-1 und S-2 wird durch die Fraktionen größer 100 µm dominiert (Anhang C Abbildung 98). Der Anteil der Fraktion 100 - 500 µm am Gesamtpolymergehalt beläuft sich jedoch auf rund 43 % in beiden Proben (Abbildung 83 e). In der Fraktion 10 - 50 µm der Sedimentproben spiegelt sich der Anteil dieser Fraktion mit rund 30 % am Gesamtpolymergehalt im Gewässer wieder. PP kann in den beiden Proben S-1 und S-2 nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, was ebenfalls im Einklang mit den geringen Gehalten im Gewässer steht. Der Gesamtgehalt nimmt auch hier entlang des Flussverlaufs leicht zu, wobei die Verteilung auf die Polymere PE und PS in beiden Proben konstant bleibt (96 bzw. 4 %) (Abbildung 83 d und f).

Fazit der Untersuchungen

Anhand der vorliegenden Daten lassen sich folgende Schlussfolgerungen zum Vorkommen und Verbleib von Mikroplastik in Fließgewässern festhalten:

- Pyr-GC/MS und Spektroskopie liefern zumeist komplementäre Ergebnisse. Eine Umrechnung zwischen Partikelzahlen und Massengehalten ist nicht möglich, da die untersuchten Proben zwar der gleichen Gesamtprobe, jedoch unterschiedlichen Aliquoten entstammten.
- Die Hochrechnung der gefundenen Partikelzahlen bzw. Massen auf Konzentrationen pro m³ ist beeinflusst durch schwankende Probenvolumina, die sowohl zu einer Über- als auch Unterschätzung der MP-Gehalte führen.
- Mikroplastik (PE, PP, PS) ist ubiquitär in allen untersuchten Stichproben von Vorflutern nachweisbar, selbst nahe dem Ursprung eines Fließgewässers. Dabei wurde eine hohe Variabilität der gefundenen Partikelzahlen bzw. -gehalte und Polymerzusammensetzungen sowohl zeitlich als auch räumlich festgestellt wurde:
 - Spektroskopie: 13 - 775 #/m³ (2019)
 - Pyr-GC/MS: bis zu 2.705 µg/m³ (2019) bzw. bis zu 17.300 µg/m³ (2018)
- Mikrospektroskopische Untersuchungen zeigen eine Dominanz der Größenfraktion 10 - 50 µm.
- Einzelne Beprobungen geben immer nur ein Momentbild der Zusammensetzung und Partikelzahl bzw. -gehalt wieder und hängen stark von äußeren Einflüssen wie der Fließgeschwindigkeit, Abfluss oder Morphologie der Gewässersohle ab.

- In den hier untersuchten Proben ist kein Zusammenhang zwischen dem Mikroplastik-Gehalt und Parametern wie Trübung oder abfiltrierbaren Stoffen nachweisbar.
- Für Probenahmen bei Starkniederschlag, Hochwasser, starker Strömung etc. ist eine Optimierung der hier genutzten Probenahmetechnik nötig.
- Aufgrund der unterschiedlichen Probenahme- und Analysetechniken, aber auch der o.g. hohen Variabilität der MP-Gehalte ist ein Vergleich mit früheren Untersuchungen an Gewässern u. a. im Donau-EZG^{145,146} nur insofern möglich, als dass die gefundenen Mengen der Partikelanzahlen in den etwa gleichen Größenordnungen liegen und ein ubiquitäres Vorkommen von Mikroplastik selbst für naturnahe Gewässer bestätigt wurde.

2.5 Modellierung und Bilanzierung (BKV, UniA, UOS)

2.5.1 Georeferenzierte Modellierung im EZG der oberen Donau (Modell GREAT-ER) (UniA, UOS)

Für die georeferenzierte Modellierung der MP-Belastung im bayerischen Einzugsgebiet der Donau wurde das Modell GREAT-ER eingesetzt. Dazu wurden einige Modifikationen und Ergänzungen in das Programm implementiert, um Eintrag und Umweltverhalten von MP im Modell abbilden zu können. Mikroplastik wird im Modell als Partikelanzahl in einem definierten Größenklassenbereich (meist 10 - 500 µm) simuliert, da bei einer massenbezogenen Betrachtung einige wenige große Partikel dominieren und kleine Partikel praktisch keine Rolle spielen würden.

Berücksichtigte Punktquellen sind kommunale Kläranlagen sowie bei Vorliegen entsprechender Daten industrielle Direkteinleitungen aus Produktions- oder Verarbeitungsstätten. Letztere sind allerdings in der Regel nur von lokaler Bedeutung. Als diffuse flächenhafte Quelle wird erstmalig die Erosion von landwirtschaftlich genutzten Böden, die durch Klärschlammbeaufschlagung mit MP belastet wurden, betrachtet. Dazu wurde in Zusammenarbeit mit der Uni Augsburg ein Modellansatz entwickelt, der den erosiven MP-Eintrag aus diesen Böden in das Gewässernetz auf der Skala von Flussabschnitten mit maximal 2 km Länge abbildet (Kapitel 2.5.1.2).

2.5.1.1 Kurzbeschreibung des Modellansatzes GREAT-ER (UOS)

Das Modell GREAT-ER ist ein georeferenziertes Expositionsmodell, das räumlich differenziert die Konzentrationsverteilungen von Chemikalien in Oberflächengewässern berechnet. Dabei wird die Emission aus unterschiedlichen Quellen sowie das spezifische Umweltverhalten der betrachteten Chemikalien abgebildet. Das

¹⁴⁵ M. Heß, P. Diehl, J. Mayer, H. Rahm, W. Reifenhäuser, J. Stark, J. Schwaiger (2018): *Mikroplastik in Binnengewässern Süd- und Westdeutschlands. Teil 1: Kunststoffpartikel in der oberflächennahen Wasserphase*, LUBW, LfU, HLNUG, LANUV, LfU RLP (Hg.).

¹⁴⁶ J. Schwaiger (2019): *Mikroplastik in bayerischen Seen - Eine Pilotstudie*, LfU (Hg.).

Modellsystem ist in ein geographisches Informationssystem (GIS) eingebettet, in dem das Fließgewässernetz ganzer Flusseinzugsgebiete in Abschnitte von maximal 2 km Länge unterteilt wird. GREAT-ER modelliert die Konzentrationen der betrachteten Chemikalien im Gewässer unter der Annahme eines Fließgleichgewichts und zeitlich konstanter Emissionen für ausgewählte hydrologische Szenarien (z. B. Mittelwasser). Das Modell wurde ursprünglich für die Simulation von Haushalts- und Industriechemikalien entwickelt¹⁴⁷. GREAT-ER wurde über die Jahre weiterentwickelt und ist inzwischen auch erfolgreich für die Simulation von Zink¹⁴⁸ und Arzneimittelinhaltsstoffen eingesetzt worden^{149, 150}. Der aktuelle Stand der Modellerweiterungen für die Simulationen von Chemikalien ist in Lämmchen et al. (2021)¹⁵¹ dokumentiert.

Das Modell ist als Add-In für das Programm ArcGIS® der Firma ESRI implementiert. Es benötigt für die Simulationen ein vollständiges, topologisches Netzwerk des Gewässersystems, Daten zur Hydrologie (Abfluss, Fließgeschwindigkeit und Wassertiefe) sowie zu Ort und Eintragsmenge der betrachteten Substanz aus allen bekannten Quellen. Einträge aus Punktquellen werden über die Eintragsmengen erfasst, wenn diese wie beispielsweise für industrielle Einleitungen bekannt sind. Liegen keine Daten zu den lokalen Emissionen (z. B. aus Beprobungen) vor, erfolgt eine Abschätzung der Einträge über Emissionsfaktoren (z. B. in Abhängigkeit vom Abwasseraufkommen).

Für den Eintrag durch gereinigtes Abwasser aus Kläranlagen wird von einem gleichmäßigen Eintrag pro Einwohner ausgegangen. Die lokalen Eintragsfrachten im Zulauf der Kläranlagen werden durch Multiplikation eines durchschnittlichen pro-Kopf-Eintrages mit der Anzahl der angeschlossenen Einwohner abgeschätzt. Während der Abwasserreinigung wird ein Teil dieser Fracht durch Verlustprozesse oder durch Verlagerung in die Feststofffraktionen (Klärschlamm) aus dem Abwasserstrom entfernt. GREAT-ER berücksichtigt diesen Verlust summarisch über die substanzspezifische Eingabe einer prozentualen Elimination. Hierbei wird zusätzlich zwischen den vier Standardverfahren für die Abwasserreinigung in Kläranlagen unterschieden: Abwasserteich, Pflanzenkläranlage, Belebtschlamm und Tropfkörper (Biofilm). Optional kann eine zusätzliche (vierte) Reinigungsstufe berücksichtigt werden. Im Szenarien-Manager wird dies genutzt, um den Effekt einer solchen Maßnahme auf der lokalen und der regionalen Skala a priori abzuschätzen.

Für diffuse Einträge kann der mittlere jährliche Eintrag flächenbezogen berücksichtigt werden. Für jeden Flussabschnitt wird dazu das Teileinzugsgebiet, das in den Abschnitt entwässert, bestimmt. Emissionsfakto-

¹⁴⁷ M. Matthies, J. Berlekamp, F. Koormann., J. O. Wagner (2001): Georeferenced regional simulation and aquatic exposure assessment, *Water Science & Technology* 43 (7), 231-238.

¹⁴⁸ N. Hüffmeyer, J. Klasmeier, M. Matthies (2009): Geo-referenced modeling of zinc concentrations in the Ruhr river basin (Germany) using the model GREAT-ER, *Science of The Total Environment* 407(7), 2296-2305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.055>

¹⁴⁹ A. Alder, C. Schaffner, M. Majewsky, J. Klasmeier, K. Fenner (2010); Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland, *Water Research* 44(3), 936-948. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.002>

¹⁵⁰ D. J. Duarte, G. Niebaum, V. Lämmchen, E. van Heijnsbergen, R. Oldenkamp, L. Hernandez-Leal, H. Schmitt, A. Ragas, J. Klasmeier (2021): Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the transboundary Vecht River (Germany/Netherlands), *Environmental Toxicology and Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/etc.5062>

¹⁵¹ V. Lämmchen, G. Niebaum, J. Berlekamp, J. Klasmeier (2021): Geo-referenced simulation of pharmaceuticals in whole watersheds: application of GREAT-ER 4.1 in Germany, *Environmental Science and Pollution Research* 28, 21926-21935. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12189-7>

ren ausgedrückt in Substanzmenge pro Fläche und Jahr werden benötigt, damit das Modell die Einträge simulieren kann. Die jeweiligen Eintragsfrachten werden gleichmäßig über die gesamte Länge eines Abschnitts hinzugefügt.

Das Flussmodul aggregiert die Substanzfrachten aus allen Einleitungen entlang der Fließstrecke und berechnet die Konzentrationen in den einzelnen Gewässerabschnitten unter Berücksichtigung des lokalen Durchflusses und etwaiger Verlustprozesse aus der Wasserphase. Sedimentation wird beispielsweise als Netto-Verlustprozess aus der Wasserphase in Abhängigkeit von lokalen Gegebenheiten, wie beispielsweise der Wassertiefe explizit berücksichtigt. Eine schematische Darstellung des Modellansatzes zeigt Abbildung 84.

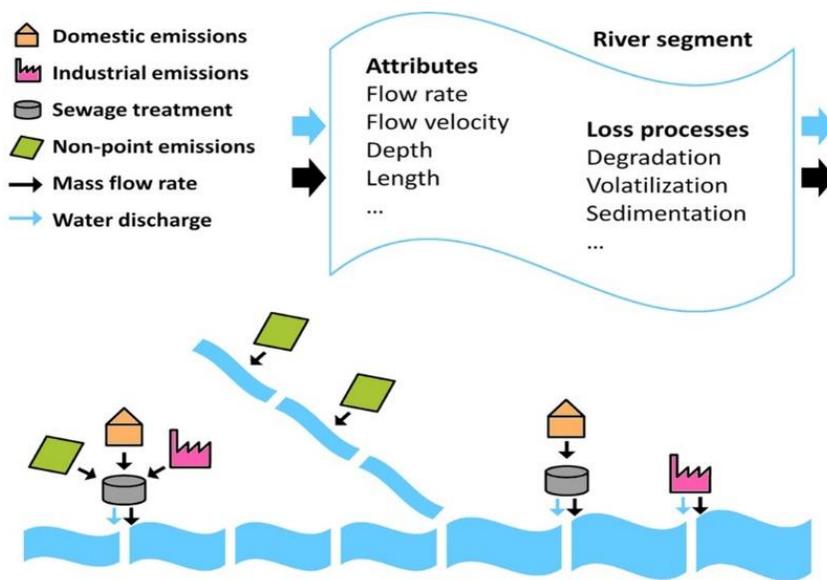


Abbildung 84: Schematische Darstellung des Aufbaus und der räumlichen Diskretisierung des Modells GREAT-ER (UOS)

2.5.1.2 Erweiterung um die Komponente MP Eintrag durch Erosion (UniA, UOS)

Im Projekt *MicBin* wurde das Modell so erweitert, dass erstmalig eine räumlich differenzierte Simulation des Mikroplastik-Eintrags über Erosion von landwirtschaftlichen Flächen auf der Skala eines großen Einzugsgebietes ermöglicht wird. Eine häufig diskutierte Eintragsquelle von MP in den Oberboden ist die Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen und die sich daraus ergebende kumulierte MP-Belastung. Wird Oberboden durch Erosionsereignisse in Gewässer eingetragen, so führt dies auch zum Eintrag von MP. Mit den von der Uni Augsburg ermittelten räumlich verteilten Erosionspotentialen sowie gemeindebezogenen Daten zur Klärschlammausbringung der letzten 10 Jahre war es möglich, den erosiven Mikroplastik-Eintrag durch Klärschlammverwertung für den bayerischen Teil des Einzugsgebietes der oberen Donau räumlich differenziert zu betrachten. Als Datengrundlage dienen landwirtschaftliche Klärschlammverwertungsmengen auf Gemeindebasis (Datenquelle: LfU Bayern) für den Zeitraum von 2011 bis 2019. Die Daten wurden unter

Berücksichtigung der geltenden Verordnung zur Klärschlammausbringung auf Plausibilität geprüft und gegebenenfalls korrigiert. Alle im Folgenden beschriebenen Arbeitsschritte wurden mit dem Programm ArcGIS® durchgeführt.

Zuordnung der Klärschlammausbringung auf landwirtschaftliche Flächen in Bayern

Die über 9 Jahre kumulierten Ausbringungsmengen von Klärschlamm je Gemeinde (als *Shapefile*) wurden mit dem *Shapefile* der Landnutzungsdaten nach Corine Land Cover (CLC¹⁵²) verschnitten, so dass für alle landwirtschaftlich genutzten Teilflächen im Gebiet der bayerischen Donau die Ausbringungsmengen je Flächeneinheit (ha) ermittelt werden konnten (Abbildung 85).

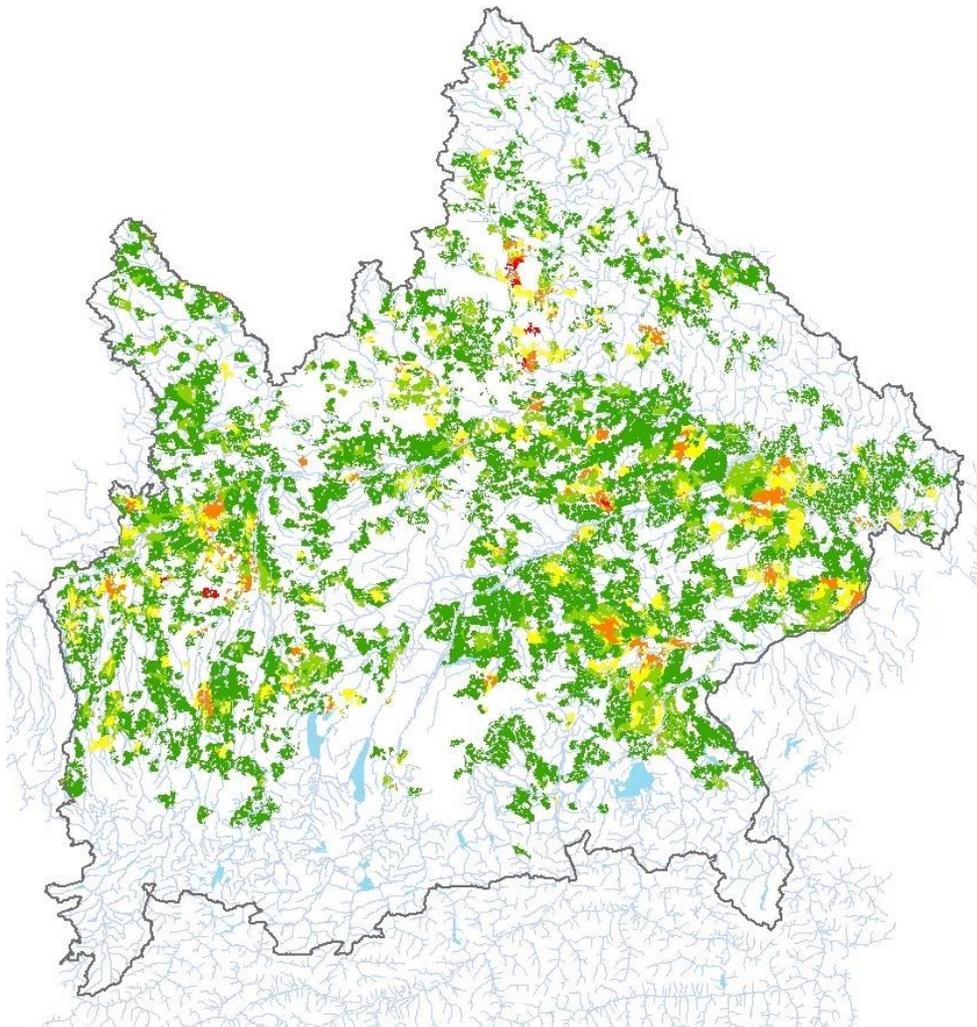


Abbildung 85: Kumulierte Klärschlammausbringung (2011-2019) auf landwirtschaftlichen Flächen im bayerischen Donau-Einzugsgebiet (in t/ha) (UOS)

¹⁵² European Environment Agency, Corine Land Cover (CLC) 2018: Version 2020_20u1.

Die Plausibilitätsprüfung bei einer maximal erlaubten jährlichen Aufbringung von 5 t/ha innerhalb von 3 Jahren (15 t/ha über 9 Jahre) ergab für zwei Gemeinden überhöhte Werte, die deshalb vor der Weiterverarbeitung auf die Maximal-Menge zurückgesetzt wurden. Da auch bereits vor 2011 Klärschlammausbringung auf den Flächen stattgefunden hat, wurde aus statistischen Daten zu Klärschlammaufkommen und -verwertung in Bayern sowie zur Plastikproduktion in Deutschland abgeschätzt, wie viel Mikroplastik in der Zeit von 1950 – 2010 zusätzlich auf die Flächen gelangt sein könnte.

Abschätzung der kumulierten MP-Belastung in landwirtschaftlich genutzten Böden

Unter der Annahme, dass die Flächenbearbeitung eine homogene Verteilung des Klärschlamm in den obersten 25 cm der Böden bewirkt, wurde der Masseanteil an Klärschlamm in diesem Bodenhorizont für jede Teilfläche berechnet. Dazu wurde eine für landwirtschaftlich genutzte Böden typische Lagerungsdichte von $d_B = 1300 \text{ kg/m}^3$ angenommen (Formel 2):

$$\text{KS in kg je kg Boden} = \frac{\text{KS in kg / m}^2}{0,25 \text{ m} \times d_B} \quad \text{Formel 2}$$

Unter der Annahme einer konstanten mittleren MP-Konzentration im Klärschlamm kann daraus für jede Fläche die durch die Klärschlammaufbringung über den betrachteten Zeitraum theoretisch verursachte mittlere MP-Konzentration im Boden berechnet werden (Formel 3):

$$\text{MPP je kg Boden} = (\text{MPP je kg KS}) \times (\text{kg KS je kg Boden}) \quad \text{Formel 3}$$

Übertragung der kumulierten MP-Belastung auf die Skala des Modells GREAT-ER

Der Datensatz mit den Teilflächen (Abbildung 85) wurde mit den Teileinzugsgebieten der Fluss-Segmente des Modells GREAT-ER verschnitten. Die Attribute - insbesondere die berechnete MP-Belastung - wurden dabei übernommen. Es wird implizit angenommen, dass die räumliche Inhomogenität auf der gewählten Skala nur eine untergeordnete Rolle spielt. Jedem Teileinzugsgebiet sind dadurch die in ihm liegenden Anteile der landwirtschaftlichen Flächen zugeordnet.

