

TEXTE

104/2026

Abschlussbericht Teil 2

Quantitative Erfassung, Bilanzierung und Bewertung von Mikrokunststoffen in den internationalen Flussgebieten Rhein und Donau

von:

Paul Eisentraut, Yosri Wiesner, Korinna Altmann
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 104/2026

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und
Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3719 22 301 0

Abschlussbericht

Quantitative Erfassung, Bilanzierung und Bewertung von Mikrokunststoffen in den internationalen Flussgebieten Rhein und Donau

von

Paul Eisentraut, Yosri Wiesner, Korinna Altmann
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Abschlussdatum:

Dezember 2023

Redaktion:

Fachgebiet III 2.6 Abwassertechnikforschung, Abwasserentsorgung
Dr. Claus Gerhard Bannick, Dr. Mathias Ricking

DOI:

<https://doi.org/10.60810/openumwelt-8049>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2026

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Quantitative Erfassung, Bilanzierung und Bewertung von Mikroplaststoffen in den internationalen Flussgebieten Rhein und Donau

Der vorliegende Bericht stellt eine detaillierte Beschreibung der Untersuchungen von Mikroplastik (1-1000 μm) im Flussgebiet Rhein und Donau dar, welche innerhalb des Forschungsvorhabens 3719223010 an der BAM entwickelt wurden.

Koordinator des Projektes ist die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), welche im Rahmen des Projektes ein Monitoringkonzept für große Flusssysteme entwickelte, in dem das Vorkommen und der Transport von Makro- und Mikroplastik repräsentativ für die Fracht im Rhein ermittelt werden soll. Die ermittelten Massengehalte werden über hydrologische Informationen (Abflusssituation) in Jahresgesamtfrachten (kg/a) umgerechnet. Zunächst wurde ein Monitoringkonzept konzeptioniert, bei welchem auf Erfahrungen von vorhergehenden Forschungsprojekten insbesondere des Forschungsschwerpunktes „Plastik in der Umwelt“ (z.B. RUSEKU) und internationalen Normungsaktivitäten (ISO/TR 21960:2020) zurückgegriffen wurde.

Beprobt wurde das Wasser vom Rhein, wobei auch stichprobenartig Sedimentproben genommen wurden. Die Probennahme erfolgte ausschließlich von Seiten der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG). Zur Erarbeitung des Monitoringkonzeptes wurden neben integrativen Proben des Rheins (gewonnen mit Sedimentationskästen) auch Stichproben des Rheinquerschnittes gemessen. Als Untersuchungsverfahren von beiden Partnern wurden nach einem Methodenvergleich thermoanalytischer Messverfahren die Messergebnisse der ThermoExtraktionDesorption-GC/MS (TED-GC/MS) mit der Py-GC/MS (BfG) mit vorgeschalteter Lösemittelextraktion verglichen. Für die Sedimentproben wurde eine Dichteseperation erfolgreich als Probenvorbereitung getestet. Die Detektion erfolgte auch hier mit der TED-GC/MS.

Proben der Donau wurden vom Umweltbundesamt (UBA) zur Verfügung gestellt und die Gehalte mit der TED-GC/MS ermittelt.

Bei sämtlicher Analytik wurde darauf geachtet, plastikfrei und kontaminationsarm zu arbeiten.

In diesem Bericht werden die Methoden und Ergebnisse der Beprobungen inkl. der detektierten Mikroplastik-Massen von Seiten der BAM ausführlich beschrieben und dargestellt.

Abstract: Quantitative detection, balancing and assessment of microplastics in the international river basins Rhine and Danube

This report presents a detailed description of the investigations of microplastics (1-1000 µm) in the Rhine and Danube river basins, which were developed within the research project 3719223010 at BAM.

Coordinator of the project is the German Federal Institute of Hydrology (BfG), which developed a monitoring concept for large river systems within the framework of the project, in which the occurrence and transport of macro- and microplastics shall be determined representative for the load in the Rhine. The determined mass contents are converted into total annual loads (kg/a) via hydrological information (discharge situation). First of all, a monitoring concept was designed, based on experiences of previous research projects, especially of the research focus "Plastics in the Environment" (e.g. RUSEKU) and international standardization activities (ISO/TR 21960:2020).

The water from the Rhine was sampled, and sediment samples were also taken at random. The sampling was carried out exclusively by the German Federal Institute of Hydrology (BfG). For the development of the monitoring concept, in addition to integrative samples of the Rhine (obtained with sedimentation boxes), random samples of the Rhine cross-section were measured. As investigation procedures of both partners, after a method comparison of thermoanalytical measurement procedures, the measurement results of ThermoExtractionDesorption-GC/MS (TED-GC/MS) were compared with Py-GC/MS (BfG) with previous solvent extraction. For the sediment samples, density separation was successfully tested as sample preparation. Detection was also performed here with TED-GC/MS.

Samples from the Danube were provided by the Federal Environment Agency (UBA) and the contents were determined using TED-GC/MS.