Abschätzung des mittleren MP-Abtrags durch Erosion

Um den mittleren jährlichen MP-Eintrag durch Erosion in die Gewässer im Gebiet der bayerischen Donau zu simulieren, wurde ein unter Mitwirkung von Prof. Fiener (Uni Augsburg) erarbeiteter Rasterdatensatz (75 m x 75 m) zur potentiellen Erosivität (E_{pot} , in t Boden pro ha und Jahr) verwendet, der für ganz Deutschland vorliegt¹⁵³. Diese Abschätzung resultiert aus der Kombination einer Vielzahl von Parzellenversuchen (aus 27 Studien, die 1076 Parzellenjahre umfassen) mit Ansätzen der allgemeinen Bodenabtragungsgleichung

¹⁵³ K. Auerswald, P. Fiener, R. Dikau (2009): Rates of Sheet and Rill Erosion in Germany: A Meta Analysis, *Geomorphology* 111, 182-193. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2009.04.018>

(ABAG¹⁵⁴). Aus den Rasterdaten zur potentiellen Erosion auf landwirtschaftlich genutzten Flächen wird für jedes flussabschnittsspezifische Einzugsgebiet die potentielle Erosion errechnet.

In Abhängigkeit von der Größe eines jeden Teilabschnitts wurde anschließend der sogenannte „sediment delivery ratio“ (SDR) errechnet und damit aus der potentiellen Erosion ein Sedimenteintrag ins Gewässer geschätzt¹⁵⁵ (Neufang et al., 1989). Anschließend wurde für jede Teilfläche der mittlere jährliche MP-Eintrag ins Gewässer durch Erosion aus der mehrjährigen Beaufschlagung mit MP-belasteten Klärschlamm wie folgt berechnet (Formel 4):

$$\text{MPP-Eintrag / Jahr} = (\text{MPP / kg Boden}) \times E_{\text{pot}} \text{ in t Boden / (ha und Jahr)} \times \text{SDR} \times \text{Teilfläche (ha)} \quad \text{Formel 4}$$

Das Ergebnis dieser Simulation (Abbildung 86) stellt die Eingangsdaten für die späteren Simulationen mit dem Modell GREAT-ER dar.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im südlichen Teil des Einzugsgebietes praktisch kein MP-Eintrag über Erosion in die Gewässer erfolgt, weil in diesen Gebieten aufgrund der morphologischen Gegebenheiten und der Landnutzung praktisch kein Klärschlamm auf Böden ausgebracht wird (siehe auch Abbildung 85). Die Spanne des jährlichen MP-Eintrags in die einzelnen Flussabschnitte reicht von wenigen Tausend bis hin zu mehr als 20 Mio. Partikeln, wobei auch kleinräumig große Unterschiede zu beobachten sind. Dieser Modellansatz schafft die Grundlage dafür, den Einfluss der räumlich heterogenen MP-Belastung von landwirtschaftlichen Flächen auf die MP-Belastung der Fließgewässer näher zu untersuchen.

2.5.1.3 Parametrisierung des Modells GREAT-ER (UOS)

Für das gesamte Einzugsgebiet der bayerischen Donau wurde eine bestehende Datenbank aktualisiert und so ergänzt, dass sie alle erforderlichen Parameter für die Simulationen enthält. Dies umfasst neben den Parametern für den neu entwickelten Ansatz zur Berücksichtigung des diffusen Eintrags über Erosionsereignisse weitere Daten und Parameter zur Abschätzung des Eintrags aus Punktquellen und zur Berücksichtigung der Netto-Sedimentation in den Gewässern.

Eintrag über Abwasser aus kommunalen Kläranlagen

Im Einzugsgebiet liegen lediglich für drei Kläranlagen projekteigene Daten zum MP-Eintrag vor an der Ammer und Amper (Beprobung 2019, Kläranlagen E - G , Kapitel 2.4.5.1).

Die modellbasierte räumliche Abschätzung des MP-Eintrags über Abwasser aus kommunalen Kläranlagen im Einzugsgebiet der bayerischen Donau wurde deshalb unter der Annahme umgesetzt, dass die MP-Fracht im Zulauf mit der Anzahl der angeschlossenen Einwohner korreliert ist. GREAT-ER benötigt hierfür die Angabe

¹⁵⁴ U. Schwertmann, W. Vogl, M. Kainz (1990): *Bodenerosion durch Wasser - Vorhersage des Abtrags und Bewertung von Gegenmaßnahmen*. Stuttgart, Ulmer Verlag.

¹⁵⁵ L. Neufang, K. Auerswald, W. Flacke (1989): *Automatisierte Erosionsprognose und Gewässer-verschmutzungskarten mit Hilfe der ABAG - ein Beitrag zur standortgerechten Bodennutzung. Sonderdruck aus Bayer. Landwirtschaftliches Jahrbuch Heft 7/89.*

einer durchschnittlichen pro-Kopf-Emission sowie Angaben zur durchschnittlichen prozentualen Reinigungseffizienz idealerweise separiert nach dem Typ der Abwasserbehandlung. Es liegen allerdings viel zu wenig Daten zu MP-Frachten im Zulauf von Kläranlagen vor, aus denen ein verlässlicher Emissionsfaktor ermittelt werden könnte. Da gleichzeitig alle vorliegenden Messdaten aus der Literatur (siehe Kapitel 2.4.5.1) darauf hindeuten, dass die prozentuale Reinigungsleistung für MP in engen Grenzen als konstant (und effektiv) angenommen werden kann, wurde der Modellansatz dahingehend vereinfacht, dass die MP-Fracht im gereinigten Abwasser vom Modell direkt über einen entsprechenden einwohnerbezogenen Emissionsfaktor (in MPP pro Einwohner und Jahr) simuliert wird.

Die Festlegung des Emissionsfaktors basiert auf der Auswertung der verfügbaren Literatur (Kapitel 2.4.5.1) und berücksichtigt die MPP-Gesamtanzahl im Größenbereich 10 μm bis 5000 μm) summiert über alle Polymerarten. Die teilweise vorhandenen Daten für verschiedene Größenklassenbereiche werden als nicht verlässlich genug angesehen, um dies bei den Simulationen zum jetzigen Zeitpunkt zu berücksichtigen. Neben der Unsicherheit der Daten stellt auch die Uneinheitlichkeit der angegebenen Größenklassen ein Problem für

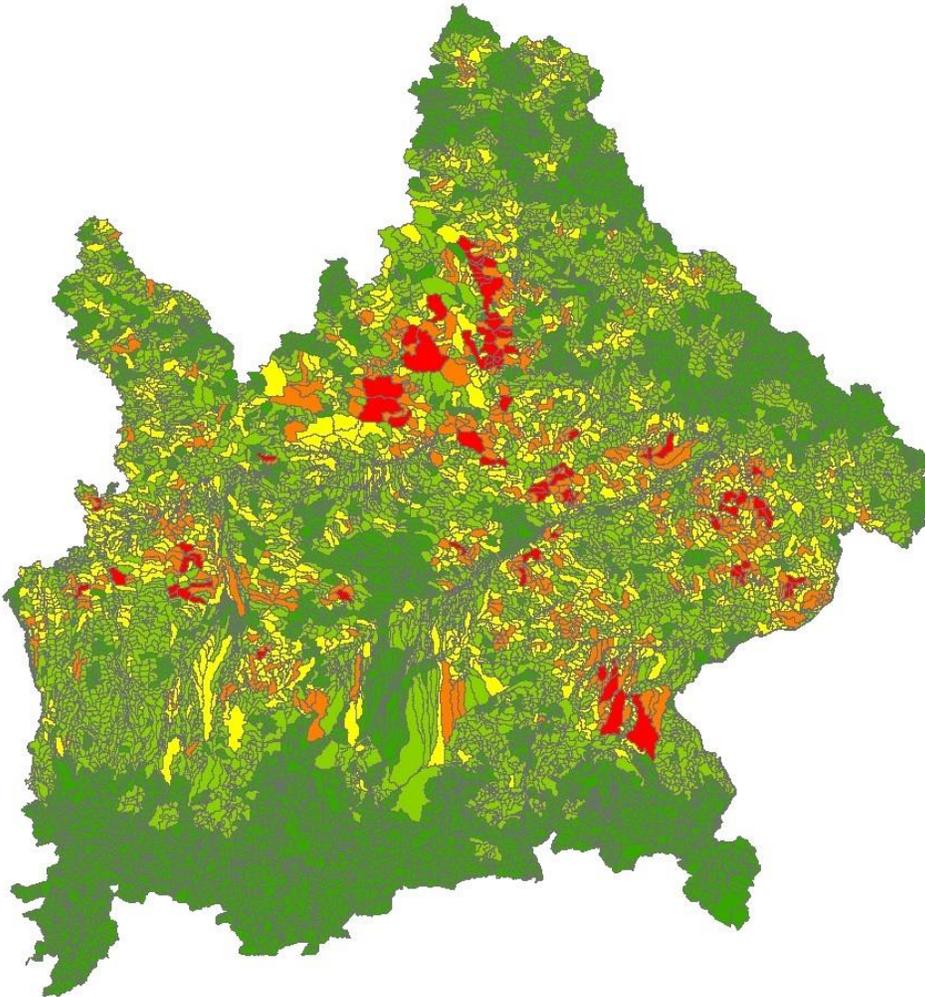


Abbildung 86: Simulierter jährlicher MP-Partikeleintrag durch Erosion im Gebiet der bayerischen Donau aus der kumulierten Klärschlammaufbringung von 2011 – 2019. (UOS)

die notwendige Ableitung übertragbarer Emissionsfaktoren dar. Diese Einteilung hängt meist von den im jeweiligen Labor verwendeten Bestimmungsmethoden ab. Deshalb wurde für die Simulationen auch auf die Unterscheidung nach Größenklassen verzichtet.

Bei der Literatursauswertung zeigte sich, dass bisher nur erstaunlich wenig verlässliche Daten zu MP-Partikelzahlen in gereinigtem Abwasser von Kläranlagen vorliegen, aus denen der benötigte pro-Kopf-Eintrag ermittelt werden kann. Der für die Simulationen verwendete mittlere jährliche pro-Kopf-Eintrag wurde deshalb aus Messwerten von 10 untersuchten Kläranlagen in Norddeutschland¹⁵⁶ zu 24.200 MP-Partikeln ermittelt. Die aus den projektinternen Beprobungen ermittelten Werte für zwei der drei untersuchten Kläranlagen ergeben Werte in derselben Größenordnung (35.800 bzw. 14.800), während die dritte um bis zu Faktor 10 höhere Werte ergab. Inwieweit sich diese lokalen Abweichungen auf das Simulationsergebnis auswirken, wurde in einem separaten Szenario analysiert (Kapitel 2.5.2.1).

Eintrag über Erosion von landwirtschaftlichen Böden

Der MP-Eintrag über Erosion von landwirtschaftlichen Böden wurde mit dem in Kapitel 2.5.1.2 beschriebenen und gemeinsam mit der Uni Augsburg entwickelten Ansatz erstmalig räumlich differenziert modelliert. Dazu wurden die Daten zur Klärschlammausbringung in Bayern für 2011 – 2019 kumuliert und die MP-Konzentration des Klärschlammes für diese Bezugsjahre 2011 – 2019 als konstant angenommen. Die mittlere MP-Belastung von Klärschlamm (in Partikeln pro kg Trockengewicht) wurde wie in Kapitel 2.4.4.1 beschrieben aus der Publikation von Edo et al. (2020)¹⁵⁷ für „dry sludge“ entnommen. Wie bereits erwähnt wird auf eine Unterscheidung in Größenklassen bei den Simulationen verzichtet, sodass der Gesamtgehalt über alle drei genannten Größenklassen in Höhe von 67.100 MPP/kg Trockengewicht als Eingangswert für alle Berechnungen genommen wurde. Mit diesen Annahmen wurde für jedes Teileinzugsgebiet der in Abbildung 86 dargestellte jährliche MPP-Eintrag durch Erosion ermittelt.

Die dabei zugrunde gelegten Daten beziehen sich aber nur auf den Zeitraum 2011 – 2019, da nur hierfür vertrauenswürdige Daten zur Klärschlammausbringung in Bayern vorlagen. Die tatsächliche kumulierte MP-Belastung der Böden ist entsprechend höher, was bei der Parametrisierung des Modells zusätzlich zu berücksichtigen war. Um die kumulierte Belastung seit 1950 abzuschätzen, wurde eine Extrapolation auf Basis statistischer Daten zur Entwicklung der jährlich anfallenden Klärschlamm-Gesamt mengen in Bayern und der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm herangezogen. Die MP-Belastung aus Klärschlamm, die für den Zeitraum 2011 – 2019 als konstant angenommen wurde, war in früheren Jahren mit Sicherheit auch geringer, da die jährliche Produktion und Verwendung von Plastik seit den 50er Jahren stetig zugenommen hat. Auch hier wurde eine Extrapolation auf Basis von statistischen Daten vorgenommen, wobei angenommen wurde, dass die MP-Belastung von Klärschlamm in erster Näherung mit der jährlichen Produktionsmenge an Plastik in Deutschland korreliert ist. Die Abschätzung auf Basis der derart extrapolierten Daten ergibt, dass im Zeitraum 1950 – 2010 zusätzlich noch einmal die sechs- bis siebenfache Menge an MP mit Klärschlamm auf die jeweiligen Böden gelangt sein könnte. Die Eingangsdaten für die Modellierung wurden

¹⁵⁶ S. Mintenig, I. Int-Veen, M. Löder, G. Gerds (2014): *Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch- Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen. Probenanalyse mittels Mikro-FTIR Spektroskopie*, Helgoland: Alfred-Wegener-Institut.

¹⁵⁷ C. Edo, M. González-Pleiter, F. Leganés, F. Fernández-Piñas, R. Rosal (2020): Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge, *Environmental Pollution* 259, 113837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>

entsprechend mit diesem Faktor multipliziert, um die gesamte kumulierte MP-Menge in den Böden abzubilden. Der erosionsbedingte Mikroplastik-Eintrag wurde mit diesen Eingangsdaten im georeferenzierten Expositionsmodell GREAT-ER simuliert.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass für die Erosion nur Einträge innerhalb Bayerns berücksichtigt werden konnten, da der Ansatz aufgrund fehlender Daten nicht auf die Zuflüsse aus Baden-Württemberg, Österreich, Italien und der Schweiz angewendet werden kann. Für die Einträge aus kommunalen Kläranlagen wird dagegen auch der Beitrag der außerhalb Bayerns liegenden Kläranlagen vom Modell berücksichtigt, da aufgrund der GREAT-ER-Modellphilosophie der einzugsgebietsbezogenen Analyse grundsätzlich alle Quellgebiete erfasst und so genau wie möglich parametrisiert werden.

Sedimentation

In Abhängigkeit der Partikelgröße, der Polymerdichte und der Partikelform sinken Plastikpartikel in Wasser mit unterschiedlicher Geschwindigkeit nach unten. Partikel aus PE oder PP, die die Dichte von Wasser nicht überschreiten, sinken gar nicht oder nur sehr gering ein und treiben an der Oberfläche (sog. „floater“). Partikel mit höherer Dichte (z. B. PS mit $1,05 \text{ g/cm}^3$ oder PET mit $1,37 \text{ g/cm}^3$) sedimentieren dagegen und können auf diese Weise aus der Wasserphase ausgetragen werden. In GREAT-ER wird Sedimentation als Prozess erster Ordnung betrachtet, wobei die Austragsrate aus dem Quotienten der partikelspezifischen Sinkgeschwindigkeit und der mittleren Wassertiefe für jedes Fluss-Segment separat berechnet wird. Aufgrund der teilweise sehr hohen Aufenthaltszeiten stellen Seen für sedimentierende Partikel oft eine wichtige Senke dar.

Der Effekt der Sedimentation auf die räumliche Verteilung von Mikroplastik in Abhängigkeit der Polymerdichte wurde anhand von drei Szenarien für Partikel mit einer Größe von $50 \mu\text{m}$ aus PE, PS und PET getestet. Die Sinkgeschwindigkeiten der Partikel wurden dazu nach dem Ansatz von Dietrich (1982)¹⁵⁸ abgeschätzt. Für PS ($50 \mu\text{m}$) ergeben sich Werte in der gleichen Größenordnung wie für natürlich vorhandene Schwebstoffe¹⁵⁹, während PET-Partikel ($50 \mu\text{m}$) eine etwa 7-mal höhere Sinkgeschwindigkeit aufweisen. Der Einfluss der Partikelgröße bei gleicher Dichte wurde mit Beispielsimulationen für größere Partikel ebenfalls untersucht. Die Sinkgeschwindigkeiten von Partikeln mit $500 \mu\text{m}$ sind z. B. etwa 50-mal höher als für $50 \mu\text{m}$ Partikel der gleichen Dichte.

2.5.1.4 Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messwerten (UniA, UOS)

Die Probenahme-Kampagnen im Juli 2018 und 2019 fanden jeweils während relativ regenarmer Zeiträume statt. Es ist also zu erwarten, dass während dieser Zeit keine MP-Einträge durch temporäre Eintragsereignisse wie Erosion oder Mischwasserüberlauf stattgefunden haben. Deshalb wurde für eine erste Modellevaluierung durch Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messwerten nur der Eintrag durch Kläranlagenabwasser berücksichtigt. Beim Vergleich mit Messwerten ist auch zu berücksichtigen, dass das Modell GREAT-ER Kon-

¹⁵⁸ W. E. Dietrich (1982): Settling Velocity of Natural Particles, *Water Resources Research* 18 (6), 1615-1626.

¹⁵⁹ K. Edelvang, L. C. Lund-Hansen, C. Christiansen, O. S. Petersen, T. Uhrenholdt, M. Laima, D. A Berastegui (2002): Modelling of Suspended Matter Transport from the Oder River, *Journal of Coastal Research* 18(1), 62-74.

zentrationen im Fließgleichgewicht für definierte hydrologische Randbedingungen (z. B. mittlerer Abfluss) simuliert. Während der Probenahme im Juli 2019 wurden die Tagesabflüsse an nächstgelegenen Pegeln ermittelt (siehe Kapitel 2.4.6.4). Ein Abgleich mit lokalen Abfluss-Statistiken ergab, dass die Werte etwa dem 30-Perzentil der langjährigen Abflussverteilung entsprachen. Für die Simulationen wurde deshalb flächendeckend aus der vorliegenden Abflussverteilung der entsprechende Wert ausgewählt.

2.5.2 Ergebnisse (UniA, UOS)

2.5.2.1 MP-Exposition der bayerischen Donau über Kläranlagen (UniA, UOS)

Mit dem georeferenzierten Simulationsmodell GREAT-ER wurde für das gesamte Flusseinzugsgebiet der Donau in Bayern die mittlere Belastung mit MP-Partikeln (MPP) aus dem Eintrag über kommunale Kläranlagen simuliert. Dabei wurde keine Differenzierung nach Polymerarten vorgenommen und über alle Größenklassen im Mikroplastik-Bereich summiert. Der Eintrag wurde vom Modell über einen durchschnittlichen pro-Kopf-Eintrag von 24.400 MPP pro angeschlossenen Einwohner und Jahr berechnet (Abbildung 87).

Etwa 40% der gesamten Fließstrecke im betrachteten Gebiet liegt oberhalb der ersten Kläranlageneinleitung und wird deshalb über diesen Pfad nicht mit MP belastet. Die simulierten MP-Konzentrationen in den Flussabschnitten mit einem Abwasseranteil größer als Null liegen zum größten Teil unter 25 MPP/m^3 . Direkt unterhalb von Kläranlagen mit ungünstigen Verdünnungsverhältnissen können aber auch Werte bis zu 100 MPP/m^3 auftreten.

Eine Evaluierung des Modells durch Vergleich mit Messwerten war nur sehr eingeschränkt möglich, da nur für wenige Proben im Einzugsgebiet der Ammer Partikelzahlen im Gewässer ermittelt werden konnten. Während der Monitoringkampagne 2019 genommene Proben in der Ammer und der Amper lagen im Mittel im Bereich $100 - 250 \text{ MPP/m}^3$ und damit um einen Faktor 5 - 10 höher als die Simulationen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es noch relativ große Unsicherheiten in der Modellparametrisierung und bei der Partikelzahlen-Analytik gibt. Trotzdem könnte dies ein Hinweis auf weitere, nicht bekannte und deshalb in der Simulation nicht berücksichtigte MP-Quellen sein.

Für insgesamt drei Kläranlagen im Einzugsgebiet liegen projekteigene Daten zum MP-Gehalt im Abwasser vor. Bei der Kläranlage E und der Anlage G ist der rechnerische pro-Kopf-Eintrag ähnlich hoch (14.800 bzw. 35.800), während die Kläranlage F um bis zu Faktor 10 höhere Werte ergab. Die Auswirkung dieser Abweichungen auf das Simulationsergebnis wurden in einem Szenario simuliert (Abbildung 88).

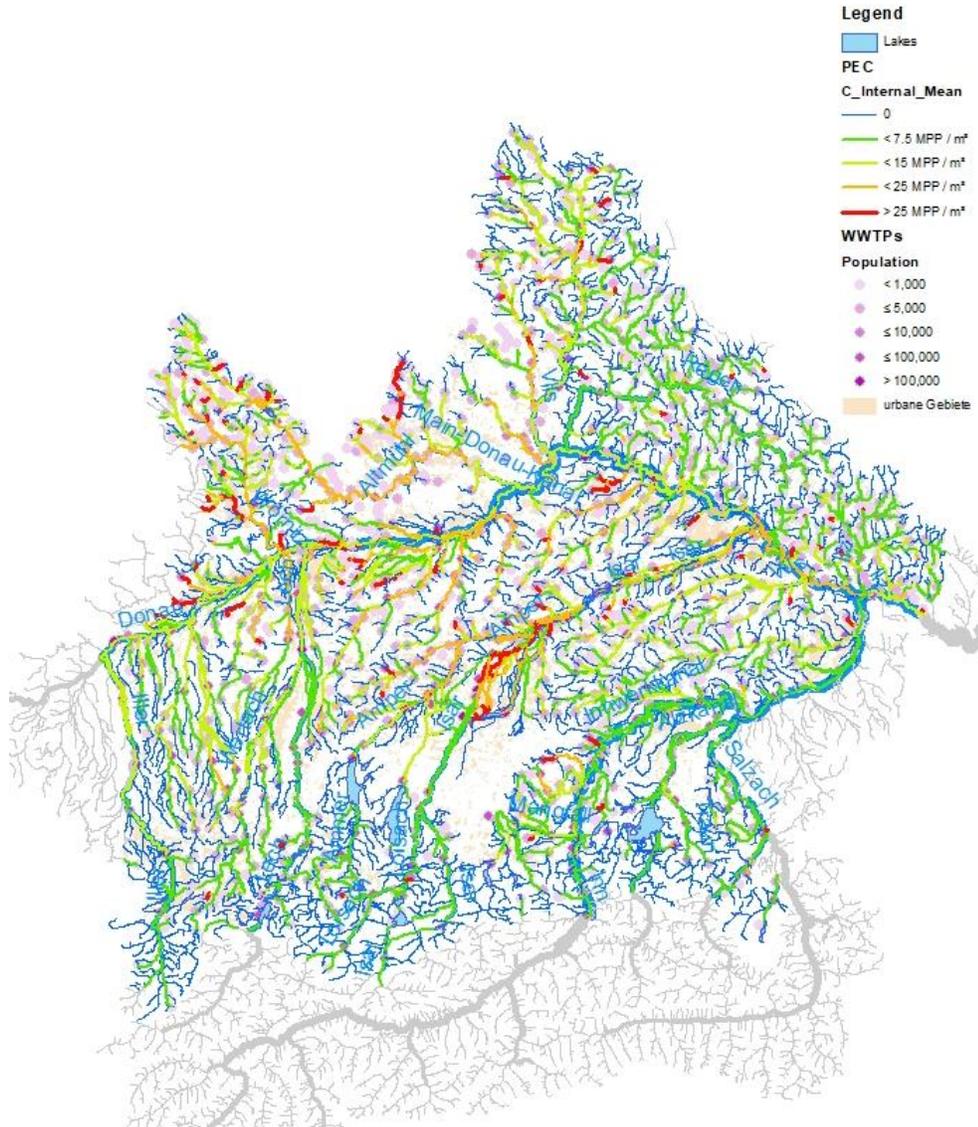


Abbildung 87: Simulierte MPP-Konzentrationen aus Kläranlageneinleitungen im Einzugsgebiet der bayerischen Donau (UOS)

Der Einfluss des um den Faktor 10 erhöhten pro-Kopf-Eintrags der Kläranlage F ist in der Simulation erwartungsgemäß deutlich zu erkennen. Im Szenario mit spezifischen lokalen Emissionsfaktoren ist die MP-Konzentrationen in der Ammer nach der KA-Einleitung etwa 5-mal höher als bei einheitlichen Emissionsfaktoren. Dieser Effekt bleibt über 130 km Fließstrecke bis zur Mündung in die Isar deutlich erkennbar. Nach der Einmündung in die Isar ist der Unterschied der simulierten MP-Konzentrationen geringer, weil die MP-Fracht in der Isar im Vergleich zur Ammer viel höher ist und die Differenz aus der Ammer nicht mehr so stark ins Gewicht fällt. Durch die Einmündung der Isar in die Donau kommt es zu einem ähnlichen Effekt: Die MP-Fracht der Donau ist bereits vor der Mündung der Isar so hoch, dass der Beitrag der Isar zur Gesamtfracht vergleichsweise gering ist und der in der Isar noch erkennbare Konzentrationsunterschied praktisch verschwindet. Diese Simulation zeigt, dass der Einfluss von Punktquellen mit dem Modell GREAT-ER nicht nur auf der lokalen, sondern auch auf der regionalen Skala (300 km flussabwärts) evaluiert werden kann.

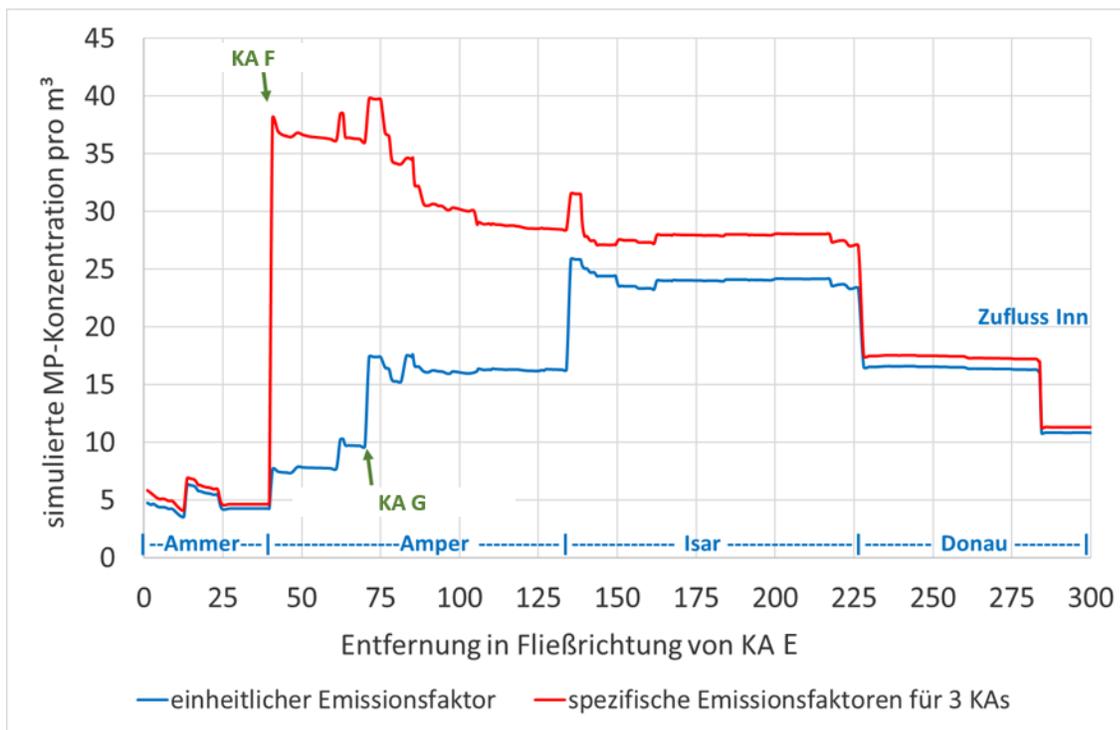


Abbildung 88: Simulierte MP-Konzentrationsprofile ab Einleitung Kläranlage Peißenberg in die Ammer über Amper und Isar bis zur Donau (österreichische Grenze) mit einheitlichem Emissionsfaktor im Vergleich zu spezifischen Emissionen für 3 Kläranlagen aus eigenen Messungen (UOS)

2.5.2.2 MP-Exposition der bayerischen Donau über Erosion von landwirtschaftlichen Flächen (UniA, UOS)

Der in Kapitel 2.5.1.2 beschriebene Ansatz zur Abschätzung der Gewässerbelastung mit MP durch erosiven Abtrag wurde im bayerischen Teil des Donaueinzugsgebietes eingesetzt. Dabei ist zu beachten, dass GREAT-ER die jährlichen mittleren Eintragsfrachten als Eingangsdaten verwendet, obwohl der Eintrag ereignisbezogen diskontinuierlich erfolgt. Die simulierten MP-Konzentrationen stellen somit theoretische mittlere Werte dar. In der Realität sind deutlich höhere Konzentrationsspitzen bei Erosionsereignissen zu erwarten, während in regenarmen, trockenen Perioden praktisch kein Eintrag über diesen Pfad stattfindet. Da das Modell GREAT-ER einen Massenbilanzansatz verfolgt, bilden die Simulationsergebnisse aber die (kumulierten) MP-Jahresfrachten auch dann realistisch ab, wenn die Einträge nicht kontinuierlich erfolgen. Im Erosions-Szenario des Modells wird der Eintrag aus Kläranlagen bewusst auf null gesetzt. Diese Vorgehensweise ermöglicht den direkten Vergleich des Szenarios mit ausschließlicher Eintrag über Kläranlagen mit dem Erosions-Szenario und erlaubt so eine erste Einschätzung, welcher der beiden Eintragspfade lokal oder regional die größere Rolle spielt.

In Abbildung 89 ist die relative Häufigkeitsverteilung der berechneten MP-Konzentrationen in MPP pro m^3 bezogen auf die Fließlänge in allen Abschnitten mit einer Konzentration größer als Null für die beiden betrachteten Emissions-Szenarien abgebildet. Sie spiegelt die räumliche Verteilung der simulierten MP-Konzentrationen wider und gibt den Prozentsatz der gesamten Fließlänge an, der maximal die MPP-Konzentration auf der x-Achse aufweist. Dabei werden unbelastete Flussabschnitte (ohne Kläranlageneinleitung bzw. ohne Anbindung an landwirtschaftliche Flächen) nicht berücksichtigt.

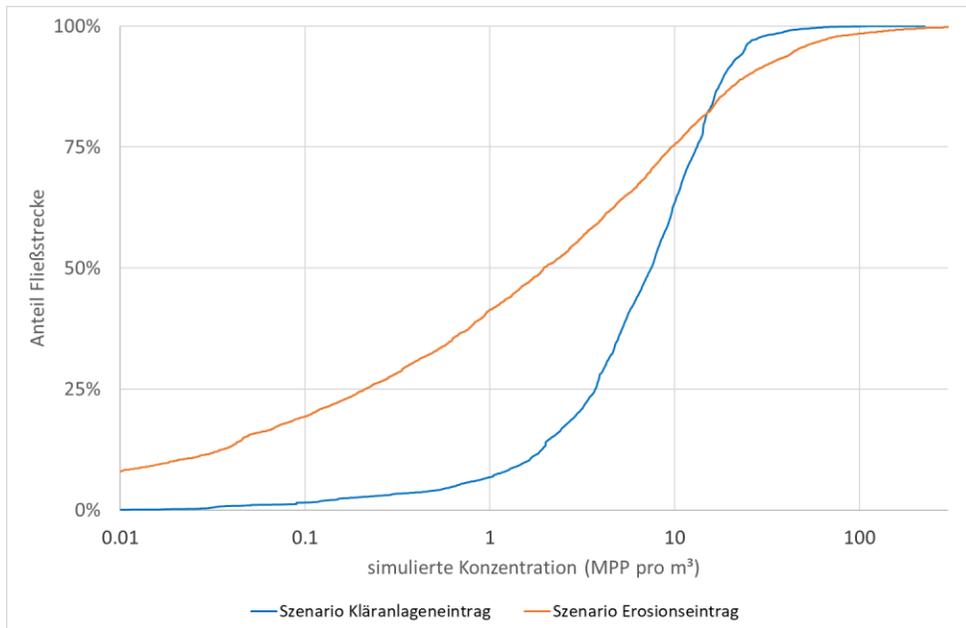


Abbildung 89: Kumulative Häufigkeitsverteilung der simulierten MP-Konzentrationen für verschiedene Eintrags-Szenarien (UOS)

Im Kläranlagen-Szenario sind etwa 10% der gesamten Fließlänge geringer belastet als $1 \text{ MPP}/m^3$, während dies im Erosions-Szenario für ca. 40% zutrifft. In gleicher Weise lässt sich auch ablesen, wie groß der Anteil oberhalb einer Konzentration von $10 \text{ MPP}/m^3$ ist. Im Kläranlagenszenario ist dies in etwa 35% der Fließlänge der Fall, im Erosions-Szenario nur für 25%. Insgesamt verläuft die Kurve im Kläranlagen-Szenario deutlich steiler, weil weniger Flussabschnitte von Kläranlageneinleitungen beeinflusst sind als durch Erosion. Dadurch sind im Erosions-Szenario viele Abschnitte relativ gering belastet (20% der Fließstrecke geringer als $0,1 \text{ MPP}/m^3$); es sind aber auch deutlich mehr Abschnitte vergleichsweise hoch belastet (größer $50 \text{ MPP}/m^3$).

Wie groß die räumlichen Unterschiede im Beitrag der beiden betrachteten MP-Eintragspfade ist, kann anhand der prozentualen Unterschiede der Simulationsergebnisse zwischen zwei Szenarien dargestellt werden (Abbildung 90)

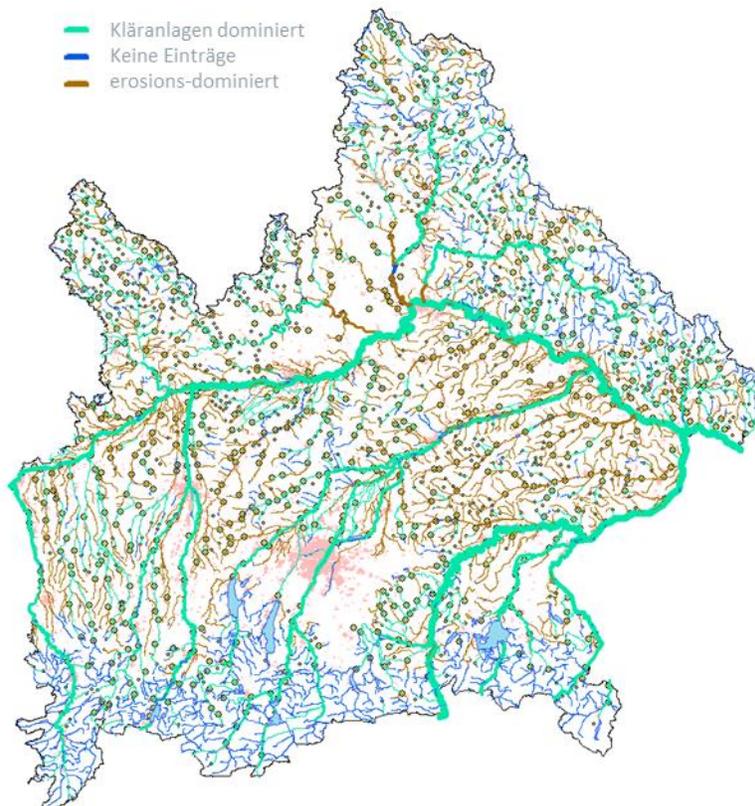


Abbildung 90: Räumliche Verteilung der Dominanz punktueller und flächenhafter MP-Eintragspfade aus Kläranlagen bzw. Bodenerosion und Klärschlammausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen. (UOS)

Es ist klar zu erkennen, dass im südlichen Teil des Einzugsgebiets keine oder nur sehr geringe MP-Gehalte in den Flüssen zu erwarten sind, weil auf den dortigen Acker- und Weideflächen keine Klärschlammausbringung bekannt ist und die Einleitung von kommunalem Abwasser auf wenige größere Kläranlagen beschränkt ist. Der erosive Eintrag dominiert erkennbar in kleineren Flüssen in landwirtschaftlich geprägten Gegenden, wo der Abwasseranteil gering ist und der kumulierte MP-Eintrag über Erosion dadurch höher ist als der durch Kläranlagenablauf. In den größeren Flüssen (z. B. Isar, Salzach, Donau) dagegen simuliert das Modell höhere Einträge durch die Abwässer aus den Ballungsgebieten (z. B. München, Regensburg), die entlang der Fließstrecke kumulieren. Es muss an dieser Stelle betont werden, dass die Simulation keine Verluste durch Sedimentation berücksichtigt, da dies bei der Betrachtung der Gesamtfraktion an MPP über alle Polymerarten bisher nicht eindeutig parametrisierbar ist (Kapitel 2.5.2.3).

2.5.2.3 Einfluss der Sedimentation (UniA, UOS)

Die Sedimentation von MPP ist abhängig von der Größe der Partikel und der Polymerart (Dichte). Der Einfluss dieses Prozesses auf das Simulationsergebnis wurde getestet, in dem an ausgewählten Stellen im Einzugsgebiet der bayerischen Donau die Ergebnisse für drei Szenarien mit unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten

verglichen wurden. Bei der Simulation wurden statische Bedingungen des Absinkens angenommen und Abweichungen durch turbulente Fließbewegung der Flüsse nicht explizit simuliert, da dies in dem eindimensionalen Modellansatz von GREAT-ER nicht möglich ist. Unter diesen vereinfachten Bedingungen wurden mit den berechneten Sinkgeschwindigkeiten (Kapitel 2.4.6.2) Simulationen für unterschiedliche Polymerarten und Partikeldurchmesser durchgeführt. Beim Vergleich der Szenarien (Abbildung 91) für 50 µm MPP wird deutlich, dass es je nach Polymerart deutliche Unterschiede durch die Sedimentation gibt. PET-Partikel sind an den betrachteten Stellen im EZG Donau um mehr als 80% gegenüber nicht sedimentierenden PE-Partikeln abgereichert. Lediglich direkt unterhalb einer Kläranlage, wo sich der direkte Eintrag durch das Abwasser auswirkt, ist der relative Anteil von PET mit 40% etwas höher. Auffällig ist auch der Einfluss durch die erhöhte Aufenthaltszeit in Seen. Nach Durchfließen des Ammersees reduziert sich der PET-Anteil von 40% auf weniger als 20%.

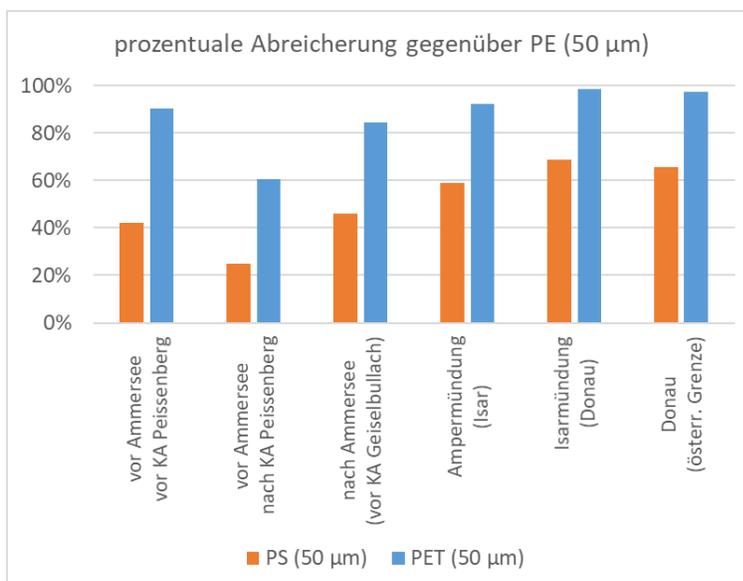


Abbildung 91: Auswirkung der Sedimentation auf die simulierte Konzentration von 50 µm MPP unterschiedlicher Dichte (PE, PS, PET) dargestellt als prozentuale Abreicherung gegen PE (keine Sedimentation) (UOS)

Für PS-Partikel mit einer Dichte von 1,05 g/cm³ zeigt sich der gleiche Trend der relativen Abreicherung in der Wasserphase gegenüber PE wie bei PET. Aufgrund des wesentlich geringeren Dichteunterschiedes zu Wasser ist der Effekt aber entsprechend schwächer. Nichtsdestotrotz kann auch für PS erwartet werden, dass der Anteil in Wasserproben aus der oberen Wasserschicht gegenüber dem Anteil in den Emissionsquellen zugunsten des Sediments reduziert ist. Dies könnte durch MP-Analysen in Sedimenten bestätigt werden, für die es bisher keine verlässlichen Daten gibt.

Um den Einfluss der Partikelgröße zu untersuchen, wurden Szenarien mit Sinkgeschwindigkeiten für Partikel gleicher Dichte und Form aber unterschiedlicher Größe verglichen. Große PS-Partikel (größer 300 µm) waren bereits kurz unterhalb der Kläranlagenzuflüsse zu mehr als 90% sedimentiert, obwohl ihre Dichte nur etwas

größer als die von Wasser ist. PET-Partikel dieser Größe waren bereits wenige Kilometer nach dem Eintrag nahezu vollständig sedimentiert. Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Simulationen trotz der vereinfachten Annahmen eindeutig, dass die Sedimentation große Auswirkungen auf das Ausbreitungsverhalten von Mikroplastik-Partikeln in Flüssen hat, sodass dies durch gezielte Analysen verifiziert werden sollten. Aufgrund der Modellergebnisse ist eine selektive Abreicherung größerer Partikel (größer 300 µm) sowie von Partikeln mit höherer Dichte (PET) ist entlang der Fließstrecke zu erwarten.

2.5.2.4 Analyse von Maßnahmenzenarien (UOS)

Das Modell GREAT-ER erlaubt auch die a priori Analyse des Effekts von Maßnahmen wie z. B. der gezielten Verringerung des Eintrags durch Nachrüstung von Kläranlagen. Im Laufe des Projektes kam die Vermutung auf, dass die Reinigungseffizienz einer Kläranlage möglicherweise erhöht ist, wenn sie mit einem zusätzlichen Sandfilter ausgerüstet ist. Generell liegt die Reinigungseffizienz von Kläranlagen nach der Literaturlauswertung bei 88 - 94 % (siehe Kapitel 2.4.5.1). Um eine Grundlage für die Simulation verschiedener Szenarien zu haben, ist die Ableitung von spezifischen Effizienzen der Anlagen mit und ohne Sandfilter ebenso erforderlich die flächendeckende Information über den aktuellen Stand der Reinigungstechnik aller Kläranlagen im Einzugsgebiet der bayerischen Donau. Dazu ist die Datenlage innerhalb des Projektzeitrahmens aber nicht ausreichend gewesen.