Care was taken to be plastic-free and low-contamination for all analysis.

In this report the methods and results of the sampling including the detected microplastic masses are described and presented in detail by BAM.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis.....	11
Abkürzungsverzeichnis.....	12
Zusammenfassung.....	13
Summary.....	17
1 Hintergrund und Projektziele.....	21
2 Methodik.....	24
2.1 Materialien und Proben.....	24
2.1.1 Polymermaterialien.....	24
2.1.2 Proben.....	25
2.2 Probenahmetechniken und Vorbereitung.....	25
2.2.1 Filterkaskade.....	25
2.2.2 Integrative Probenahme.....	25
2.2.3 Sedimentproben.....	26
2.3 Methodenvergleich.....	28
2.3.1 Methodenvergleich zwischen TGA-MS, TGA-FTIR und TED-GC/MS.....	28
2.3.2 Methodenvergleich zwischen TED-GC/MS und Py-GC/MS.....	33
2.4 Optimierung der Messparameter mit der TED-GC/MS zugunsten einer Kurzmethode.....	37
2.4.1 Identifizierung.....	41
2.4.2 Quantifizierung.....	43
2.4.3 Qualitätssicherung – allgemein und Wasserproben.....	44
2.4.4 Qualitätssicherung –Sedimentproben.....	45
3 Vorkommen von Mikroplastik.....	50
3.1 Vorkommen in der Wassersäule.....	50
3.1.1 Donau.....	50
3.1.2 Rhein.....	51
3.2 Vorkommen im Sediment.....	53
3.3 Monitoringkonzept für den Rhein.....	53
3.4 Ergebnisse der Rhein-Monitoringproben - Polymermassen im Jahresverlauf.....	54
3.5 Bewertung der mit der TED-GC/MS detektierten Polymermassen der Rhein-Monitoringproben.....	63
3.5.1 Korngrößenfraktion.....	63
3.5.2 Standorte.....	66

3.5.3	Jahreszeiten	68
3.5.4	Potentielle Störsubstanzen.....	72
4	Zusammenfassung und Ausblick	75
5	Quellenverzeichnis	76

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Übersicht der Probennahmekonzepte am Fluss Rhein und der jeweiligen bearbeitenden Organisation	24
Abbildung 2:	Siebung über Maschenweite 1 mm (Links); Wägung des Aliquots der Fraktion <1 mm für die Aufbereitung mittels Dichteseparation (Rechts)	26
Abbildung 3:	Bestimmung der Dichte der NaI-Lösung (Links); Sedimentprobe in NaI-Lösung (Mitte); Vakuumfiltrationsanlage mit Saugvorrichtung (Rechts)	27
Abbildung 4:	Ausgewählte Ionenspuren der TGA-MS und LODs der Reinpolymere (Links). Die Ionenspuren wurden zur besseren Sichtbarkeits teils skaliert, z.B. x5. Freisetzungsraten ausgesuchter IR-Schwingungen und LODs der Reinpolymere (Rechts); LOD=Nachweisgrenze.....	28
Abbildung 5:	Responsefaktoren für ausgewählte Polymerzersetzungserzeugnisse in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt der Rheinschwebstoffproben; Responsefaktoren für PP als Beispiel der stabilen Polymergruppe (Links) und Responsefaktoren für PA6 und PMMA als Beispiel der nicht stabilen Polymergruppe (Rechts).....	30
Abbildung 6:	Lineare Meßbereiche der TED-GC/MS der untersuchten Polymere bzw. deren Zersetzungsprodukte.....	32
Abbildung 7:	Vergleich der Ergebnisse der Monatsmischproben vom Rhein (Mitte: LOQ der TED-GC/MS als dunkelgrüner waagerechter Strich)	34
Abbildung 8:	Vergleich der Polymergehalte einer Rheinschwebstoffprobe vor und nach einer ASE-Vorbehandlung und anschließender Messung mit der TED-GC/MS (gemessen wird der feste Rückstand aus dem lösliche Stoffe wie Fette extrahiert wurden)..	35
Abbildung 9:	Vergleich der Ergebnisdifferenzen (PE-Gehalte BAM-BfG) und der TOC-Gehalte der Monatsmischproben vom Rhein	36
Abbildung 10:	TGA-Kurven von MP-relevanten Polymeren	37
Abbildung 11:	Schematischer Ablauf der überarbeiteten Methode. Oberer Bereich: Verlauf der TGA-Methoden, unterer Bereich: Darstellung des GC-Laufes	38
Abbildung 12:	Kalibrierkurven ausgesuchter Markerverbindungen der relevanten Polymere in einer Rheinschwebstoffmatrix (optimierte Methode).....	40
Abbildung 13:	Vergleich der Reproduzierbarkeit mit der initialen Messmethode (Links), optimierte Methode (Kurzmethode) (Rechts)	40
Abbildung 14:	Ausmaß der Querkontamination mit der initialen Messmethode (Links) und optimierter Methode (Kurzmethode) (Rechts)	41
Abbildung 15:	Gesamtionenchromatogramm eines Filterkuchens (oben links) und die Massenspuren (m/z) der spezifischen Pyrolyseprodukte (m/z 81: PE; m/z 91: PS; m/z 104 SBR; m/z 111: PP) zu den entsprechenden Retentionszeiten im Vergleich zu einer Messung einer Sedimentprobe. PE, Polyethylen; PP, Polypropylen; PS, Polystyrol; SBR, Styrol-Butadien-Kautschuk.....	45
Abbildung 16:	TGA-Messungen der Proben Ehrenbreitstein 1 und Nievern.....	47
Abbildung 17:	Hauptkomponentenanalyse der Fünffachbestimmung mittels TGA.....	48
Abbildung 18:	Pyrolysierbarer organischer Anteil in den JDS4-Proben.....	50
Abbildung 19:	Mikroplastikmassen im Schwebstoff entlang der Donau.....	51