Es wurden deshalb nur orientierende Simulationen unter verschiedenen Annahmen durchgeführt, bei denen die Reinigungseffizienz ausgewählter größerer Kläranlagen jeweils um einige Prozentpunkte erhöht wurden. Die Beschränkung auf zunächst wenige ausgewählte Anlagen ist ein aus Kostengründen zeigtes, gebotenes Prinzip. Die Simulationen zeigten, dass die Maßnahmen zwar lokal zu einer Verringerung der Eintragsfracht beitragen, aber insgesamt nur zu einem begrenzten Rückgang der MP-Belastung im Einzugsgebiet führen würden. Aufgrund der unsicheren Datenlage lassen sich daraus bisher keine Handlungsempfehlungen ableiten, weswegen auch auf eine detailliertere Darstellung der Simulationsergebnisse verzichtet wird.

2.5.2.5 Diskussion und Ausblick (UniA, UOS)

Das georeferenzierte Expositionsmodell GREAT-ER konnte erfolgreich so adaptiert werden, dass eine einzugsgebietsweite Simulation der MP-Belastung in den Fließgewässern der bayerischen Donau für verschiedene Emissionspfade möglich wurde. Erstmals wurde eine räumlich differenzierte Abschätzung des potentiellen MP-Eintrags über Erosion von mit Klärschlamm beaufschlagten landwirtschaftlichen Flächen ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass der Ansatz bei Vorliegen der benötigten Eingabedaten (z.B. Aufbringungsmengen von Klärschlamm) umsetzbar und anwendbar ist („proof of concept“). Die Ergebnisse zeigen, dass der jährliche MP-Eintrag durch Erosion im Einzugsgebiet bayerische Donau in der gleichen Größenordnung zu erwarten ist wie die Gesamt-Einträge aus kommunalen Kläranlagen. Der Gesamteintrag durch Erosion von landwirtschaftlichen Flächen ist vermutlich jedoch höher als in diesem Projekt simuliert, da mit Klärschlamm nur eine der möglichen Eintragsquellen von Mikroplastik in Böden berücksichtigt wurde. Es ist ohne weiteres möglich, auch den MP-Eintrag über Kompost oder durch die Verwendung von Plastikfolien in der Landwirtschaft in das Modell zu integrieren, wenn ausreichend detaillierte Daten zur Abschätzung der Einträge vorliegen. Einträge über Erosion treten allerdings nicht kontinuierlich auf, sondern sind in der Regel mit

einzelnen Starkregenereignisse verbunden. Dies gilt auch für andere ereignisgetriebene Einträge wie z.B. aus Mischwasserüberläufen und Regenrückhaltebecken in der Trennkanalisation. Die weitere Klärung der Bedeutung von MP-Einträgen über diese temporären Eintragspfade bedarf gezielter Probenahmen zur Erfassung der Eintragsmengen während solcher Ereignisse.

Hinsichtlich des Eintrages über den Pfad der Bodenerosion gibt es neben fehlenden Daten zur MP-Menge im Oberboden und zur Bedeutung des ergebnisbezogenen Eintrages, noch eine ganze Reihe weiterer offener Fragen. Diese umfassen beispielsweise die präferenzielle Erosion von MP-Partikeln in Abhängigkeit von den MP- und Bodeneigenschaften (Kapitel 2.4.4.2) sowie die sedimentologische Konnektivität innerhalb der betrachteten Gebiete, die in GREAT-ER auf Grund der Aggregation in Teileinzugsgebiete je Flussabschnitt nur bedingt abgebildet werden können. Wie im Projekt für das Einzugsgebiet der Glonn (Zufluss der Isar, nord-östlich von München, ca. 380 km²) geplant und auf Grund von Verzögerungen bisher nicht abgeschlossen, wird deshalb das Modell SPEROS-MP weiterentwickelt und um eine MP-Komponente erweitert. Damit wird nicht nur die räumliche Verteilung der Wassererosion und der Transport von Sedimenten und damit MP detaillierter abgebildet (10 m x 10 m Raster), sondern es wird auch die Umlagerung des MP im Bodenprofil (durch Bodenbearbeitung und Bodenorganismen) berücksichtigt. Aktuell laufen an der UniA Sensitivitäts- und Unsicherheitsanalysen, die zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch nicht abgeschlossen sind.

Bei „Normalwetter“ – wie es während der beiden Messkampagnen 2018 und 2019 vorherrschte, sind die MP-Konzentrationen im Gewässer dagegen nahezu ausschließlich als Folge von Kläranlageneinleitungen und eventuellen anderen kontinuierlichen Quellen anzusehen. Eine Evaluierung des Modells durch Vergleich mit Messwerten war unter den gegebenen Umständen nur eingeschränkt möglich, da nur für wenige Proben Partikelzahlen ermittelt werden konnten. Die simulierten Konzentrationen aus dem Eintrag durch Kläranlagen liegen in den meisten Flussabschnitten zwischen 5 und 25 MP-Partikel pro m³, während die Messwerte tendenziell um den Faktor 5 - 10 höher lagen. Möglicherweise spielen hierbei neben den Unsicherheiten in den Modellparametern und den Analysewerten auch bisher nicht berücksichtigte Quellen eine Rolle.

Das Modell GREAT-ER konnte erfolgreich zur Simulation der MP-Belastung im bayerischen Teil des Donau-Einzugsgebietes eingesetzt werden. Trotz der noch vorhandenen Unsicherheiten der Ergebnisse, kann das Modell wertvolle Erkenntnisse zum besseren Verständnis der MP-Einträge und des Umweltverhaltens von MP liefern. Dies wurde auch durch die Untersuchung der Auswirkung der Sedimentation auf die Gewässerbelastung bestätigt. Szenarien Analysen zeigten, dass diese stark von der Partikelgröße und der Polymerart (Dichte) abhängt. Die Ergebnisse legen nahe, dass eine selektive Abreicherung der Polymerpartikel mit höherer Dichte im Vergleich zu PE oder PP zu erwarten ist. Dies gilt insbesondere auch für Seen mit hoher Aufenthaltszeit, die als Sedimentationssenke für „schwere“ MP-Partikel dienen können. Gezielte MP-Analysen in verschiedenen Wassertiefen sowie von entsprechenden Sedimenten sind nötig, um diese Hypothese weiter untersuchen zu können.

2.5.3 Vom Land ins Meer (BKV)

Jährlich werden über unterschiedliche Eintragungspfade Kunststoffe in die aquatische Umwelt eingeleitet. Derzeit geht man davon aus, dass jährlich zwischen 4,8 und 12,7 Mio. Tonnen Kunststoffabfälle in den Weltmeeren landen¹⁶⁰. Will man einen wirkungsvollen Beitrag zur Vermeidung weiterer Einträge von Abfällen in die Meere leisten, ist es wichtig, die Eintragungspfade und -quellen sowie die korrespondierenden Masseströme von Kunststoffen in die Meere zu identifizieren und analysieren. Um also die Relevanz einzelner Quellen und Senken von Kunststoffen für ein Binnengewässer einschätzen zu können, ist die Gesamtbetrachtung und Bilanzierung eines Einzugsgebietes sinnvoll.

Das Modell „Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle“¹⁶¹ wurde entwickelt, um auf Basis einer methodischen Herangehensweise die Haupteintragungspfade und -quellen für Kunststoffe in die Meere systematisch zu erfassen, zu strukturieren sowie quantitativ zu beschreiben. Dieses Modell wurde im Rahmen von *MicBin* erstmalig zur Bilanzierung des Eintrags von Mikro- und Makrokunststoffen für ein größeres Einzugsgebiet eines Binnengewässers genutzt. Ziel war es, alle potentiellen Quellen und Senken, die bisher in Wissenschaft und Forschung unzureichend untersucht wurden, zu berücksichtigen sowie über den Verbleib von Kunststoffen im aquatischen System als Grundlage für Maßnahmenplanungen aufzuklären.

Kunststoffe gelangen auf verschiedenen Wegen in die Umwelt. Bei der Herstellung von Produkten können beispielsweise Kunststoffgranulate als Mikroplastik freigesetzt werden. Mikroplastik in der Umwelt entsteht auch durch die bestimmungsgemäße Nutzung von Produkten. Hierzu gehören etwa der Abrieb von synthetischen Fasern beim Tragen oder Waschen von Kleidungsstücken oder die Nutzung von Wasch- und Reinigungsmitteln durch private und gewerbliche Verbraucher¹⁶².

Neben den ordnungsgemäß entsorgten Abfällen fallen in Deutschland auch nicht ordnungsgemäß entsorgte Abfälle durch sogenanntes Littering an (Kapitel 2.4.2). Vom Littering sind alle Materialien betroffen – Metalle, Glas, Papier oder Kunststoffe. Obwohl Littering also ein materialübergreifendes Problem ist, stehen Kunststoffe überproportional in der Kritik. Ein Grund hierfür ist die vergleichsweise lange Lebensdauer von Kunststoffen in der Natur. Zudem fallen Kunststoffe, insbesondere Tüten und Verpackungen, aufgrund ihrer Größe und Optik stärker auf. Auch der Umstand, dass Kunststoffe recht leicht sind, hat Konsequenzen im Hinblick auf ihre Bedeutung für das Littering: So können Kunststoffgegenstände, insbesondere Tüten, leicht vom Wind erfasst und weiträumig verteilt werden. Sie schwimmen auf Flüssen, Seen und Meeren und verbreiten sich dadurch weltweit. Zudem entsteht durch Verwitterung und Fragmentierung von Kunststoffgegenständen Mikroplastik. Die Entfernung solchen Mikroplastiks aus der Umwelt bzw. aus dem Meer ist nahezu unmöglich. Ein großer Teil der nicht ordnungsgemäß entsorgten Abfälle gelangt in Deutschland wieder in die vorge-

¹⁶⁰ J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andary, R. Narayan, K. L. Law (2015): Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science* 347(6223), 768-771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>

¹⁶¹ Conversio (2020): „Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle“, BKV (Hg.).

¹⁶² J. Bertling, R. Bertling, L. Hamann (2018): *Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen*, Kurzfassung der Konsortialstudie, Fraunhofer Umsicht. <https://doi.org/10.24406/umsicht-n-497117>

sehenen Sammelsysteme. Schätzungen gehen davon aus, dass etwa 75 % der nicht ordnungsgemäß entsorgten Abfälle dem Abfallmanagementsystem wieder zugeführt werden¹⁶³. Jedoch können nicht alle solche „wild“ Abfälle nachträglich gesammelt werden. Ursache hierfür sind Lücken in der Erfassung der Entsorgungsinfrastruktur bzw. Müllaufkommen an abgelegenen Stellen in der Natur. Bei diesen Abfällen besteht demnach die Gefahr, dass sie über unterschiedliche Wege in die Meere eingetragen werden.

2.5.3.1 Modell „Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle“ (BKV)

Im Fokus des Modells stehen nicht ordnungsgemäß entsorgte Kunststoffabfälle. Unter Kunststoff werden dabei polymere Werkstoffe verstanden. Polymere aus Nicht-Werkstoffanwendungen (z. B. Reifenabrieb, Harze, Lacke) werden nicht betrachtet. Dies ist auf gebräuchliche definitorische Abgrenzungen zurückzuführen¹⁶⁴.

Im Modell wird zwischen Mikro- und Makrokunststoff unterschieden. Für den Begriff „Mikrokunststoff“ – oder auch „Mikroplastik“ – wird im Bereich der Normung in einem Technischen Report „Kunststoffe in der Umwelt – Aktueller Wissensstand und Methodik“¹⁶⁵ eine Definition beschrieben, die jedoch keinen rechtverbindlichen Charakter hat. Verbindliche, einheitliche Definitionen dieser beiden Begriffe gibt es sonst nicht. Die Begriffe „Mikrokunststoff“ und „Makrokunststoff“ werden im Modell entsprechend der Definitionen des o. g. Technischen Reports verwendet: Im Rahmen des Modells zählen Kunststoffe, die beim Eintrag in einen der Eintragspfade bzw. Eintragsquelle kleiner als 5 mm sind, zu Mikrokunststoffen (primäre Mikrokunststoffe). Kunststoffe, die beim Eintrags größer als 5 mm sind, werden als Makrokunststoffe erfasst.

Eine Besonderheit gibt es im Modell bei der Unterscheidung von primären und sekundären Mikrokunststoff. Für die Konstruktion des Modells muss der Kunststoffeintrag über die verschiedenen Eintragspfade analytisch von dem Kunststoffeintrag in die Meere getrennt werden. Entscheidend für die Zuordnung zu Mikro- bzw. Makrokunststoffen ist demnach die Größe bei Eintrag in den Eintragspfad. Es handelt sich um primäre Mikrokunststoffe, wenn Kunststoffe beim Eintrag in einen der Eintragspfade kleiner als 5 mm sind. Sekundäre Mikrokunststoffe entstehen durch Zersetzungsprozesse. Kunststoffe, die beim Eintrag in einen Eintragspfad größer als 5 mm sind, und sich erst im Eintragspfad zersetzen (sekundäre Mikrokunststoffe) werden im Rahmen der Modellberechnung als Makrokunststoffe erfasst. Folglich finden auch sekundäre Mikrokunststoffe im Modell Berücksichtigung. Diese werden jedoch gemäß den getroffenen Modellannahmen als Makrokunststoffe ausgewiesen. Die „Entwicklung“ von Makro- zu Mikroplastik ist nicht Gegenstand des Modells.

Eine Differenzierung der im Modell betrachteten Mikrokunststoffe nach Korngröße erfolgte nicht, da hierzu aufgrund der aktuellen Datenlage keine ausreichenden Informationen vorlagen. Studien fokussieren bislang auf Ergebnisse, die auf Messungen aus einem der Eintragspfade beruhen. Diese Messergebnisse liefern zwar

¹⁶³ Conversio (2018): *Verifizierung des Faktors 0,3% im Rahmen des Modells „Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle“*, September 2018.

¹⁶⁴ Conversio (2020): *„Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle“*, BKV (Hg.), 2020.

¹⁶⁵ DIN Technische Regel (2020): *„Kunststoffe in der Umwelt – Aktueller Wissensstand und Methodik“*, ISO/TR 21960:2020; englische Fassung CEN ISO/TR 21960:2020. <https://dx.doi.org/10.31030/3217773>

oft eine Differenzierung nach Korngröße, allerdings ist ein Rückschluss auf die Korngröße beim Eintrag in den Eintragspfad, den Anfallort des Kunststoffabfalls (Haushalt, Kompost/Gärrückstände sowie Industrie) sowie dessen Eintragspfad nicht bzw. nur bedingt möglich.

Methodik des Modells

Das Modell dient in erster Linie dazu, Ursprung, Menge und Beschaffenheit der in die Meere gelangenden Kunststoffabfälle besser einschätzen zu können. Es stellt dabei die möglichen Eintragspfade von ins Meer gelangenden Kunststoffabfällen (Mikro- und Makrokunststoffe) im Einzelnen vor. Im Rahmen von *MicBin* wird dabei der landbasierte Kunststoffeintrag (Land Sourced Litter), der Deutschland zuzuordnen ist, in das Schwarze Meer betrachtet. Abfälle aus der Seeschifffahrt, Kreuzschifffahrt und Fischereiwirtschaft (Sea Sourced Litter) sowie Einträge anderer Regionen in die Meere finden im Modell derzeit noch keine Berücksichtigung.

In einem ersten Schritt wurden zunächst die wesentlichen Eintragspfade und Eintragsquellen identifiziert und ein Datenmodell aufgestellt. Auf Basis dieses Datenmodells wurde eine Datenbank erstellt. In einem zweiten Schritt erfolgte die Analyse der Eintragsmengen auf Basis von Sekundär- und Primärdaten. Neben wissenschaftlichen Studien und Untersuchungen wurden statistische Daten, u. a. von Eurostat und dem Statistischen Bundesamt Deutschland, genutzt sowie auch Primärdaten in Form von Expertengesprächen generiert.

Modellannahmen

Landbasierte Abfälle werden im Modell unterschieden nach den Eintragspfaden bzw. Eintragsquellen „Fluss“, „Flussschifffahrt“, „Küste“, „Hafen“ und „Deponie“. Auf den Meeren anfallende Abfälle (z. B. von der Fischereiwirtschaft, Frachtschiffen oder Kreuzfahrtschiffen) sind im Modell nicht berücksichtigt.

In dem Modell wird durchgängig von Eintragspfaden gesprochen, auch wenn z. B. eine Deponie oder ein Hafen eher eine Quelle darstellt. Weitere Punktquellen, wie z. B. Kläranlagen, oder diffuse Quellen, wie z. B. Einträge aus der Landwirtschaft, werden den Eintragspfaden zugerechnet und fließen in die Berechnung der Eintragsmenge des jeweiligen Pfades in das Meer mit ein. Je nach Relevanz werden in dem Modell einzelne Quellen separat und vertieft dargestellt.

Nur ein Teil der Abfälle, die in die Umwelt gelangen, landet mit zeitlicher Verzögerung auch im Meer. Gewisse Mengen verbleiben in der Landschaft, lagern sich in Flussbetten und Auen ab oder werden wieder eingesammelt und beseitigt (z. B. über Rechen an Staustufen sowie Kläranlagen). Neben den Einträgen von Abfällen in die Umwelt müssen daher unterschiedliche „Verlustfaktoren“ beim Transport in die Meere berücksichtigt werden.

Für das Schwarze Meer sind nur die Eintragspfade „Fluss“ und „Flussschifffahrt“ relevant, da Deutschland nicht an das Schwarze Meer grenzt und somit keine Küstenregion besitzt.

Übersicht der Eintragspfade mit Relevanz für das Schwarze Meer und Ergebnisse der Modellierung

Mikro- und Makrokunststoffe können über Flüsse ins Meer gelangen. Unklar ist allerdings, an welcher Stelle der Kunststoffeintrag in die Flüsse erfolgt. Damit nicht nur die Hauptflüsse, die direkt ins Meer münden, im Modell Beachtung finden, werden mittels Flussgebietseinheiten (FGE) die Einzugsgebiete der Flüsse erfasst. Flussgebietseinheiten bestehen aus einem oder mehreren benachbarten Flusseinzugsgebieten. Diese umfassen einen Fluss von der Quelle bis zur Mündung in das Meer. Hierzu zählen ebenfalls alle seine Seitenflüsse und -bäche sowie die Grundwässer, die in diesem Gebiet vorkommen. Für das Schwarze Meer ist somit die FGE Donau von Relevanz.

Bei dem Eintragspfad „Fluss“ werden Abfälle betrachtet, die vom Land aus in den Fluss gelangen. So können Mikroplastikstoffe in Abwässern entweder direkt über den Kläranlagenabfluss in den Vorfluter gelangen oder über den ausgebrachten Klärschlamm aus Feldern verweht oder ausgeschwemmt werden. Nicht ordnungsgemäß entsorgte Makrokunststoffe können über Verwehungen, Regenwasserabfluss oder illegale Verklappung in Bäche und Flüsse gelangen

Im Rahmen der Flussschifffahrt fallen Abfälle (Makrokunststoffe) an, die über Verwehungen, individuelle „Fehlwürfe“ oder illegale Verklappung zunächst im Fluss und letztendlich im Meer landen können. Die Herkunft der Schiffe ist für die Betrachtung nicht entscheidend, da der Anfallort der Abfälle von Relevanz ist.

Die im Rahmen von *MicBin* vorgenommene Modellierung basiert grundlegend auf den Ergebnissen des Modells „Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle“ sowie auf den Erkenntnissen der Analyse von Wasserkraftwerken. Die ursprünglich intendierte Modellierung nach Polymersorten bzw. Partikelgröße konnte – wie dargelegt – nicht vorgenommen werden. Das Modell „Vom Land ins Meer“ ist grundsätzlich so konzipiert, dass Polymersorten bzw. Größenklassen problemlos integriert werden können, sofern entsprechend detaillierte und kontinuierliche Messdaten vorliegen.

Insgesamt gelangen ca. 25 t Kunststoffe, die in Deutschland in die Umwelt eingetragen werden, in das Schwarze Meer. Da Deutschland nicht direkt an das Schwarze Meer grenzt, sind für den Eintrag dieser ca. 25 t Kunststoffe nur die Eintragspfade „Fluss“ und „Flussschifffahrt“ relevant, wobei der Eintrag über die Flüsse dominiert (Abbildung 92).