Abbildung 20:	Hauptkomponentenanalyse zur Identifizierung von Parametern, die einen hohen Einfluss auf die Daten haben	64
Abbildung 21:	Massegehalte von PP, PS, SBR und NR über die unterschiedlichen Korngrößenfraktionen dargestellt in Boxplot-Diagrammen (N: Anzahl Datenpunkte; für jedes Polymer gilt $N(10-50 \mu\text{m})=38$, $N(50-100 \mu\text{m})=38$, $N(100-500 \mu\text{m})=38$)	66
Abbildung 22:	Normierte Mediane der Massegehalte und Partikelgrößen über die unterschiedlichen Standorte	68
Abbildung 23:	Normierte Mediane der Massegehalte der verschiedenen Polymere und Größenfraktionen der entsprechenden Jahreszeit	70
Abbildung 24:	Korrelationsdiagramme mit den entsprechenden Pearson-Koeffizienten der unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen von PS im Winter	71
Abbildung 25:	Auszug von TGA-Kurven der Rhein-Monitoring-Proben verschiedener Fraktionen	72
Abbildung 26:	Zusammenhang von PE Masse- und Organikgehalte zur Untersuchung auf mögliche PE Falschpositivsignale (Oben: Graph und Berechnung beinhaltet alle Datenpunkte; Unten: Mittelwerte der einzelnen Fraktionen)	73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der Proben	25
Tabelle 2:	Absolutpolymermasse in der Ausgangsprobe	28
Tabelle 3:	Übersicht der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Methodenvergleiches TGA-MS<->TGA-FTIR<->TED-GC/MS	33
Tabelle 4:	Vergleich der Ergebnisse der Extrakte ausgewählter Monatsmischproben vom Rhein sowie einer Polymerstandardmischung in mg/g (Bsp.: Extr_Rh_Sed_Mrz = Extrakte Rhein Sedimentationskasten_März)	34
Tabelle 5:	Vergleich der Ergebnisse der Donauschwebstoffproben	35
Tabelle 6:	Extraktion verschiedener PE-Sorten (Messung Py-GC/MS mit und ohne ASE Extraktion)	36
Tabelle 7:	Vergleich der Nachweisgrenzen 2018 mit initialer Messmethode (bisheriger Standardmethode) und 2022 mit optimierter Methode, jeweils mit und ohne SPM-Matrix.....	39
Tabelle 8:	Markerverbindungen der Analytpolymere (Markerverbindungen zur Quantifizierung sind fett markiert).....	41
Tabelle 9:	Masseverlust in spezifischen Temperaturbereichen bei der pyrolytischen Degradation in den TGA-Messungen	47
Tabelle 10:	Zur Quantifizierung verwendeten Zersetzungsprodukte	48
Tabelle 11:	Experimentell ermittelte MP-Massengehalte der Flotate Nievern (7a) und die daraus berechneten MP-Massen der Ausgangsproben (n=5).....	49
Tabelle 12:	Zusammenfassung der detektierten Polymermassengehalte im Rheinquerschnitt, angegeben in µg/mg (SD = Standardabweichung) (Die Massen sind Mittelwerte über die Quantifizierung mit mehreren Markerverbindungen. Wurde nur eine Markerverbindung zur Quantifizierung verwendet, dann gibt es keine SD.).....	52
Tabelle 13:	Polymermassen in den Sedimentproben in der Ausgangsfraktion <1 mm (µg/g) .	53
Tabelle 14:	Zusammenfassung der detektierten Polymermassengehalte aller drei Standorte Weil, Emmerich und Koblenz für die Fraktionen 10-50, 50-100 und 100-500 µm vom Monitoring, angegeben in µg/mg (SD = Standardabweichung) (Die Massen sind Mittelwerte über die Quantifizierung mit mehreren Markerverbindungen. Wurde nur eine Markerverbindung zur Quantifizierung verwendet, dann gibt es keine SD.).....	55
Tabelle 15:	Massegehalt (Median) verschiedener Polymere in unterschiedlichen Korngrößenfraktion	65
Tabelle 16:	Massegehalt (Median) verschiedener Polymere an unterschiedlichen Standorten	67
Tabelle 17:	Jahreszeitlich Variation der Massegehalte (Median) / µg/mg	69

Abkürzungsverzeichnis

Alox	Aluminiumoxid
ASE	Beschleunigte Lösungsmittelextraktion, auch: PLE, pressurized liquid extraction
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EI	Elektronenstoßionisation
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
JDS4	4th Joint Danube Survey
KAS	Kaltaufgabesystem
LOD	Nachweisgrenze
LOQ	Bestimmungsgrenze
MP	Mikroplastik
MPS	MultiPurposeSampler
NaI	Natriumiodid
NR	Naturkautschuk
OrgPyr	Pyrolysierbare Organik
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PA	Polyamid
PET	Polyethylenterephthalat
PLE	Pressurized liquid extraction, auch: ASE, accelerated solvent extraction
PMMA	Polymethylmethacrylat
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatografie mit Massenspektrometrie Pyrolyse gekoppelt an die Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion
rSD	Relative Standardabweichung
SBR	Styrolbutadienkautschuk
SD	Standardabweichung
SIM	Single Ion Monitoring
SPM	Schwebstoffe
TDU	Thermodesorptionseinheit
TED-GC/MS	ThermoExtraktionDesorption-Gaschromatographie / Massenspektrometrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA-FTIR	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarot
TGA-MS	Thermogravimetrie-Massenspektrometrie
TOC	Gesamtorganischer Kohlenstoff
UBA	Umweltbundesamt, Dessau

Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden die Mikroplastikgehalte in den Flüssen Rhein und Donau ermittelt. Dazu wurden Polymermaterialien zur Verfügung gestellt, Umweltproben genommen, die Eignung von Probenvorbereitungsprotokollen untersucht sowie thermoanalytische Detektionsmethoden evaluiert, verglichen, weiterentwickelt und validiert. Schwebstoffproben von der Quelle bis zur Mündung der Donau wurden auf MP untersucht.

Am Rhein wurden an drei Standorten über den Verlauf eines Jahres monatsweise Schwebstoffproben gewonnen und der MP-Gehalt analysiert. Zusätzlich wurden die MP-Gehalte im Flussquerschnitt und in den Sedimenten des Rheins stichprobenartig ermittelt. Die Ergebnisse sind in Teilen im peer-review-Verfahren veröffentlicht worden. Die Publikation „Microplastics in sediments of the river Rhine—A workflow for preparation and analysis of sediment samples from aquatic river systems for monitoring purposes“ (Wiesner et al., Applied Research, 2023, DOI: 10.1002/appl.202200125) beschreibt detailliert eine Methodenentwicklung zur Analytik von Sedimentproben inklusive Probenaufbereitung und Detektion mit der TED-GC/MS.

Der vorliegende Bericht beschränkt sich auf die Ziele, Inhalte und Ergebnisse des Projektpartners Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Polymermaterialien

Für das Projekt wurde auf die Erfahrung der BAM bei der Herstellung von Referenzmaterialien und repräsentativen Testmaterialien zurückgegriffen. Die BAM hat Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET) und mit UV beschleunigt vorgealtertes Polyethylen (agedPE) als Partikel zur Verfügung gestellt. Diese sind als Referenzmaterial von der BAM zertifiziert und als BAM-P202, BAM-P206 und BAM-P201 erhältlich (<https://webshop.bam.de/>). Zusätzlich wurden folgende Polymere als gut charakterisiertes Testmaterial ausgetauscht: Low density-PE, Polypropylen (PP), Polyamid 6 (PA6), Polymethylmethacrylat (PMMA), Styrolbutadienkautschuk (SBR), Naturkautschuk (NR), Polyvinylchlorid (PVC) sowie UV beschleunigt vorgealtertes PP, PA und PS.

Im Projekt wurden verschiedene Polymere als Interner Standard verwendet. Die BAM hat dem Projektpartner BfG ¹³C₆-markiertes PS geschickt.

Probennahme

Die Beprobung des Rheins (Sedimente und Schwebstoffe) wurde durch die BfG durchgeführt bzw. durch die BfG an externe Auftragnehmer delegiert. Details können dem Abschlussbericht der BfG entnommen werden.

Die Beprobung der Donau (Schwebstoffe, SPM) erfolgte unter Federführung des UBA durch Institutionen der Anrainerländer. Details können der Publikation von Kittner, 2022 entnommen werden.