Bei diesen 25 t Kunststoffen machen Makrokunststoffe mit ca. 20 t den größten Anteil aus. In die Berechnungen sind u. a. auch die Ergebnisse der Analyse der Wasserkraftwerke mit eingeflossen (Kapitel 2.4.3). Danach werden über bayerische Wasserkraftwerke im Mittel ca. 175 t Makrokunststoffe jährlich ausgetragen. Weitere ca. 155 t Makrokunststoffe verbleiben in Gewässern. Ein Teil der 155 Tonnen kann im bayerischen Donau-Einzugsgebiet durch Ausschwemmungen ausgetragen werden oder im Gewässer verbleiben. Ausgetragene Kunststoffabfälle können beispielsweise durch Verwehungen oder Hochwasser wieder in den Eintragspfad gelangen. Der Anteil der im bayerischen Donau-Einzugsgebiet verbleibenden Kunststoffe kann daher nicht bestimmt werden. Von den ausgewiesenen 155 Tonnen können auch in angrenzende Donau-Länder ein Austrag bzw. Verbleib der aus dem bayerischen Donauegebiet stammende Makrokunststoffe erfolgen. Die im Rahmen der Müllsammlungen mit Schulklassen gewonnenen Erkenntnissen konnten dagegen nicht für eine

Hochrechnung genutzt werden, da es sich nicht um repräsentative, kontinuierliche Erhebungen handelte und die Sammelflächen sich stark unterschieden (Kapitel 2.4.2)¹⁶⁶.

Gesamteintrag Deutschland ins Schwarze Meer¹⁾

Deutschland 2018		Eintragspfade				Gesamt		
		Fluss	Flussschifffahrt	Küstenregion	Häfen			
Haushalt	Fasern	1 t	4%			1 t	4%	
	Verbraucherprodukte	2 t	7%			2 t	6%	
	Sonstiges	<1	2%			<1	2%	
Mikro-kunststoff	Haushalt / Gewerbe	Komposte / Gärrückstände	<1	1%		<1	1%	
	Industrie / Gewerbe	Produktions- und Verarbeitungsabfälle	<1	2%		<1	2%	
		Sonstiges	<1	<1%		<1	<1%	
Gesamt Mikrokunststoff			4 t	15%		4 t	14%	
Makrokunststoff ²⁾		Verpackungen	12 t	50%	1 t	59%	13 t	51%
		Agrar	1 t	5%			1 t	4%
		Sonstiges	7 t	30%	1 t	41%	8 t	31%
Gesamt Makrokunststoff			20 t	85%	1 t	100%	21 t	86%
Total			24 t	100%	1 t	100%	25 t	100%

¹⁾ Datenqualität und -quantität variieren innerhalb der einzelnen Applikationen.

²⁾ Aus Ermangelung an Littering-Studien zum Thema Makrokunststoffe erfolgt die Mengenaufteilung innerhalb der Makro-Fractionen auf Basis der Abfallstatistik.

Abbildung 92: Berechneter Gesamteintrag landbasierter Kunststoffabfälle Deutschlands ins Schwarze Meer. (Quelle¹⁶⁷, BKV, Conversio GmbH)

Der Eintrag von Mikrokunststoffen in das Schwarze Meer beläuft sich auf ca. 4 t. Der Anteil an Mikrokunststoffen fällt mit ca. 15 % des Gesamteintrags von Kunststoffen ins Schwarze Meer geringer aus als der Eintrag von Makrokunststoffen mit ca. 85%. Der Deutschland zurechenbare Eintrag der Mikrokunststoffe ins Schwarze Meer erfolgt nur über den Eintragspfad „Fluss“.

Der Bericht zum Teilprojekt AP 5.5 & 5.6¹⁶⁷ im Rahmen des Verbundprojekts *MicBin* – Modellerweiterung & Modellierung wurde im Jahr 2021 veröffentlicht und steht auf der BKV-Website – www.bkv-gmbh.de – zum Download bereit.

2.6 Kommunikation und Öffentlichkeitsarbeiten (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

2.6.1 Deutschen Aktionstage der Nachhaltigkeit (THK)

Im Förderzeitraum von Projekt *MicBin* wurden am Standort Leppe Deponie/ TH Köln Campus :metabolon in Lindlar viele Schülerführungen, Tagungen und Öffentlichkeitsaktionen des Bergischen Abfall und Wirtschaftsverbandes (BAV) in Zusammenarbeit mit der TH Köln durchgeführt und die Themen Kunststoffabfälle und Mikroplastik behandelt. Insbesondere im Rahmen der „Deutschen Aktionstage der Nachhaltigkeit“ 2019 und

¹⁶⁶ Conversio GmbH (2021): Bericht zum Teilprojekt AP 3.5 im Rahmen des Verbundprojekts *MicBin* – Littering und Linienbelastung von Gewässern, BKV (Hg.), März 2021.

¹⁶⁷ Conversio (2020): Bericht zum Teilprojekt AP 5.5 & 5.6 im Rahmen des Verbundprojekts *MicBin* – Modellerweiterung & Modellierung, Hg. BKV, 2020.

2020 fanden in den Räumlichkeiten des zdi-Schülerlabors MINT LAB am Standort :metabolon in Lindlar Schülerversuche mit der Forscher-AG der städtischen Realschule Gummersbach-Steinberg zum Thema Mikroplastik statt. Zu den Aktionstagen 2020 wurden zudem Versuchsanleitungen, Versuchsblätter mit Fragestellungen, Hintergrundinformationen mit Bezug zu MP und Nachhaltigkeit, Listen zu nötigen Materialien sowie Fotos zur Durchführung zusätzlich digital im Internet zur Verfügung gestellt.

In den Versuchen wurden unter anderem folgende Themen interaktiv behandelt:

- Welche Quellen für Mikroplastik gibt es?
- Wie verhält sich Mikroplastik in der Umwelt?
- Welche positiven und welche negativen Eigenschaften hat das Material Plastik?
- Wie lassen sich Plastik und Mikroplastik in der Umwelt reduzieren?

Ziel der Versuche war es, den Kindern einen bewussten und nachhaltigen Umgang mit Plastik nahezu legen.

2.6.2 Website (TZW)

Die Website www.micbin.de informiert Interessierte über die Forschungsziele und den Fortschritt des Projekts *MicBin* sowie die Zuständigkeiten und Aktivitäten des Konsortiums. Unter dem Reiter „Aktuelles“ wird laufend über Projekttreffen, Workshops und Probenahmekampagnen des *MicBin* Konsortiums berichtet. Veröffentlichungen der Projektpartner (Poster, Presseberichte, Zeitschriftenbeiträge etc.) können unter „Download/Publicationen“ aufgerufen werden. Neuerdings können sich Besucher der Website im Rahmen eines Kurzfilms (Kapitel 2.6.3) einen Eindruck von *MicBin* verschaffen oder in einem sieben minütigen Film mehr über die Herausforderungen der Mikroplastik-Forschung und die ersten Ergebnisse aus *MicBin* lernen.

2.6.3 Film (TZW)

In einem zweiminütigen Kurzfilm sowie in einem siebenminütigen Videoclip wird das Projekt *MicBin* veranschaulicht. Der Kurzfilm bietet komprimiert einen Überblick über die Ziele, Vorgehensweisen, Ergebnisse und Herausforderungen des Projekts. Der siebenminütige Videoclip geht tiefer ins Detail und liefert mehr Impressionen und Informationen zu den einzelnen Forschungsschwerpunkten der beteiligten Projektpartner. Beide Filmversionen sind auf der Website www.micbin.de (Kapitel 2.6.2) sowie auf YouTube verfügbar. Der Kurzfilm ist zudem auf der BMBF Website zu finden und wurde bei der Abschlusskonferenz von Plastik in der Umwelt (20. bis 21. April 2021) erstmals vorgestellt.

2.7 Verwertungsplan (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

2.7.1 Aufbau einer vollautomatisierten Probenahme-Apparatur zur kontinuierliche Beprobung (TZW)

Die Ergebnisse der Probenahmekampagne 2018 zeigten in Einklang mit der Literatur, dass Stichprobenahmen erste orientierende Werte der Mikroplastik-Belastung in Fließgewässern liefern können. Dabei wird allerdings die Dynamik der Belastung, z. B. durch schwankende Eintragsquellen, Wettereinflüsse etc. nicht berücksichtigt. Für ein tiefergehendes Verständnis der Mikroplastik-Belastung in Fließgewässern ist ein kontinuierliches Langzeit-Monitoring vonnöten. In Ermangelung einer hierfür geeigneten Probenahme-Apparatur wurde im Juni 2019 der Aufstockungsantrag zur „Entwicklung einer automatisierten Probenahme-Apparatur zur Durchführung von Langzeit-Monitoring und Ermittlung der Dynamik von Mikroplastik-Partikeln in Binnengewässern“ durch das TZW beim BMBF erfolgreich eingereicht.



Abbildung 93: Probenahme-Apparatur mit Filtrationskaskaden (links); Multisensoranlage und Partikelzählgerät (rechts) (TZW)

Nach Bewilligung wurde eine vollautomatisierte Probenahme-Apparatur aufgebaut und programmiert, welche über einen Zeitraum von einer Woche 24-Stunden-Mischproben generieren oder alternativ während eines Wetterereignisses (z. B. Starkregen) sieben stundenaufgelöste Proben gewinnen kann. Da die Probenahme-Apparatur in einen PKW-Anhänger eingebaut wurde, kann sie standortunabhängig eingesetzt werden und ist vor Wind, Wetter sowie Vandalismus geschützt. Herzstück der automatisierten Probenahme-Apparatur sind sieben, wie in Kapitel 2.3.1 beschriebene, Filtrationskaskaden (Abbildung 93). Die Automatisierung besteht darin, dass die Gerätesteuerung selbstständig und ohne menschliches Zutun in Abhängigkeit von parallel erfassten Parametern wie Zeit und Druck den Kaskadenwechsel einleitet, die Pumpe reguliert sowie eine Schlauchspülung und die Spülung eines Vorfilters am Probeneingang initiiert. Darüber hinaus enthält die Probenahme-Apparatur eine Multisensoranlage (s::can Messtechnik GmbH, Österreich) und ein Partikelzählgerät (Markus Klotz GmbH, Deutschland), sodass Parameter wie pH-Wert, Temperatur, TOC/DOC, Trübung und Gesamtpartikelanzahl kontinuierlich erfasst werden. Dadurch können mögliche Korrelationen der Mikroplastik-Partikelkonzentration und den genannten Parametern aufgedeckt werden. Aufgrund von Lieferschwierigkeiten und Einschränkungen während der Corona-Pandemie, konnte die vorgesehene Validierung der Apparatur sowie der Feldtest nicht innerhalb der Laufzeit von *MicBin* durchgeführt werden. Die Validierung wird voraussichtlich bis Ende 2021 abgeschlossen sein und eine weitere Verwendung der vollautomatisierten Probenahme-Apparatur im Rahmen weiterer Forschungsprojekte ist vorgesehen.

2.7.2 MP Detektion in Bodenmaterialien mithilfe eines 3D konfokal Laserscanner Mikroskops (UniA)

Auf Grund der unterschiedlichen Probleme bei bestehenden Methoden und vor allem der großen Probenmengen, wird in Augsburg weiterhin mit scannender Mikroskopie gearbeitet und geforscht. Um die MP-Detektion mittels scannender Mikroskopie deutlich zu verbessern und den Probendurchsatz zu erhöhen wurde ein 3D konfokal Laserscanning Mikroskop (VK-X 1000 der Fa. KEYENCE) mit entsprechenden Peripheriegeräten zur schnelleren Dichtentrennung nachträglich in *MicBin* beantragt und auch genehmigt. Dieser innovative Ansatz erlaubt die automatische Partikelgrößen- und -formbestimmung bis zu einer Partikelgröße von 100 nm. Das VK-X nutzt zwei Lichtquellen (Laserlicht und weißes Licht), sodass eine 16-bit Laseraufnahme mit einer 8-bit Farbaufnahme kombiniert werden kann, um eine Farbinformation der Oberfläche zu bekommen. Aus Größe, Form, Rauigkeit und Farbe wird dann mit der integrierten Software eine Bestimmung von Partikelart (v. a. MP vs. Organisches Material) und Größe durchgeführt. Mit Hilfe von Ansätzen des maschinellen Lernens (z. B. Random Forest) soll die Erkennung von Mikroplastik verbessert und beschleunigt werden. Der große Vorteil gegenüber den spektrometrischen Verfahren ist die Geschwindigkeit der Messung einer Probe (z. B. bei einem Objektträger mit einer Fläche von 30 mm x 30 mm kann bei einer räumlichen Auflösung von 1 µm innerhalb ca. 45 min gescannt werden) und gegenüber der bisher verwendeten digitalen Mikroskopie die bessere Auflösung und Differenzierung zwischen MP und organischen Bestandteilen. Ein Methodenansatz der MP-Detektion in Bodenmaterialien mithilfe eines 3D konfokal Laserscanner Mikroskops und eines spezifischen Dichtentrennungsverfahrens wird im Rahmen einer Doktorarbeit an der Universität

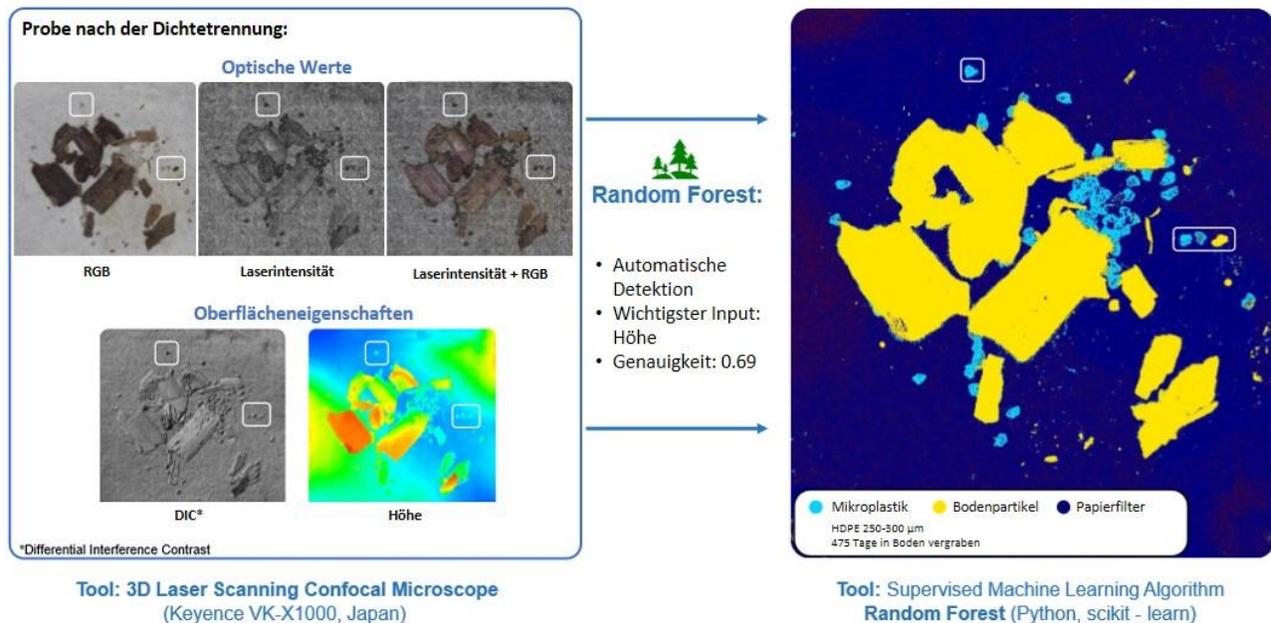


Abbildung 94: Die Detektion von Mikroplastik mit einem Laserscanning Mikroskop, basierend auf Farb- und Oberflächenwerten. Durch die zusätzliche Auswertung mit Erkennungs-Algorithmen kann Plastik von Boden und Organik unterschieden werden (UniA)

Augsburg entwickelt. Dabei zeigen sich bereits erste vielversprechende Ergebnisse Abbildung 94, die auch schon auf Konferenzen vorgestellt wurden. Die Arbeiten wurden nach Genehmigung des Laserscanner Mikroskops Mitte 2019 begonnen, wobei es auch hier deutliche COVID-19 bedingte Verzögerungen durch eine sehr eingeschränkte Labornutzung gab. Die Doktorarbeit wird aus Haushaltsmitteln der Universität Augsburg über einen Zeitraum von maximal vier Jahren finanziert, sodass auch nach Abschluss von *MicBin* mit Ergebnissen und Publikationen zu rechnen ist.

2.7.3 Veröffentlichungen (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

2.7.3.1 Peer Reviewed Publikationen

2021

C. Naab, K. Wörle, K.-F. Wetzel, K. Freier (2021): Atmospheric deposition of microplastic in a transect from the lowlands to the Alps. In: *in preparation*.

D. Schymanski, B. E. Oßmann, N. Benismail, K. Boukerma, G. Dallmann, E. von der Esch, D. Fischer, F. Fischer, D. Gilliland, K. Glas, T. Hofmann, A. Käppler, S. Lacorte, J. Marco, M. EL Rakwe, J. Weisser, C. Witzig, N. Zumbülte, N. P. Ivleva (2021): Analysis of microplastics in drinking water and other clean water samples with micro-Raman and micro-infrared spectroscopy: minimum requirements and best practice guidelines, In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 413, 5969-5994, <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03498-y>

R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, P. Fiener (2021): Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems. In: *The Science of the total environment* 795, S. 148774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148774>.

2020

C. Scherer, A. Weber, F. Stock, S. Vurusic, H. Egerci, C. Kochleus, N. Arendt, C. Foeldi, G. Dierkes, M. Wagner, N. Brennholt, G. Reifferscheid (2020): Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river. In: *Science of the Total Environment* 738, S. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139866>

C. S. Witzig, C. Földi, K. Wörle, P. Habermehl, M. Pittroff, Y. K. Müller, T. Lauschke, P. Fiener, G. Dierkes, K. P. Freier, N. Zumbülte (2020): When Good Intentions Go Bad-False Positive Microplastic Detection Caused by Disposable Gloves. In: *Environmental science & technology* 54 (19), S. 12164–12172. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03742>.

E. Brandes, M. Braun, M.C. Rillig, E.F. Leifheit, Z. Steinmetz, P. Fiener (2020): (Mikro-)Plastik im Boden – Eintragspfade, Risiken und Handlungsoptionen. In: *Bodenschutz* 2020(3), 121-125. <https://doi.org/10.37307/j.1868-7741.2020.03.10>

R. Rehm, P. Fiener (2020): Der unsichtbare Plastikmüll: wie viel Mikroplastik steckt in unseren Böden?. In: *Geographische Rundschau* 2020 (7-8), 32-36.

2019

G. Dierkes, T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi, T. Ternes (2019): Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 411 (26), S. 6959–6968. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02066-9>

2.7.3.2 Weitere Publikationen

2021

Conversio GmbH (2021), *Bericht zum Teilprojekt AP 3.3. im Rahmen des Verbundprojekts MicBin – Analyse von Direkteinleitern*, Hg. v. BKV GmbH, März 2021

Conversio GmbH (2021), *Bericht zum Teilprojekt AP 3.5 im Rahmen des Verbundprojekts MicBin – Littering und Linienbelastung von Gewässern*, Hg. v. BKV GmbH, März 2021

Conversio GmbH (2021), *Bericht zum Teilprojekt AP 5.5 & 5.6 im Rahmen des Verbundprojekts MicBin – Modellierung & Modellierung*, Hg. v. BKV GmbH, März 2021

K. Altmann, U. Braun, D. Fischer, F. Fischer, N. Ivleva, H. Sturm (2021): *QST 1 Vergleichsversuch – Ergebnisse*.

2020

Conversio GmbH (2020): *Analyse von Wasserkraftwerken. Teilbericht zu MicBin AP 4.1*. Hg. v. BKV GmbH.

E. Brandes, S. Cieplik, P. Fiener, M. Henseler, F. Herrmann, J. Klasmeier, P. Kreins, S. Piel, G. Shiravani, F. Wendland, A. Wurpts (2020): *Modellbasierte Forschung zu Mikroplastik in der Umwelt*. Synthesepapier.

K. Altmann, C. Bannick, R. Becker, H. Bitter, M. Bochow, U. Braun, G. Dierkes, K. Enders, K. A. Eslahian, D. Fischer, C. Földi, M. Fuchs, G. Gerds, C. Hagendorf, C. Heller, N. P. Ivleva (2020): *Mikroplastik-Analytik – Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren*. Statuspapier.

2.7.3.3 Zeitungsberichte

2020

Rheinische Anzeigenblätter (2020) Deutsche Aktionstage Nachhaltigkeit 2020: TH Köln und :metablon - Hand in Hand gemeinsam gegen Mikroplastik und Plastikabfall. 13.10.2020.

2019

Augsburger Allgemeinen (2019): Wie viel Mikroplastik steckt in unseren Ackerböden? Und wie viel davon gelangt in Fließgewässer? Wissenschaft und Forschung in Augsburg. Forschungsbeilage der. Ausgabe 12. Winter 2019.

Augsburger Allgemeine (**2019**): Schüler sammeln 300 Kilogramm Müll. 01.08.2019. Online verfügbar unter <https://www.augsburger-allgemeine.de/augsburg-land/Aktion-Schueler-sammeln-300-Kilogramm-Muell-id55070401.html>, zuletzt geprüft am 02.09.2021.

Kreisbote Weilheim-Schongau (**2019**): Viel Müll am Fluss. 08.06.2019.

2018

Weilheimer Tagblatt (**2018**): Wie viel Plastik schwimmt in der Ammer? 20.06.2018 (139). Online verfügbar unter <https://www.merkur.de/lokales/weilheim/weilheim-ort29677/aufwendige-untersuchung-wie-viel-plastik-schwimmt-in-ammer-9966032.html>, zuletzt geprüft am 02.09.2021.