Probenvorbereitung

Sämtliche Schwebstoffproben konnten wie von den Projektpartnern zur Verfügung gestellt der Analyse unterzogen werden. Die Probenvorbereitung der Donau-SPM durch das UBA umfasste eine Fraktionierung in die Größenklassen <100 µm und >100 µm, Trocknung und Homogenisierung. Die Probenvorbereitung der Rhein-SPM durch die BfG umfasste eine Fraktionierung in die Größenklassen 100-500 µm, 50-100 µm, 10-50 µm, Trocknung und Homogenisierung. Weitere Teilmaterialien der Rhein-SPM mit anderen Größenklassen wurden - mit Ausnahme zweier Schwebstoffproben aus dem Rheinquerschnitt - nicht an der BAM analysiert.

Die Rheinsedimentproben wurden in Anlehnung an die Vorgehensweise innerhalb des Projektes „Plastik in Böden – Vorkommen, Quellen, Wirkungen“ aufbereitet. Nach einer Trennung der Sedimentmaterialien in die Fraktionen <1 mm und >1 mm durch Siebung wurde die Fraktion mit der kleineren Korngröße weiterverwendet. Durch Dichteseperation mit einer Natriumiodidschwerlösung wurde ein Flotat gewonnen, das die MP-Analyten in aufkonzentrierter Form enthielt. Das gewaschene und getrocknete Flotat wurde analysiert. Die Probenvorbereitung in dieser Form wurde validiert. Durch die geringen MP-Gehalte in den Sedimenten war die Anreicherung erforderlich, um die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der nachfolgenden Detektionsmethode zu erreichen.

Detektion

Methodenvergleich I

Die Methoden Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TGA-MS), Thermogravimetrie-Infrarotspektroskopie (TGA-FTIR) und Thermoextraktion-Desorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC/MS) wurden hinsichtlich ihrer Eignung zum quantitativen Nachweis von Mikroplastik in Rheinschwebstoffen untersucht. Dazu wurden die Reinpolymeren einzeln an den Systemen eingemessen und die jeweiligen Nachweisgrenzen berechnet. Aufgrund hoher Nachweisgrenzen und geringer maximal einsetzbarer Probenmenge am TGA-MS-System wurde die Methode nicht weiter berücksichtigt. Die einsetzbare Probenmenge und die Nachweisgrenzen des TGA-FTIR-Systems sind im Vergleich zur TGA-MS besser. Bei Messungen an realitätsnahen matrixbehafteten Proben konnten jedoch keine plausiblen Ergebnisse erhalten werden, so dass auch diese Methode keine weitere Verwendung im Projekt fand. Die besten Nachweisgrenzen und die höchsten maximal einsetzbaren Probenmengen konnten im Vergleich der drei Methoden mit der TED-GC/MS erzielt werden. Diese wurde zur Hauptdetektionsmethode im Projekt von Seiten der BAM.

Methodenvergleich II

Da die Rheinproben zwischen den Instituten BAM und BfG aufgeteilt und analysiert werden sollten, musste die Vergleichbarkeit der Ergebnisse überprüft werden. Hierzu wurden sowohl Schwebstoffe des Rheins als auch der Donau verwendet. Bei beiden Probenansätzen zeigten sich dieselben Trends.

Während am der BAM die TED-GC/MS als Hauptdetektionsmethode verwendet wurde, kam bei der BfG die Methode der Pyrolyse gekoppelt an die Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion (Py-GC/MS) zum Einsatz, wobei die Proben vor der Messung mit Lösungsmittel extrahiert wurden (siehe Abschnitt 2.1.5.4 BfG Abschlussbericht). Hierbei wird das feste Probenmaterial durch Lösungsmittel extraktion unter Druck- und Temperatureinsatz gespült und anschließend mit einem zweiten Lösungsmittel extrahiert. Der flüssige Extrakt wird aufgefangen, evaporiert und homogenisiert bevor das so gewonnene Material pyrolysiert wird. Da bei der Methode TED-GC/MS das Probenmaterial in der Regel wie erhalten verwendet wird, ergeben sich Unterschiede zwischen den Methoden: PMMA geht im Spülschritt der Py-GC/MS verloren während hochvernetzte Elastomere (SBR, NR) nicht extrahiert werden können. Diese Polymere sind im Rahmen der im Projekt eingesetzten Methoden nur durch die TED-GC/MS detektierbar. Ein weiterer Unterschied zwischen den Methoden zeigte sich in den PE-Gehalten. Mit der TED-GC/MS werden stets deutlich höhere (ca. Faktor 10-20) Gehalte an PE gemessen. Mögliche Gründe liegen in der denkbaren Präsenz von Matrixkomponenten, die falschpositive Signale erzeugen (Dafür spricht die Korrelation zwischen TOC-Werten und Ergebnisdiskrepanz zwischen den Methoden.), in der unvollständigen Extraktion des enthaltenen PE oder im denkbaren geringeren Response von gealtertem PE, evtl. durch Verluste im Spülschritt (Dieser

konnte in Versuchen mit gealtertem PE gezeigt werden.). Auch durch Versuche zur beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) in Verbindung mit der TED-GC/MS konnte nicht abschließend ermittelt werden, wodurch die großen Unterschiede in den PE-Befunde zwischen den Methoden TED-GC/MS und Py-GC/MS verursacht werden. Die PE-Ergebnisse der TED-GC/MS sollten einstweilen als maximal möglicher PE-Gehalt aufgefasst werden.

Matrixeffekte

Komponenten der Probenmatrix beeinflussen das Ansprechverhalten der Analysengeräte auf Mikroplastik. Diese Matrixeffekte wurden anhand von zehn Monatsmischproben von Rheinschwebstoffen aus dem Jahr 2018 untersucht. Durch die zeitliche Änderung der Zusammensetzung der Probenmatrix über das Jahr wurden die Responsewerte der meisten Polymere nicht gravierend beeinflusst. Nur für PA und NR fanden sich stärkere Effekte.

Methodenoptimierung

Für das Projektziel des Monitorings des Rheins über ein Jahr in verschiedenen Partikelgrößenklassen und an mehreren Standorten müssen die eingesetzten Detektionsverfahren in der Lage sein, eine Vielzahl an Proben schnell zu messen. Da gleichzeitig viele Messungen zur Qualitätssicherung (Kalibrierungen, Blindwerte) erforderlich sind, war absehbar, dass eine Optimierung der TED-GC/MS-Methode in Bezug auf ihre Effizienz notwendig würde. Diese wurde erreicht, indem die TGA-Messung auf relevante Temperaturbereiche eingeschränkt, die oxidative Nachbehandlung der TGA verkürzt, das GC-Programm durch eine zusätzliche höhere Heizrate früher beendet und schließlich ein verschachtelter Messbetrieb eingeführt wurde. Die Messgeschwindigkeit konnte so verdoppelt und alle Messungen im Projekt rechtzeitig abgeschlossen werden.

Methodenvalidierung

Sowohl die initiale als auch die optimierte TED-GC/MS Messmethodik wurden für die Rheinschwebstoffmatrix und die Polymere PE, PP, PS, PET, PMMA, PA6, SBR und NR validiert. Es wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, lineare Bereiche und die Wiederholbarkeit untersucht. Eine Validierung der TED-GC/MS-Methodiken für PVC gelang aufgrund des Mangels an geeigneten spezifischen Zersetzungsprodukten nicht.

Quantifizierung

Zur Berechnung der Polymergehalte wurden Matrixangepasste Einpunktkalibrierungen durchgeführt. Eine externe Kalibrierung mit den zur Verfügung gestellten reinen Polymere vernachlässigt den Einfluss der Matrix und wurde daher nicht angewendet. Die genauesten Werte werden erzielt, wenn für jede Probe eine Standardaddition durchgeführt wird, da dann der individuelle Einfluss der Matrix jeder Probe mit in die Ergebnisse einfließt. Dies ist aber ein enorm großer Arbeitsaufwand und für diese Vielzahl an Proben nicht möglich. Daher wurden die Proben entsprechend ihres individuellen Organikgehaltes in Gruppen eingeteilt und ein repräsentativer Anteil der Proben mit einer Standardaddition gezielt analysiert. Die dabei erhaltenen matrixkorrigierten Responsefaktoren wurden auf die weiteren Proben übertragen, die sich in Hinblick auf Probennahmezeitpunkt, Messzeitpunkt und Gehalt an pyrolysierbarer Organik ähnlich waren. Das Kriterium der Wahl war dabei der Anteil an pyrolysierbarer Organik (Org_{pyr}), da diese mögliche Mikroplastik enthält. Es wurde in drei Gruppen eingeteilt: $\text{Org}_{\text{pyr}} < 10\%$, $10\text{-}20\%$ und $> 20\%$. Entsprechend wurde auch die individuellen Probeneinwaagen auf 50, 30 und 10 mg angepasst, um so eine gleichbleibende Sorbstarbeladung zu gewährleisten. Das Verfahren stellt einen guten Kompromiss zwischen Messaufwand und Ergebnisrichtigkeit dar. Sämtliche Berechnungen fanden nach Korrektur mithilfe des Internen Standards statt. PS wurde direkt über den Internen Standard ($^{13}\text{C}_6$ -markiertes PS) quantifiziert.

Verteilung von MP in Rhein und Donau

In den Sedimentproben des Rheins sowie in den Schwebstoffproben des Rheins und der Donau wurden in erster Linie Polymere gefunden, die in großen Mengen hergestellt und in Umlauf gebracht werden (PE, SBR, PP, PS). PVC, ein weiteres Polymer mit großen Produktionsmengen kann mit der TED-GC/MS hingegen noch nicht zuverlässig detektiert werden.

Verteilung von MP in der Donau – Schwebstoffe, Ergebnisse JDS4

In den Donauschwebstoffen wurden PE (max. 22,24 µg/mg), PS (max. 3,23 µg/mg), SBR (max. 1,03 µg/mg) und PP (max. 0,45 µg/mg) gefunden. Bis auf wenige Ausnahmen (3/22) waren die Fraktionen >100 µm stärker belastet als die Fraktion <100 µm. Ein Trend der MP-Massekonzentrationen im geografischen Verlauf der Donau ist nicht zu identifizieren.