FONA (**2018**): Mikroplastik im Donaugebiet - Wie groß ist die Belastung? 01.03.2018 Online verfügbar unter <https://www.fona.de/de/mikroplastik-im-donaugebiet-wie-gross-ist-die-belastung>

2.7.3.4 Vorträge

2021

K. Altmann, H. Sturm, D. Fischer, F. Fischer, N. P. Ivleva, C. Witzig, N. Zumbülte, U. Braun (**2021**), Results of the plastic in the environment comparative test, JRC virtual Symposium „Challenges of microplastics analysis – Bridging state of the art and policy needs. Online, 09.09.21.

J. Klasmeier, K. Ellerbrake, P. Fiener, R. Rehm (**2021**): Modellierung des Eintrags und Transports in Fließgewässern im Einzugsgebiet der oberen Donau. Webinar – Modellierung von Mikroplastik in Flusssystemen. Online, 07.09.21.

K. Wörle, N. Zumbülte, C. Foeldi, C. S. Witzig (**2021**): Mikroplastik in Binnengewässern - Ergebnisse der Probenahmen 2018 und 2019. Stakeholder Informationsveranstaltung. Bayerisches Landesamt für Umwelt. Online, 28.06.2021.

R. Rehm, T. Zeyer, P. Fiener (**2021**): The transport of microplastic on agriculture soils via soil erosion, EGU General Assembly 2021. Online, 19–30.04.2021, EGU21-323, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-323>, 2020. (Gewinner des “Outstanding Student and PhD candidate Presentation” EGU OSPP Awards 2021)

N. Zumbülte (**2021**): Mikroplastik in Binnengewässern Untersuchung und Modellierung des Eintrags und Verbleibs in Donaugebiet als Grundlage für Maßnahmenplanungen. Abschlusskonferenz: „Plastik in der Umwelt - Quellen • Senken • Lösungsansätze“. PlastikNet. Online, 21.04.2021.

T. Zeyer, P. Fiener (**2021**): Microplastic detection in terrestrial systems using a classification on optical values and surface characteristics, EGU General Assembly 2021, online, 19.-30.04.2021, EGU21-3051, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-3051>, 2021.

2020

P. Fiener (2020): Soil erosion an important source of microplastic entering inland waters? Online Seminar Lancaster University, 27.11.2020.

P. Fiener (2020): Mikroplastik in (Acker-)Böden – Wissen über das Unbekannte! Impulsvortrag Stadtratsfraktion der Grünen der Stadt Augsburg, 25.11.2020.

S. Cieplik (2020), From Land to Sea - Model for the documentation of land-sourced plastic litter, Micro2020. Online, 23.-27.11.2020.

R. Pinheiro Machado Rehm, P. Fiener (2020): Soil erosion as pathway of microplastic transport from agricultural soils to inland waters, EGU General Assembly 2020. Online, 04.-08.05.2020, EGU2020-1954, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-1954>, 2020

T. Zeyer, P. Fiener (2020): Detection and quantification of microplastic in soils using a 3D Laser Scanning Confocal Microscope, EGU General Assembly 2020. Online, 04.-08.05.2020, EGU2020-3612, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-3612>, 2020.

P. Fiener (2020): Mikroplastik in Ackerböden – Quellen, Auswirkungen, Vermeidung. 19. Bayerischer Schulgeographentag. Augsburg, 05.03.2020.

Y. K. Müller, C. Witzig, N. Zumbülte (2020): Mikroplastik im Wasserkreislauf, Wasserhygienetage Bad Elster. Bad Elster, 05.-07.02.2020.

A. Rehorek (2020): „Green Chemistry: eine Story wie der Grüne Punkt? - Aktuelle Themen der Nachhaltigkeitsforschung: Wissenschaft oder populäre Mythen?“. Forschertage zur Nachhaltigkeit, TH Köln.

A. Rehorek (2020): Beiträge zu den Deutschen Tagen der Nachhaltigkeit 2020 an der TH Köln, https://www.th-koeln.de/hochschule/deutsche-aktionstage-nachhaltigkeit-2020_78812.php

2019

C. Steiner (2019): Mikroplastik: was ist es und was können wir tun? Science Slam. Köln, 19.12.2019, <https://www.youtube.com/watch?v=Zqzihe3MAs4>

C. Naab (2019): Atmosphärische Deposition von Mikroplastik. 40. Science Team Meeting. UFS Science Team. Oberpfaffenhofen, 13.11.2019.

C. Földi (2019): Microplastics – What else? International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea. Capri, 17.09.2019.

R. Pinheiro Machado Rehm, P. Fiener (2019): Soil erosion as pathway of microplastic transport from agricultural soils to inland waters, GfÖ 2019, 49th Annual Meeting of the Ecological Society of Germany, Austria and Switzerland. Online, 09.-13.09.2019.

N. Zumbülte, C.S. Witzig, M. Pittroff, Y. K. Müller (2019): Microplastics analysis of water samples – the devil is always in the details, 17th International Conference on Chemistry and the Environment. Thessaloniki, Greece, 16.-20.06.2019.

Y. K. Müller, C. Witzig, M. Pittroff, N. Zumbülte (2019): Mikroplastik in Gewässern, auch im Trinkwasser? 28. TZW-Kolloquium, Dresden, 14.05.2019.

N. Zumbülte (2019): *MicBin* - Mikroplastik in Binnengewässern. Statuskonferenz: „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“. PlastikNet. Berlin, 09.04.2019.

K. Wörle (2019): *MicBin* - Mikroplastik in Binnengewässern. Kunststoffe in der Umwelt und Littering. Unterrichtsbesuch. Mittelschule Gersthofen, 29.03.2019.

A. Rehorek (2019): Beiträge zu den Deutschen Tagen der Nachhaltigkeit

2018

Y. K. Müller, C. Witzig, M. Pittroff, N. Zumbülte (2018): Mikroplastik in Gewässern, auch im Trinkwasser? 23. TZW-Kolloquium, Karlsruhe, 05.12.2018.

K. P. Freier (2018): *MicBin* – Mikroplastik im Donaeinzugsgebiet. 9. Treffen des AK Mikroverunreinigungen. UmweltCluster Bayern. Augsburg, 18.10.2018.

N. Zumbülte (2018): Mikroplastik: Wie groß ist die Belastung der Gewässer und welche Bedeutung hat dies auf die Trinkwasserversorgung? 32. Wasserkolloquium. Lahr-Mietersheim, 20.09.2018.

G. Dierkes (2018): Nachweis von Mikroplastik mittels thermoanalytischer Verfahren–Wo stehen wir? Statuskolloquium Mikroplastik in der Umwelt. Bayerisches Landesamt für Umwelt. Augsburg, 06.07.2018.

N. Zumbülte, K. P. Freier (2018): Mikroplastik in Binnengewässern – das Projekt *MicBin*. Statuskolloquium „Mikroplastik in der Umwelt“. Bayerisches Landesamt für Umwelt. Augsburg, 06.07.2018.

G. Dierkes (2018): Detektion von Kunststoffen mittels Pyr-GC-MS. Arbeitsgespräch der Ressortforschungseinrichtungen zum Thema „Kunststoffe in der Umwelt – Analytik, Wirkungen, Monitoring. Berlin.

A. Rehorek (2018): Beiträge zu den Deutschen Tagen der Nachhaltigkeit

2017

C. Steiner (2017): „Müll- und Recyclingmythen unter der Lupe - Aktuelle Themen der Nachhaltigkeitsforschung: Wissenschaft oder populäre Mythen?“, Forschertage zur Nachhaltigkeit, Campus Südstadt der TH Köln, 01.06.2017.

C. Steiner, A. Rehorek (2017): Deutsche Aktionstage der Nachhaltigkeit im Rahmen des STEPs Forschungsinstituts 2017, Campus Deutz der TH Köln, 01.06.2017. https://www.th-koeln.de/forschung/aktion-des-forschungsinstituts-steps-im-rahmen-der-deutschen-aktionstage-fuer-nachhaltigkeit-dan-2017_44912.php

2.7.3.5 Interviews

2021

BMBF (30.04.2021), Interview mit Nicole Zumbülte: Mikroplastik in der Umwelt. Nachzulesen unter: <https://www.bmbf.de/bmbf/shareddocs/kurzmeldungen/de/mikroplastik-in-der-umwelt.html>.

Augsburger Allgemeine (25.03.2021): Forscher prüfen: Wie viel Mikroplastik steckt in unseren Böden? Interview mit Peter Fiener.

2020

P-Seminar Gymnasium Neutraubling (15.10.2020): Mikroplastik in der Donau. Ausstellungsplanung. Interview mit Katharina Wörle.

2019

G. Händle (31.07.2019): Mikroplastik - Verbreitung, Umweltfolgen, mögliche Entwicklungen und Handlungsansätze. Bachelorarbeit. Interview mit Katharina Wörle.

2018

B. Schultejan, dpa (30.08.2018). Interview mit Korbinian Freier und Katharina Wörle. u.a. verwendet in: Die junge Frau und der Fluss. In: *Frankenpost*, 03.09.2018.

2.7.3.6 Poster

2020

C. Naab, K. Wörle, K. P. Freier, K.-F. Wetzel (2020): Method development for microplastic analysis in atmospheric bulk-deposition and first evidence from a transect in Bavaria (GER). SETAC 2020 (virtuell), 03.-05.05.2020.

2019

Projektkonsortium (2019): Mikroplastik in Binnengewässern - Untersuchung und Modellierung des Eintrags und Verbleibs im Donaugebiet als Grundlage für Maßnahmenplanungen. Statuskonferenz „Plastik in der Umwelt“. PlastikNet. Berlin, 09.04.2019.

P. Fiener (2019): Mikroplastik in Ackerböden. Poster Dauerausstellung Botanischer Garten. Augsburg.

2018

A. Rehorek, C. Steiner (2018): *MicBin* – Mikroplastik in Binnengewässern. Poster im Promotionskolloquium des Promotionskollegs NRW, Fachabteilung „Ressourcen und Nachhaltigkeit“. Köln-Leverkusen, 22.10.2018.

G. Dierkes, T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, T. Ternes (2018): Schnelle Screeningmethode für den quantitativen Nachweis von Mikroplastik in Umweltproben. Wasser 2018. Papenburg, 07-09.05.2018.

K. P. Freier (2018): Das Projekt *MicBin* untersucht, wie viel Mikroplastik in bayerischen Flüssen vorkommt. Poster/Flyer. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt. Wielenbach, Juni 2018.

2.7.3.7 Abschlussarbeiten

2021

A. K. Reuwer (2021): Fragmentation Behavior of Plastic Litter in the Marine Environment. Dissertation, Universität Osnabrück, Osnabrück.

S. C. Kittelmann (2021): Ein georeferenzierter Modellansatz zur Abschätzung des erosiven Mikroplastikeintrags aus Klärschlamm im Einzugsgebiet der bayerischen Donau. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, Osnabrück.

2020

A. Schmidt (2020): Vertical translocation of polyethylene-based microplastics on arable soil in southern Germany under natural conditions. Master thesis. Universität Augsburg, Augsburg.

C. Naab (2020): Atmospheric transport and deposition of microplastics in Bavaria, Germany: preliminary method development and first evidence. Masterthesis. Universität Augsburg, Augsburg.

M. Bergmann (2020): Analyse des Sinkverhaltens von Mikroplastikpartikeln in Fließgewässern. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, Osnabrück.

O. K. Sigmund (2020): Microplastics in Watersamples - Advancement and Validation of a Method for the Removal of Inorganic Particles and Subsequent Analysis via Raman Microspectroscopy, Hochschule für Forstwirtschaft Rottenburg, Rottenburg.

2019

M. Wick (2019) Untersuchung des Aufwuchses auf Plastikpartikeln nach Exposition in Fließgewässern, Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, Osnabrück.

M. Zirek (2019): Etablierung einer kontaminationsfreien Erfassung von Mikroplastik in Deponiesickerwasser. Bachelor Thesis. Hochschule Bonn-Rhein-Sieg/ TH Köln, Rhein-Sieg.

P. Scharlach (2019): Mikroplastik in Fließgewässern - Kritische Betrachtung der Analysemethoden und vorliegender Daten. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, Osnabrück.

T. Zeyer (2019): Test and validation of a methodological approach to extract and quantify microplastic in soil and soil aggregates. Master thesis. Universität Augsburg, Augsburg.

2.7.3.8 Workshops und Podiumsdiskussionen

2021

P. Fiener (2021): Plastic and Microplastic in Soils – what do we know? Sustainable Water Management at the Saltwater-Freshwater Interface. Online Panel Discussion IGCS Summer School 2021. Chennai. Indien, 19.07.2021.

K. Wörle, C. Foeldi, N. Zumbülte, C. S. Witzig (2021): Ergebnisse Kläranlagen Probenahmen 2019. QST 1 Workshop: Siedlungswasserwirtschaft / Mikroplastik in Kläranlagen. PlastikNet. Online, 10.03.2021.

2020

M. Naseri, P. Fiener, M. Braun, C. Bogner, A. Carminati, J. Quinton, W. Durner, W. (Convener: 2020): Plastics in terrestrial ecosystems: detection, quantification and description of their effects on soils and plants. Session ITS2.9/SSS8.1/HS12. EGU General Assembly 2020. Online, 04.-08.05.2020.

Y. K. Müller, C. Witzig, N. Zumbülte (2020): Sampling and analytical techniques, GWRC Workshop “Microplastics in the water cycle: an international challenge”. Paris, France, 12.02.2020.

2019

C. Földi (2019): Quantifizierung von Mikroplastik in Sedimenten und Böden mittels beschleunigter Lösemittelextraktion und Pyr-GC/MS. - Workshop des Querschnittsthemas 1 „Analytik und Referenzmaterialien“. Berlin, 28.11.2019

P. Fiener (2019): Bodenerosion als Quelle der Mikroplastik Verlagerung in Oberflächengewässer. Workshop „Mikroplastik in Böden“. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Berlin, 28.11.19.

M. Pittroff, Y.K. Müller, C.S. Witzig, N. Zumbülte (2019): Microplastics in Drinking Water: Development and Automation of Raman Microspectroscopy, Measuring Microplastics Workshop. Costa Mesa, CA, USA, 04.04.2019.

2018

C. Witzig, M. Pittroff, Y. Müller, T. Wernicke, F. Storck, N. Zumbülte (**2018**): Blindwerte und Dotierungsversuche, 2. Workshop des Querschnittsthemas „Analytik und Referenzmaterialien“. Augsburg, 04.07.2018.

N. Zumbülte, M. Pittroff, T. Wernicke, Y. Müller (**2018**): Mikroplastik in Oberflächengewässern – Probenahme und Analytik, Workshop „Probenahme, Probenaufarbeitung und Analytik“. Karlsruhe, 21.-22.03.2018.

3 Zusammenfassung (BfG, BKV, LfU, THK, TZW, UniA, UOS)

Im Rahmen von *MicBin* wurde der Eintrag von Makro- und insbesondere Mikroplastik für einen Teil des deutschen Donaeinzugsgebiets ausführlich untersucht. Hierzu wurden zwei großangelegte Messkampagnen an ausgewählten Donau-Zuflüssen, Müllsammelaktionen sowie gezielte Labor- und Feldexperimente durchgeführt. Die resultierende Datengrundlage sowie ergänzende Literaturdaten ermöglichten eine modellgestützte Bilanzierung.

Die Messkampagnen zeichnen sich durch eine vereinheitlichte Vorgehensweise bei der Probenahme und Probenaufbereitung, sowie durch die Anwendung verschiedener, sich ergänzender Analysemethoden (Pyro-GC/MS, μ -FTIR, μ -Raman) für Mikroplastikpartikel (Partikeldurchmesser $\phi \leq 5 \text{ mm}$) aus. Dabei lag der Fokus auf Partikeln mit einem Durchmesser im Bereich zwischen $10 \text{ }\mu\text{m}$ und $500 \text{ }\mu\text{m}$. Quellen, Senken und Transportprozesse von Plastik wurden über Frachten in separaten Stoffflussmodellen für Mikro- und Makroplastik abgebildet. Die Relevanz von bisher kaum beachteten Eintragspfaden wie landwirtschaftlichen Flächen oder atmosphärischer Deposition wurde durch vereinheitlichte Probenahmen und ergänzende Feldexperimente geklärt. Der mögliche Eintrag durch Fragmentierung von größeren Plastikobjekten wurde in Laborexperimenten untersucht. Ergebnisse wurden in bestehende Modelle implementiert, die Modelle evaluiert und eine erste Plastikbilanz für das deutsche Donaeinzugsgebiet erstellt.

Wesentliche Ergebnisse

- Die Untersuchung von möglichen Blindwerteintragsquellen hat gezeigt, dass Einweghandschuhe eine Quelle für falsch-positiv Befunde (insbesondere Polyethylen) sein können. Dieses Problem betrifft sowohl mikrospektroskopische als auch thermoanalytische Verfahren.
- Probenahmen an kommunalen Kläranlagen und deren Vorflutern zeigen, dass diese eine Mikroplastik-Quelle darstellen. Im Abstrom der Kläranlagen wurden jedoch keine signifikant erhöhten Gehalte im Fließgewässer festgestellt (Verdünnungseffekt).
- Ungereinigte Deponiesickerwässer stellen eine potentielle Quelle für Mikroplastik dar. Die Untersuchung unterschiedlich alter Deponieabschnitte sowie verschiedener Stufen einer betrieblichen Deponiesickerwasseraufbereitungsanlage deuten für einzelne Polymersorten auf eine Reduzierung der Fracht hin. Eine zusätzliche Reduzierung durch die in Deutschland vorgeschriebene, nachgeschaltete kommunale Kläranlage ist hierbei noch nicht berücksichtigt. Für abschließende Aussagen sind weitere Untersuchungen erforderlich.
- Vergleichende Probenahmen zeigen, dass Mikroplastik im Fließgewässer einer hohen zeitlichen und räumlichen Dynamik unterliegt.
- Beprobungen der atmosphärischen Deposition in einem Transsekt von Nordbayern bis zur Zugspitze zeigt Mikroplastik an allen 4 Standorten. Eine Korrelation der Mikroplastikkonzentration mit meteorologischen Daten wie der Niederschlagsmenge oder Windgeschwindigkeit konnte im Beobachtungszeitraum von 5 Monaten nicht festgestellt werden.

- Eine Untersuchung nach OECD 301 B zeigt, dass die Abbaubarkeit von Reifenabrieb in Belebtschlamm unter 60 % (ThCO₂) liegt und Reifenabrieb demnach nicht biologisch abbaubar ist.
- Niederschlagssimulationen auf mikroplastikbelasteten Erosionsparzellen zeigen, dass Mikroplastik präferenziell erodiert und transportiert wird. Das ist für die Abschätzung des MP-Eintrages in Gewässer von großer Bedeutung. Vor allem kleineres Mikroplastik kleiner 100 µm haftet im Laufe der Zeit (Dauer des Experiments 1,5 Jahre) zunehmend an Bodenpartikeln an und/oder wird in Bodenaggregate eingelagert, was zur Abnahme des präferenziellen Austrages führt. Für die Abschätzung des erosionsbürtigen Austrages spielt neben Bodentextur und MP-Größe auch die Dauer seit Einbringen in den Boden eine große Rolle.
- Laborexperimente haben gezeigt, dass die Fragmentierung von größeren Plastikobjekten unter Umweltbedingungen bereits innerhalb weniger Monate zur Entstehung von größeren Mengen an Mikroplastik führen kann. Die Ergebnisse unterstützen die Vermutung, dass sekundäres Mikroplastik einen großen Anteil an der Mikroplastik-Belastung der aquatischen Umwelt hat.
- Das Modell GREAT-ER ist prinzipiell in der Lage, die verschiedenen Eintragspfade von Mikroplastik in Fließgewässer abzubilden. Allerdings sind solide Modellaussagen und deren Prüfung aufgrund der schlechten Datenlage zu den Eintragsmengen (Punkt- und Flächeneintrag) und fehlender (kontinuierlicher) Messung im Gewässer bisher nur bedingt möglich.
- Modellrechnungen für das bayerische Donaueinzugsgebiet zeigen je nach Szenario einen Austrag von ca. 80 bis 290 Tonnen Makroplastik pro Jahr an Staustufen und Wasserkraftanlagen.
- In dem Modell „Vom Land ins Meer – Modell zur Erfassung landbasierter Kunststoffabfälle“ wurde die Donauregion vertieft betrachtet. Es erfolgte eine Darstellung der Eintragsstrukturen der Donauregion im Hinblick auf Kunststoffeinträge in das Schwarze Meer.