Verteilung von MP im Rhein – Schwebstoffe, einjähriges Monitoring

In den Rheinschwebstoffen wurden die Polymere PE (max. 31 µg/mg), PS (max. 4,95 µg/mg), SBR (max. 0,67 µg/mg), PP (max. 3,64 µg/mg) und NR (max. 1,33 µg/g) gefunden. Seltener traten auch die Polymere PA (max. 0,30 µg/g), PET (max. 0,57 µg/g) und PMMA (max. 0,69 mg/g) auf. Hinsichtlich des Probenahmeortes unterscheiden sich die Mediane der Massegehalte der Polymere PE, SBR und NR nicht signifikant. Die Massekonzentrationen an PP und PS sind jedoch in Weil am Rhein meist geringer als an den anderen Standorten. Bezüglich des Zeitraums der Probenahme sind die Mediane der Polymermassenkonzentrationen für die Elastomere mit Bezug zu Reifenabrieb SBR und NR sowie für die Thermoplasten PP und PS nicht signifikant verschieden. Einzig die Massenkonzentration an PE ist im Winter erhöht. Hinsichtlich der Partikelgröße ergab sich folgender Zusammenhang mit der Medianmassenkonzentration der Polymere: Je größer die Korngröße, desto höher der Polymergehalt. Die einzige Ausnahme hiervon bildet SBR, das in allen Korngrößenfraktionen in einer ähnlichen Konzentration gefunden wurde. Trends für PA, PET und PMMA lassen sich aufgrund des seltenen Auftretens nicht ermitteln.

Verteilung von MP im Rhein – Sedimente, Stichproben

In den Sedimentproben des Rheins und von seinem Nebenfluss Lahn wurden die Polymere PE (max. 0,260 µg/mg), PS (max. 0,0365 µg/mg), SBR (max. 0,063 µg/mg) und PP (max. 0,021 µg/mg) gefunden. Die Massekonzentrationen sind damit deutlich geringer als in den Schwebstoffen des Rheins. Es gilt zu beachten, dass die Sedimentproben als vereinzelte Stichproben genommen wurden. Je nach Lage der Beprobung im Flussquerschnitt können sich die MP Funde vermutlich ändern. Die Fließgeschwindigkeiten nehmen zum Ufer ab, was möglicherweise zu einer stärkeren Sedimentation führen kann. Für eine detailliertere Aussage wäre eine repräsentative Beprobung der Sedimente nötig.

Verteilung von MP im Rhein – Schwebstoffe im Querschnitt

Für die Bilanzierung der MP-Frachten des Rheins ist die Untersuchung der Verteilung von MP innerhalb eines Transekts von Ufer zu Ufer, innerhalb der Wassersäule und bei verschiedenen Wasserständen hilfreich. Um einen Überblick zu erhalten an welcher Stelle des Flusses Rhein sich welche Polymere befinden und in welchen Massen, wurde der Rhein im Querschnitt von einer Uferseite zur anderen bei Niedrig- und Hochwasser beprobt. Es zeigt sich, dass sowohl bei Hochwasser als auch bei Niedrigwasser ähnliche Polymere und Polymergehalte gemessen werden. Gleiches zeigt sich auch über die gesamte Breite des Flusses in Koblenz.

Summary

Within the research project, the microplastic levels in the Rhine and Danube rivers were determined. For this purpose, polymer materials were made available, environmental samples were taken, the suitability of sample preparation protocols was examined, and thermoanalytical detection methods were evaluated, compared, further developed and validated. Suspended particular matter samples from the source to the mouth of the Danube were analyzed for MP. Suspended particular matter samples were taken monthly at three locations on the Rhine over the course of a year and the MP content was analyzed. In addition, the MP contents in the river cross section and in the sediments of the Rhine were randomly determined. The results were partially published in a peer-review process.

This report is limited to the goals, contents and results of the project partner Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Polymer materials

Polymer reference materials were provided as well as a material suitable as an internal standard.

Sampling

The sampling of the Rhine (sediments and suspended matter) was carried out by the BfG or delegated to external contractors by the BfG. Details can be found in the BfG's final report.

The sampling of the Danube (suspended solids) was carried out by institutions from the neighboring countries under the leadership of the UBA. Details can be found in the publication Kittner, 2022.

Sample preparation

All suspended particular matter samples could be subjected to analysis as provided by the project partners. The sample preparation of the Danube SPM by the UBA included fractionation into the size classes <100 µm and >100 µm, drying and homogenization. The sample preparation of the Rhine SPM by the BfG included fractionation into the size classes 100-500 µm, 50-100 µm, 10-50 µm, drying and homogenization. Other sub-materials of the Rhine SPM with different size classes were not analyzed at the BAM (Except two samples from the Rhine cross section.).