Kernbotschaften

- Die Identifikation und Reduktion von Blindwerten ist essentiell für eine solide Mikroplastik-Analytik.
- Sekundäres Mikroplastik aus der Fragmentierung von Plastikmüll kann unter Umweltbedingungen relativ schnell entstehen und einen großen Anteil der Mikroplastik-Belastung ausmachen.
- Einbinden der Bevölkerung, insbesondere von Kindern und Jugendlichen in Müllsammelaktionen oder Laborexperimente sensibilisiert für Littering als Quelle für Makro- und Mikroplastik.
- Staustufen und Wasserkraftanlagen leisten einen bedeutenden Beitrag zur Abreicherung von Makroplastik in Binnengewässern.
- Das georeferenzierte Expositionsmodell GREAT-ER ist zu einem wertvollen Instrument für die einzugsbietsweite Vorhersage der Mikroplastik-Belastung in Fließgewässern weiterentwickelt worden. Es kann genutzt werden, um die Relevanz und den Einfluss von einzelnen Quellen und Senken besser zu verstehen.
- Mikroplastik wird präferenziell erodiert und transportiert. Die Einlagerung in Bodenaggregate führt zu einer Verringerung des Mikroplastik-Austrags aus den Böden in Gewässer.
- Thermoanalytische und mikrospektroskopische Verfahren sind komplementär und führen bei gemeinsamer Anwendung zu einer erhöhten Aussagekraft der Daten.

Anhang A

Tabelle 7: Zusammenfassung ausgewerteter Literatur zur Mikroplastik-Belastung von Klärschlamm

Quelle	Proben	Probenmenge	Größenklassen	Ergebnisse in Partikel, Fasern oder Summe pro kg TG			Methoden	Blindwerte
				Partikel	Fasern	Summe		
Corradini, 2019	mit Klärschlamm behandelte Böden, 31 Felder, je 7 Proben	500 g (geschätzt)	k. A.	k. A.	k. A.	460 - 3.800 (n=3)	SM	Ja, maximal eine Faser je BW
Crossman, 2020	mit Klärschlamm behandelte Böden, 3 Felder, je 14 Proben, 1 Kontrollfeld	Stechzylinder 5x8 cm, 19,3-30,8 g TG	k. A.	k. A.	k. A.	4,0 (Kontrolle) 18-541 (Proben)		Ja, nur Cellulosefasern
Edo, 2020	1 Klärschlammprobe (mehrere Replikate)	1 g	25 µm / 104 µm / 375 µm / 3000 µm	67.100	62 & der Summe	165.000 ± 37.000	SM	Qualitätskontrolle durchgeführt, aber keine näheren Angaben
Gies, 2018	12 Klärschlammproben, je 2 Replikate	250 ml	k. A.	5100±2800	9700±3700	14.900 ±6.300	SM, FTIR	schwarze und weiße Fasern berücksichtigt
Lares, 2018	Belebtschlamm (AS) und Faulschlamm (DS) aus 1 Kläranlage	150 ml-200 ml	250 µm / 500 µm / 1000 µm / 5000 µm	1300±1300 (AS) 9800±5700 (DS)	21700±4600 (AS) 161000±25000 (DS)	23.000 ± 4.200 (AS) 170.900 ± 28.700 (DS)	SM, FTIR, Raman	Ja, keine Angabe ob berücksichtigt
Li, 2018	79 Klärschlammproben aus 28 Kläranlagen)	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	1.600 – 56.400 22.700 ± 12.100 (n=79)	SM, SEM, FTIR	Ja, keine Angabe ob berücksichtigt
Magnusson, 2014	Klärschlamm	25 g	> 300 µm	3370±940 (n=4)	12100±1230 (n=4)	16.00 ± 1.960 (n=4)	FTIR	k. A.
Mahon, 2016	7 Klärschlammproben	30 g	250 µm / 400 µm 600 µm / 1000 µm 4000 µm	511-5228	2065-13675	2.576 - 18.903	SEM, FTIR	Luftblindwert: 1-2 Fasern, nicht berücksichtigt
Mintinig, 2016	6 Klärschlammproben zu verschiedenen Tageszeiten	500 g	500 µm	k. A.	k. A.	1.000 - 24.000	SM, FTIR	Ja, berücksichtigt
Okoffo, 2020	25 Klärschlammproben	1 g	Polymerspezifische Messung der Masse	PE: 2.200 ± 1.100 mg/kg TG; PP: 700 ± 300 mg/kg TG PVC: 900 ± 100 mg/kg TG; PS: 500 ± 200 mg/kg TG PMMA: 500 ± 200 mg/kg TG			Pyrolyse-GC/MS	Blindwerte kleiner Nachweisgrenze
Raju, 2020	Belebtschlammproben	60 L	1,5 µm / 38 µm / 125 µm	k. A.	k. A.	7.910 ± 4.440	FTIR	Ja, keine MP in BW
Talvitie, 2017	3 Klärschlammproben	k.A.	20 µm / 100 µm / 300 µm	k. A.	k. A.	186.700 ± 26.000 (n=3)	SM	k. A.
Van den Berg, 2020	4 Klärschlammproben	250 g	50 µm / 150 µm / 250 µm / 500 µm / 1000 µm	Unterteilung nach Dichte (LD / HD)		LD: 18.000 ± 15.940 HD: 32.070 ± 19.080	SM, FTIR	k. A.

KS=Klärschlamm, B=Boden, MP=gesamtes Mikroplastik, MF=Mikrofasern, MPP=Mikroplastikpartikel, SM=Stereomikroskop, FTIR=Fourier-Transform-Infrarotspektrometer, Raman=Raman-Spektroskopie, SEM=Rasterelektronenmikroskop, BW=Blindwert, kg TG= Kilogramm Trockengewicht, k. A.=keine Angabe, Pyrolyse-GC/MS=Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Literaturangaben zu Tabelle 7:

- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., & Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of the Total Environment*, 411-420. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.368
- Crossman, J., Hurley, R. R., Futter, M., & Nizzetto, L. (2020). Transfer and transport of microplastics from biosolids to agricultural soils and the wider environment. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138334
- Edo, C., González-Pleiter, M., Leganés, F., Fernández-Piñas, F., & Rosal, R. (2020). Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge. *Environmental Pollution*, 259, 113837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>
- Gies, E. A., LeNoble, J. L., Noel, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E., & Ross, P. S. (2018). Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Marine Pollution Bulletin*, 553-561. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.06.006
- Lares, M., Ncibi, M. C., Sillanpää, M., & Sillanpää, M. (2018). Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*, 236-246. doi:10.1016/j.watres.2018.01.049
- Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G., & Zeng, E. Y. (2018). Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research*. doi:10.1016/j.watres.2018.05.034
- Magnusson, K., & Noren, F. (2014). Screening of microplastic particles in and down. *IVL Swedish Environmental Research Institute*.
- Mahon, A. M., O'Connell, B., Healy, M. G., O'Connor, I., Officer, R., Nash, R., & Morrison, L. (2016). Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. *Environmental Science & Technology*. doi:10.1021/acs.est.6b04048
- Mintenig, S. M., Int-Veen, I., Löder, M., Primpke, S., & Gerds, S. (2016). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*. doi:10.1016/j.watres.2016.11.015
- Okoffo, E. D., Ribeiro, F., O'Brien, J. W., O'Brien, S., Tschärke, B. J., Gallen, M., . . . Thomas, K. V. (2020). Identification and quantification of selected plastics in biosolids by pressurized liquid extraction combined with double-shot pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136924
- Raju, S., Carbery, M., Kuttykattil, A., Senthirajah, K., Lundmark, A., Rogers, Z., . . . Palanisami, T. (2020). Improved methodology to determine the fate and transport of microplastics in a secondary wastewater treatment plant. *Water Research*. doi:10.1016/j.watres.2020.115549
- Talvitie, J., Mikola, A., Setälä, O., Heinonen, M., & Koistinen, A. (2017). How well is microlitter purified from wastewater? e A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Research*, 164-172. doi:10.1016/j.watres.2016.11.046

van den Berg, P., Huerta-Lwanga, E., Corradini, F., & Geissen, V. (2020). Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils. *Environmental Pollution*. doi:10.1016/j.envpol.2020.114198

Tabelle 8: Charakterisierung der in den Kleinlysometern eingesetzten Böden

	Bodenart	pH	Kohlenstoff- gehalt [%]	Skelett 2mm [%]	> Sand 2,000 - 0,063 mm [%]	Schluff 0,063 - 0,002 mm [%]	Ton <0,002 mm [%]
Kleinlysimeter 1							
0-5 cm	<i>schluffiger Lehm- mittel toniger Schluff</i>	7.3	1.34	1.38	16	59	25
5-15 cm	<i>schluffiger Lehm</i>	7.3	1.34	1.28	16	60	25
15-30 cm	<i>schluffiger Lehm</i>	7.3	1.15	0.98	13	61	27
30-45 cm	<i>schluffiger Lehm- mittel toniger Schluff</i>	7.1	0.42	0.08	10	57	32
45-60 cm	<i>schluffiger Lehm - stark toniger Schluff - mittel schluf- figer Ton</i>	6.7	0.24	0.33	13	55	32
Kleinlysimeter 2							
0-5 cm	<i>schluffiger Lehm- schwach san- diger Lehm</i>	6.9	1.47	1.65	16	61	23
5-15 cm	<i>schluffiger Lehm</i>	7	1.56	2.33	15	61	23
15-30 cm	<i>schluffiger Lehm</i>	6.9	1.3	1.71	16	62	22
30-45 cm	<i>schluffiger Lehm- mittel toniger Schluff</i>	6.8	0.95	3.25	15	64	21
45-60 cm	<i>schluffiger Lehm - stark toniger Schluff</i>	6.7	0.56	0.79	11	65	25

	Bodenart	pH	Kohlenstoff- gehalt [%]	Skelett > 2mm [%]	Sand 2,000 - 0,063 mm [%]	Schluff 0,063 - 0,002 mm [%]	Ton <0,002 mm [%]
Kleinlysimeter 3							
0-5 cm	<i>schwach toniger Sand - schwach lehmiger Sand</i>	7.0	0.97	4.73	72	18	11
5-15 cm	<i>schwach toniger Sand - schwach lehmiger Sand</i>	7.0	0.90	5.17	72	17	10
15-30 cm	<i>schwach toniger Sand</i>	7.1	0.57	7.14	70	18	11
30-45 cm	<i>mittelsandiger Feinsand (schwach toniger Sand)</i>	7.6	0.89	3.11	73	18	8.8
45-60 cm	<i>mittelsandiger Feinsand (reiner Sand)</i>	7.7	0.49	0.79	84	10	5.1
Kleinlysimeter 3							
0-5 cm	<i>schwach toniger Sand - schwach lehmiger Sand</i>	6.8	1.05	3.64	72	17	10
5-15 cm	<i>schwach toniger Sand - schwach lehmiger Sand</i>	6.9	1.02	5.86	72	18	11
15-30 cm	<i>schwach toniger Sand - schwach lehmiger Sand</i>	6.9	0.76	9.54	72	18	10
30-45 cm	<i>schwach toniger Sand</i>	7.4	0.77	10.00	68	20	11
45-60 cm	<i>mittelsandiger Feinsand</i>	7.7	1.83	11.24	78	16	5.8

Tabelle 9: Porenvolumina (%) für einzelne Schichten bestimmt aus jeweils 5-6 Stechzylinderproben (100 cm³) pro Bodentiefe (oben) und entsprechende Gesamtporenvolumina in Kleinlysometern (cm³ bzw. L) (unten)

Angaben in %	Gesamtporenvolumen		Feinporen (< 0.2µm)		Mittelporen (0.2-10 µm)		Enge Grobporen (10-50 µm)		Weite Grobporen (> 50µm)	
	KLy 1 / 2	KLy 3 / 4	KLy 1 / 2	KLy 3 / 4	KLy 1 / 2	KLy 3 / 4	KLy 1 / 2	KLy 3 / 4	KLy 1 / 2	KLy 3 / 4
Tiefe										
0-15 cm	44	41	25	10	10	13	3	7	7	12
15-30 cm	44	41	25	9	10	9	3	7	7	17
30-45 cm	41	40	29	8	7	7	1	9	4	16
45-60 cm	42	45	27	6	8	6	2	10	5	23

Angaben in cm³

Tiefe

0-15 cm	4635	4296	2630	1039	1009	1330	289	699	707	1228
15-30 cm	4658	4387	2601	926	1060	964	285	706	713	1791
30-45 cm	4370	4255	3050	873	791	706	126	945	404	1732
45-60 cm	4457	4780	2878	592	890	671	160	1058	528	2458
Summe	18120	17719	11159	3431	3750	3670	860	3408	2351	7209
Summe / Liter	18.1	17.7	11.2	3.4	3.8	3.7	0.9	3.4	2.4	7.2

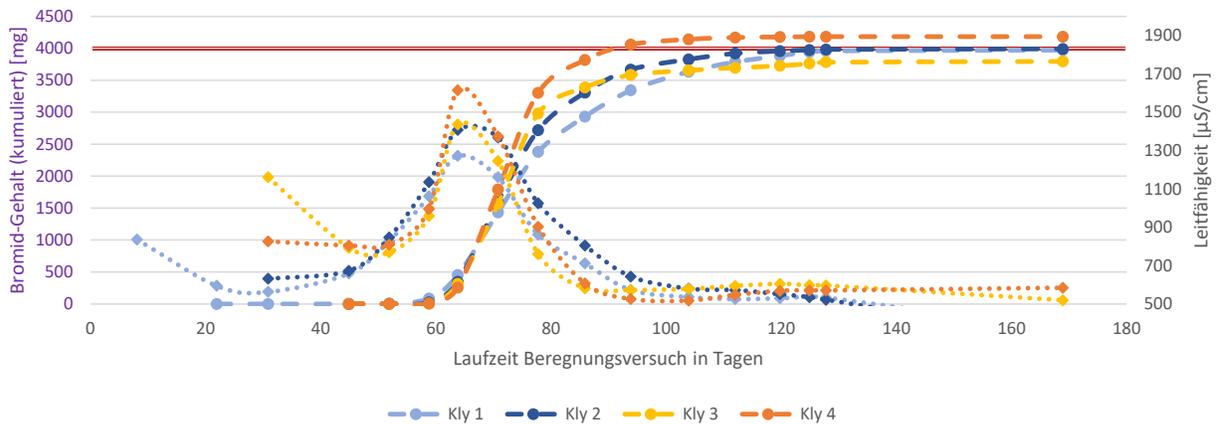


Abbildung 95: Bromid-Gehalt (- -) und Leitfähigkeit (•••) in Sickerwasserproben aller vier Kleinlysimeter und applizierter Bromid-Gehalt (rote Linie) (LfU)

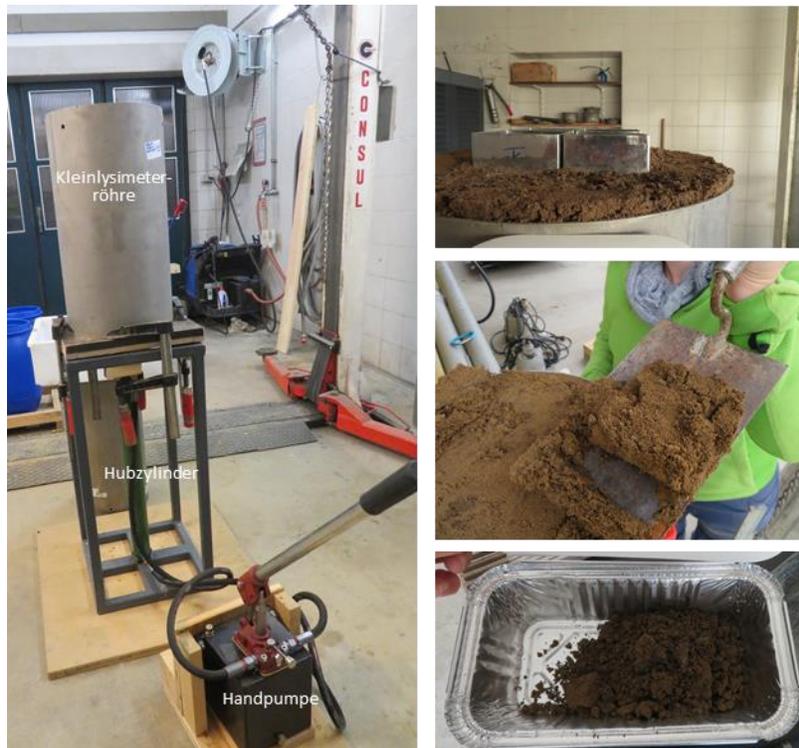


Abbildung 96: Aufbau für Zerlegung von Kleinlysimer-Säulen (links), Aliquotierung von angehobenem Bodenschnitt mit quadratischen Ausstechern (rechts oben), Abnehmen von Bodenschnitt (rechts mitte), Aufbewahrung in Alu-Schalen (rechts unten) (LfU)

Anhang B

Tabelle 10: Zusammenfassung ausgewerteter Literatur zur Mikroplastik-Belastung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen

Quelle	Proben	Probenmenge	Größenklassen	Ergebnisse in Anzahl pro m ³ , Reinigungseffizienz (RE)			Angeschlossene Einwohner (EZ)	Methoden	Blindwerte
				Partikel pro m ³	Fasern pro m ³	Summe pro m ³			
Alvim, 2020	1 x Zulauf	5 L	150 µm / 500 µm / 1000 µm / 2000 µm / 5000 µm	400	10700	11.100	k. A.	FTIR	Luftblindwert: 8 Fasern k.A., ob berücksichtigt
Ben-David, 2021	1 x Zulauf (3 Replikate) 3 x Ablauf (22 Replikate)	3 L (Z) 24 – 100 L (A)	> 20 µm	Z: 17000 ± 7490 A: 190 ± 5 RE: 99 %	Z: 47780 ± 18520 A: 1780 ± 200 RE: 96 %	k. A.	210.000 EZ	Raman, SEM	Ja, keine Angabe ob berücksichtigt
Carr, 2016	7 x Ablauf (2 Replikate)	423 m ³	45 µm / 180 µm	373	k. A.	k. A.	k. A.	SM	k.A.
Conley, 2019	18 x Zu- und Ablauf (je 2 Replikate)	3 – 6 L (Z) 30 L (A)	60 µm / 178 mm / 418 µm	k. A.	57% - 81% der Summe	Z: 86.000 – 243.000 A: 2.600 – 27.800	EZ angegeben	SM, FTIR	Ja, bei Proben berücksichtigt
Franco, 2020	5 x Zu- und Ablauf	5 - 10 L (Z) 20 – 25 L (A)	100 µm / 355 mm / 1000 µm / 5000 µm	k. A.	k. A.	Z: 167.000 – 264.000 A: 131.000 – 39.000 RE: 94 % - 97 %	EZ angegeben	SM, FTIR	Ja, aber keine Angabe ob berücksichtigt
Gies, 2018	3 x Zu- und Ablauf (5 bzw. 6 Replikate) aus einer Anlage	1 L (Z) 30 L (A)	< 500 µm > 500 µm	k. A.	Z: 21500 ± 7500 A: 300 ± 200 RE: 99 %	Z: 31.100 ± 6.700 A: 500 ± 200 RE: 98 %	1.300.000 (EZ)	SM, FTIR	Luftblindwert: 36 Fasern, wurde berücksichtigt
Horton, 2020	8 x Zu- und Ablauf (je 2 Replikate)	4,8 L (Z) 360 L (A)	> 10 µm	k. A.	k. A.	Z: 955.000 – 7.214.000 A: 2.000 - 54.000 RE: 99,8 &	EZ angegeben	FTIR	Ja Korrektur von LOD und LOQ t
Jiang, 2020	3 x Zu- und Ablauf aus 1 Kläranlage	20 L (Z) 20 L (A)	20 µm / 100 µm / 500 µm / 1000 µm / 3000 µm / 5000 µm	k. A.	k. A.	Z: 126.000 ± 14.000 A: 30.600 ± 7.800 RE: 76 %	3.100.000 (EZ)	SM, Raman	Blindwert: 5-14 Partikel, wurde berücksichtigt
Kelly, 2020	3 x Zu- und Ablauf (je 4 Replikate)	15 L (Z) k. A. (A)	k. A.	k. A.	k. A.	Z: 1.987 ± 68 A: 1.295 ± 214	k. A.	SM, Pyro-GC/MS	Blindwert: 4,7 Fasern, wurde berücksichtigt
Long, 2020	7 x Zu- und Ablauf	4 L (Z) 348 L (A)	43 µm / 63 µm / 125 µm / 355 µm / 5000 µm	k. A.	k. A.	Z: 1.570 - 13.690 A: 200 - 1.730 R: 79,3 % - 97,8 %	k. A.	SM, Raman	Blindwert: 2 Partikel, nicht berücksichtigt

Magni, 2018	3 x Zulauf (3 Replikate)	30 L (Z)	10 µm / 100 µm / 500 µm / 1000 µm / 5000 µm	k. A.	k. A.	Z: 2.500 ± 300	1.200.000 (EZ)	FTIR	Faserblindwerte, k. A. ob berücksichtigt
Michielsens, 2016	3 x Zulauf (4 Replikate) 1 x Ablauf	1 – 2 L (Z) 34 – 38 L (A)	20 µm / 106 µm / 300 µm / 8500 µm / 4750 µm	k. A.	Z: 62 % der Summe A: 61 % der Summe	Z: 133.000 ± 35.600 A: 5.900	k. A.	SM	Blindwert: 1 Faser, nicht berücksichtigt
Mintening, 2016	12 x Ablauf	390 L – 1000 L (A)	500 µm / 7200 µm	10 – 9.050	90 – 1.000	100 - 10.050	EZ angegeben	SM, FTIR	BW: 21 Partikel, 130 Fasern, wurden berücksichtigt
Naji, 2020	2 x Ablauf (3 Replikate)	35 L (A)	k. A.	k. A.	k. A.	A:70.660 ± 14.120	k. A.	SM	Keine Kontamination im BW
Ren, 2020	3 x Zu- und Ablauf (je 3 Replikate)	20 L (Z) 20 L (A)	80 µm / 550 µm / 1700 µm/5000 µm	Z: 6850 A: 300 RE: 96 %	Z: 9150 A: 1550 RE: 83 %	Z: 16.000 A: 1.850 RE: 88 %	120.000 (EZ)	SM, Raman	BW berücksichtigt
Talvitie, 2015	5 x Zu- und Ablauf (je 3 Replikate)	300 mL (Z) 285 L (A)	20 µm / 100 µm / 200 µm	Z: 250.000 A: 5.500 RE: 98 %	Z: 180.000 A: 1.700 ± 1.000 RE: 99 %	Z: 430.000 A: 7.200 ± 4.900 RE: 98 %	800.000 (EZ)	SM	Keine Kontamination im BW
Tang, 2020	2 x Zu- und Ablauf (je 3 Replikate)	10 L (Z) 10 L (A)	20 µm / 300 µm / 1000µm / 5000 µm	k. A.	k. A.	Z1: 23.300 ± 2.000 A1: 7.900 ± 1.100 RE: 66 %	k. A.	SM, Raman	k. A.
						Z2: 80.500 ± 6.300 A2: 30.300 ± 3.000 RE: 63 %			
Wang, 2020	14 x Zu- und Ablauf	2 L (Z) 2 L (A)	100 µm / 200µm / 500 µm	k. A.	k. A.	Z: 18.000 – 890.000 A: 6.000 – 26.000	k. A.	SM, Raman	Keine Kontamination im BW

KS=Klärschlamm, B=Boden, MP=gesamtes Mikroplastik, MF=Mikrofasern, MPP=Mikroplastikpartikel, SM=Stereomikroskop, FTIR=Fourier-Transform-Infrarotspektrometer, Raman=Raman-Spektroskopie, SEM=Rasterelektronenmikroskop, BW=Blindwert, kg TG= Kilogramm Trockengewicht, k. A.=keine Angabe, Pyrolyse-GC/MS=Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Literaturangaben zu Tabelle 10:

- Alvim, C. B., Bes-Pia, M. A., & Mendoza-Roca, J. A. (2020). Separation and identification of microplastics from primary and secondary effluents and activated sludge from wastewater treatment plants. *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2020.126293
- Ben-David, E. A., Habibi, M., Haddad, E., Hasanin, M., Angel, D. L., Booth, A. M., & Sabbah, I. (2021). Microplastic distributions in a domestic wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and influence of sampling technique. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141880
- Carr, S. A., Liu, J., & Tesoro, A. G. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, 174-182. doi:10.1016/j.watres.2016.01.002
- Conley, K., Clum, A., Deepe, J., Lane, H., & Beckingham, B. (2019). Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: Removal efficiencies and loading per capita over one year. *Water Research X*. doi:10.1016/j.wroa.2019.100030
- Franco, A. A., Arellano, J. M., Albendin, G., Rodriguez-Barroso, R., Zahedi, S., Quiroga, M., & Coello, M. D. (2020). Mapping microplastics in Cadiz (Spain): Occurrence of microplastics in municipal and industrial wastewaters. *Journal of Water Process Engineering*. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101596
- Gies, E. A., LeNoble, J. L., Noel, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E., & Ross, P. S. (2018). Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Marine Pollution Bulletin*, 553-561. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.06.006
- Horton, A. A., Cross, R. K., Read, D. S., Jürgens, M. D., Ball, H. L., Svendsen, C., . . . Johnson, A. C. (2021). Semi-automated analysis of microplastics in complex wastewater samples. doi:10.1016/j.envpol.2020.115841
- Jiang, J., Wang, X., Ren, H., Cao, G., Xie, G., Xing, D., & Liu, B. (2020). Investigation and fate of microplastics in wastewater and sludge filter cake from a wastewater treatment plant in China. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141378
- Kelly, J. J., London, M. G., McCormick, A. R., Rojas, M., Scott, J. W., & Hoellein, T. J. (2020). Wastewater treatment alters microbial colonization of microplastics. *Plos One Research Article*. doi:10.1371/journal.pone.0244443
- Long, Z., Pan, Z., Wang, W., Ren, J., Yu, X., Lin, L., . . . Jin, X. (2019). Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China. *Water Research*. doi:10.1016/j.watres.2019.02.028
- Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C. G., Della Torre, C., Parenti, C. C., . . . Regoli, F. (2018). The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.269

- Michielssen, M. R., Michielssen, E. R., Ni, J., & Duhaime, M. B. (2016). Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environmental Science Water Research & Technology*, 1064-1073. doi:10.1039/c6ew00207b
- Mintenig, S. M., Int-Veen, I., Löder, M., Primpke, S., & Gerdts, S. (2016). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*. doi:10.1016/j.watres.2016.11.015
- Naji, A., Azadkhah, S., Farahani, H., Uddin, S., & Khan, F. R. (2020). Microplastics in wastewater outlets of Bandar Abbas city (Iran): A potential point source of microplastics into the Persian Gulf. *Chemosphere*. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128039
- Ren, P., Dou, M., Wang, C., Li, G., & Ruipeng, J. (2020). Abundance and removal characteristics of microplastics at a wastewater treatment plant in Zhengzhou. *Environmental Science and Pollution Research*. doi:10.1007/s11356-020-09611-5
- Talvitie, J., Heionen, M., Pääkkönen, J.-P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., & Vahala, R. (2015). Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science & Technology*. doi:10.2166/wst.2015.360
- Tang, N., Liu, X., & Xing, W. (2020). Microplastics in wastewater treatment plants of Wuhan, Central China: Abundance, removal, and potential source in household wastewater. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141026
- Wang, F., Wang, B., Duan, L., Zhang, Y., Zhou, Y., Sui, Q., . . . Yu, G. (2020). Occurrence and distribution of microplastics 1 in domestic, industrial, agricultural and aquacultural wastewater sources: A case study in Changzhou, China. *Water Research*. doi:10.1016/j.watres.2020.115956

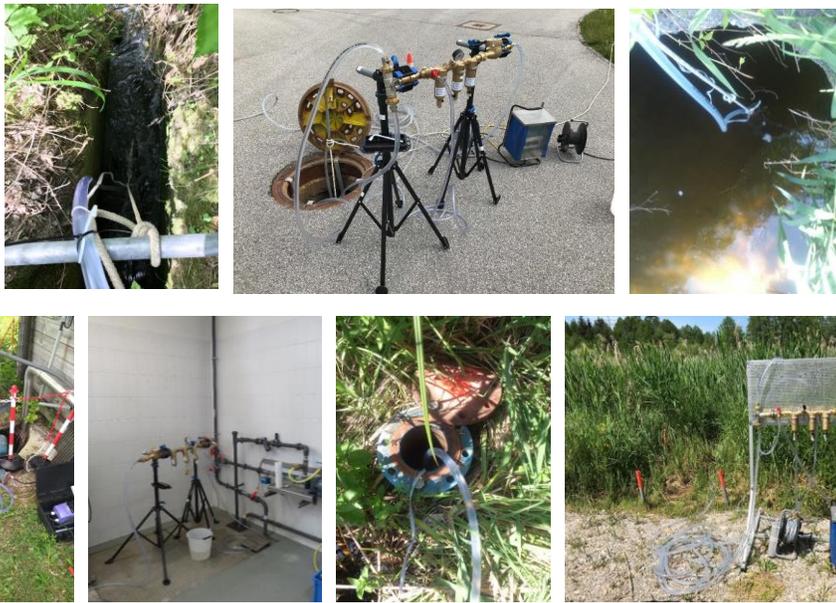


Abbildung 97: Probenahmestellen in und an Kläranlagen (LfU)

Anhang C

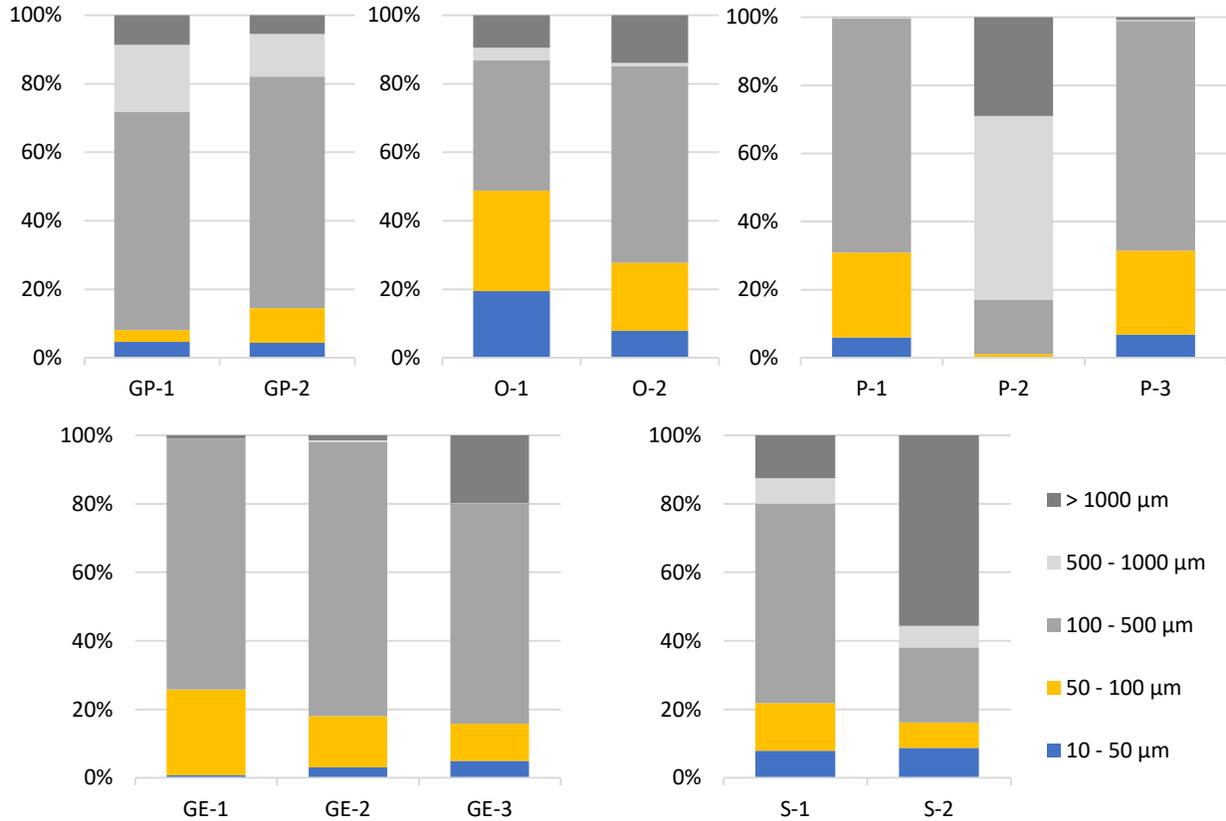


Abbildung 98: Korngrößenverteilung der Auensedimente in Garmisch-Partenkirchen (links oben), Oberammergau (mitte oben), Peißenberg (rechts oben), Geiselbullach (unten links), Starnberg (unten rechts) (BfG, LfU)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Aufbau des Polymers Polypropylen	2
Abbildung 2:	Stoffflüsse und Prozesse im Einzugsgebiet	8
Abbildung 3:	Pyr-GC/MS von Agilent	14
Abbildung 4:	Ionenchromatogramme	15
Abbildung 5:	μ -Raman	17
Abbildung 6:	Datenbankabgleich	17
Abbildung 7:	FTIR-Spektrometer	18
Abbildung 8:	Partikel und Fasern	21
Abbildung 9:	Schwarze-Filter mit MP und organischer Substanz.....	22
Abbildung 10:	Fraktionierende Filtrationskaskade.....	29
Abbildung 11:	Aufbau einer Filterkerze	30
Abbildung 12:	Mikroplastikpartikel-Probenahme	30
Abbildung 13:	Schema der Laborextraktion aus Bodenproben	36
Abbildung 14:	Standorte der Niederschlagssammlung in Bayern	38
Abbildung 15:	e-Bulk-Sammler Bergerhoff-Sammlern	39
Abbildung 16:	Sortieren der Müllfunde vor Ort	42
Abbildung 17:	Eindrücke von der Müllsammelaktion Weilheim	42
Abbildung 18:	Eindrücke von der Müllsammelaktion Gersthofen	43
Abbildung 19:	Fundstück mit blauen Beschriftungsresten.....	44
Abbildung 20:	Prozentuale Verteilung der Masse und Anzahl der Müllfunde auf Kiesbänken.....	45
Abbildung 21:	Impressionen von drei Müllsammlungen	46
Abbildung 22:	Polymerzusammensetzung ausgewählter Fundstücke von drei Müllsammlungen	47
Abbildung 23:	Berechneter Makrokunststoffeintrag und –austrag im deutschen Donaeinzugsgebiet.....	49
Abbildung 24:	Einzugsgebiet der Donau in Bayern	51
Abbildung 25:	Szenarien zum Austrag von Makroplastik an Wasserkraftanlagen	53
Abbildung 26:	Rechenweg zur Austragsmenge und Verbleibmenge von Makroplastik	53
Abbildung 27:	Betrachtung der Austragsmenge und der im Gewässer verbleibenden Menge nach Szenario B	54
Abbildung 28:	Polymerverteilung in den untersuchten Klärschlämmen.....	57
Abbildung 29:	Aufbau im Feld zur lateralen und vertikalen Mikroplastik Verlagerung	59
Abbildung 30:	Aufbau Regensimulation	60
Abbildung 31:	Ergebnisse der Regensimulationen 1.....	62
Abbildung 32:	Ergebnisse der Regensimulationen 2.....	64
Abbildung 33:	Ergebnisse der Regensimulationen 3.....	65
Abbildung 34:	Schematische Darstellung eines Kleinlysimeterversuchs.....	67
Abbildung 35:	Entnahme eines Kleinlysimeters und Aufbau im Labor	68
Abbildung 36:	Kleinlysimeter mit erkennbaren Wurzel- und Wurmgingen	68
Abbildung 37:	Beregnung der Kleinlysimeter	70
Abbildung 38:	Kumulierte Partikelzahlen und Bromid-Gehalte in Sickerwasserproben der Kleinlysimeter	71
Abbildung 39:	Prozentuale Größenverteilung der im Sickerwasser gefundenen Partikel	73
Abbildung 40:	Grobporen in Kleinlysimeter 1 und große Steine in Kleinlysimeter 3	74
Abbildung 41:	Regenwurm in Bodenschnitt	74
Abbildung 42:	Partikel auf Bodenschnitten in 4 cm Tiefe	75

Abbildung 43:	Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchung in Kläranlagen-Abläufen 2018 mittels pyr-GC/MS.....	77
Abbildung 44:	Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchung in Kläranlagen-Abläufen 2019	78
Abbildung 45:	Polymerzusammensetzung von Kläranlagenabläufen	80
Abbildung 46:	Einordnung verschiedener Probenahmestellen entlang des Fließwegs des Deponiesickerwassers	81
Abbildung 47:	Deponieabschnitte der Deponie Leppe in Lindlar	82
Abbildung 48:	Blindwertbestimmung in der Forschungshalle des metabolon Instituts	82
Abbildung 49:	Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchung in Deponiesickerwasser (2019) mittels pyr-GC/MS	84
Abbildung 50:	Ergebnisse der Mikroplastik-Untersuchung in Deponiesickerwasser (2020).....	86
Abbildung 51:	Polymerzusammensetzung der Sickerwasseraufbereitung (2020).....	87
Abbildung 52:	Mögliche Abwasserteilströme und ihre Behandlungs-/Weiterleitungsmöglichkeiten	90
Abbildung 53:	Schematische Darstellung der Reinigungsstufen einer Industriekläranlage.....	91
Abbildung 54:	FTIR Aufnahmen von einer unbestrahlten und einer bestrahlten PE Tütenprobe	96
Abbildung 55:	Abriebspuren bei einem PS Becher und einem HDPE Flaschendeckel. (UOS)	98
Abbildung 56:	Fragmentierungsspuren der Plastikobjekte	98
Abbildung 57:	Verschiedene Fragmentierungsmuster der PE-Tütenproben	99
Abbildung 58:	Vergleich zwischen bestrahlten und unbestrahlten Proben	100
Abbildung 59:	LKW-Reifenabrieb und Aufbau eines CO2-Entwicklungstests	102
Abbildung 60:	Abbauraten für die Testsubstanz LKW-Reifenabrieb und Referenzsubstanz Cellulose.....	103
Abbildung 61:	Probenahmeapparatur und parallele Beprobung eines Querprofils mit drei Apparaturen	104
Abbildung 62:	Stechzylinder und Probenstelle für Auensediment an der Loisach	104
Abbildung 63:	Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Garmisch-Partenkirchen.....	107
Abbildung 64:	Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Loisach (2018) mittels pyr-GC/MS.....	108
Abbildung 65:	Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Oberammergau	110
Abbildung 66:	Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Ammer bei Oberammergau (2018) mittels pyr-GC/MS.	111
Abbildung 67:	Makroplastik im Treibgut der Ammer nahe der Kläranlageneinleitung Oberammergau	112
Abbildung 68:	Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Peißenberg	113
Abbildung 69:	Probenahmeschema an der Lokation Peißenberg	114
Abbildung 70:	Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Ammer bei Peißenberg (2019)	116
Abbildung 71:	Polymerzusammensetzung in Proben der Lokation Peißenberg.....	117
Abbildung 72:	Mikroplastikverteilung der Auensedimente in Peißenberg.....	118
Abbildung 73:	Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Weilheim	120
Abbildung 74:	Verteilung der Probenstandorte an der Lokation Weilheim	121
Abbildung 75:	Korngrößenverteilung der Auensedimente in Weilheim	121
Abbildung 76:	Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Ammer bei Weilheim (2018) mittels pyr-GC/MS.	122
Abbildung 77:	Mikroplastikverteilung der Auensedimente in Weilheim.	123
Abbildung 78:	Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Geiselbullach	125
Abbildung 79:	Polymerzusammensetzung in Proben der Lokation Geiselbullach	126
Abbildung 80:	Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Amper bei Geiselbullach (2019)	127
Abbildung 81:	Mikroplastikverteilung der Auensedimente in Geiselbullach.	128
Abbildung 82:	Räumliche Einordnung der Probenahmestellen der Lokation Starnberg.....	130
Abbildung 83:	Ergebnisse der MP-Untersuchung an der Würm bei Starnberg (2018) mittels pyr-GC/MS.....	131
Abbildung 84:	Darstellung des Aufbaus und der räumlichen Diskretisierung des Modells GREAT-ER	135

Abbildung 85:	Kumulierte Klärschlammasbringung auf landwirtschaftlichen Flächen	136
Abbildung 86:	Simulierter jährlicher MP-Partikeleintrag durch Erosion im Gebiet der bayerischen Donau.....	139
Abbildung 87:	Simulierte MPP-Konzentrationen aus Kläranlageneinleitungen im Einzugsgebiet	143
Abbildung 88:	Simulierte MP-Konzentrationsprofile ab Einleitung Kläranlage Peißenberg in die Ammer	144
Abbildung 89:	Simulierte MP-Konzentrationen für verschiedene Eintrags-Szenarien	145
Abbildung 90:	Räumliche Verteilung der Dominanz punktueller und flächenhafter MP-Eintragspfade.....	146
Abbildung 91:	Auswirkung der Sedimentation auf die simulierte Konzentration von MP-Partikeln	147
Abbildung 92:	Berechneter Gesamteintrag landbasierter Kunststoffabfälle Deutschlands ins Schwarze Meer.....	154
Abbildung 93:	Probenahme-Apparatur mit Filtrationskaskaden; Multisensoranlage und Partikelzählgerät.....	156
Abbildung 94:	Detektion von Mikroplastik mit einem Laserscanning Mikroskop	157
Abbildung 95:	Bromid-Gehalt und Leitfähigkeit in Sickerwasserproben der Kleinlysimeter	176
Abbildung 96:	Impressionen zu den Kleinlysimetern	177
Abbildung 97:	Probenahmestellen in und an Kläranlagen	184
Abbildung 98:	Korngrößenverteilung der Auensedimente an den verschiedenen Standorten	185

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Verwendete Mikroplastik-Konzentrationen zur Qualitätskontrolle der MP-Extraktionsmethode	27
Tabelle 2:	Massenbilanz für Mikroplastik in einer Kläranlage	56
Tabelle 3:	Mittlere Bodenfeuchte gemessen in Volumenprozent an zehn Punkte je Parzelle	61
Tabelle 4:	Mittlerer lateraler Mikroplastikverlust bei der Regensimulation	63
Tabelle 5:	Im Projekt beprobte kommunale Kläranlagen	76
Tabelle 6:	Einordnung von Betrieben der Kunststoffkreislaufwirtschaft in Direkt- oder Indirekteinleiter	89
Tabelle 7:	Zusammenfassung ausgewerteter Literatur zur MP-Belastung von Klärschlamm	169
Tabelle 8:	Charakterisierung der in den Kleinlysometern eingesetzten Böden	174
Tabelle 9:	Porenvolumina für einzelne Schichten in Kleinlysometern	176
Tabelle 10:	Daten aus der Literatur für die Modellierung des Eintrags von MP aus Kläranlagen	178