The Rhine sediment samples were prepared following the procedure within the "Plastik in Böden – Vorkommen, Quellen, Wirkungen" research focus. After the sediment materials were separated into fractions <1 mm and >1 mm by sieving, the fraction with the smaller grain size was continued to be used. By density separation with a high-density sodium iodide solution, a flotote was obtained that contained the MP analytes in a concentrated form. The washed and dried flotote was analyzed. Sample preparation in this form has been validated. Due to the low MP contents in the sediments, enrichment was necessary in order to reach the detection and quantification limits of the subsequent detection method.

Detection

Comparison of methods I

The methods thermogravimetry-mass spectrometry (TGA-MS), thermogravimetric analysis coupled with a fourier transform-infrared Spectrometer (TGA-FTIR) and thermoextraction-desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TED-GC/MS) were examined for their suitability for the quantitative detection of microplastics in Rhine suspended matter. For this purpose, the pure polymers were measured individually in the systems and the respective detection limits were calculated. Due to high detection limits and a small maximum sample

quantity that can be used on the TGA-MS system, the method was not considered further. The sample quantity that can be used and the detection limits of the TGA-FTIR system are better compared to TGA-MS. However, no plausible results could be obtained from measurements on realistic matrix-containing samples, so this method was no longer used in the project. The best detection limits and the highest maximum usable sample quantities were achieved (when comparing the three methods) with TED-GC/MS. This became the main detection method in the project parts carried out by the BAM.

Comparison of methods II

Since the Rhine samples were to be divided and analyzed between the BAM and BfG institutes, the comparability of the results had to be reviewed. Suspended particulate solids from both the Rhine and the Danube were used for this purpose. Both sets of samples showed the same trends.

While TED-GC/MS was used as the main detection method at BAM, the pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method with prior pressurized liquid extraction (Py-GC/MS) was used at BfG (see section 2.1.5.4 BfG report). Here, the solid sample material is rinsed by solvent extraction using pressure and temperature and then extracted with a second solvent. The liquid extract is collected, evaporated and homogenized before the resulting material is pyrolyzed. Since in the TED-GC/MS method the sample material is generally used as received, there are differences between the method's results: PMMA is lost in the rinsing step of Py-GC/MS while elastomers (SBR, NR) with a high degree of cross-linking between the molecular chains are not extracted. These polymers can only be detected by TED-GC/MS within the methods used in the project. Another difference between the methods was found in the reported PE contents. With TED-GC/MS, significantly higher (approx. factor 10-20) PE contents were measured. Possible reasons lie in the conceivable presence of matrix components that generate false positive signals (this is supported by the correlation between TOC values and the discrepancy in results between the methods), in the incomplete extraction of the PE contained or in the conceivable lower response of aged PE, possibly, due to losses in the rinsing step (This could be shown in experiments with aged PE). Tests on Accelerated Solvent Extraction (ASE) in conjunction with TED-GC/MS could not conclusively determine what caused the large differences in the PE findings between the TED-GC/MS and Py-GC/MS methods. For the time being, the PE results from TED-GC/MS should be viewed as the maximum possible PE content.

Matrix effects

Components of the sample matrix influence the response of the analytical devices to microplastics. These matrix effects were examined using ten monthly mixed samples of Rhine suspended matter from 2018. The response values of most polymers were not significantly influenced by the temporal change in the composition of the sample matrix over the year. Stronger effects were only found for PA and NR.

Method optimization

For the project goal of monitoring the Rhine over a year in different particle size classes and at several locations, the detection methods used must be able to quickly measure a high number of samples. Since many additional measurements are required for quality assurance (calibrations, blank values), it was foreseeable that an optimization of the TED-GC/MS method would be necessary in terms of its efficiency. This was achieved by restricting the TGA measurement to relevant temperature ranges, shortening the oxidative post-treatment of the TGA, ending the GC program earlier through an additional higher heating rate and finally introducing an overlapping measurement operation. The measuring speed could be doubled and all measurements in the project could be completed on time.

Method validation

Both the initial and the optimized TED-GC/MS measurement methodology were validated for the Rhine suspended matter matrix and the polymers PE, PP, PS, PET, PMMA, PA6, SBR and NR. Detection and quantification limits, linear ranges and repeatability were examined. Validation of the TED-GC/MS methodologies for PVC was attempted but found impossible due to the lack of suitable specific decomposition products.

Quantification

One-point standard additions were performed to calculate the polymer contents. All calculations were made after correction using the internal standard. The resulting matrix-corrected response factors were transferred to samples that were similar in terms of sampling time, measurement time and pyrolyzable organic matter content. The procedure represents a good compromise between measurement effort and accuracy of results. PS was quantified directly using the internal standard (¹³C₆-labelled PS).

Distribution of MP in the Rhine and Danube

In the sediment samples from the Rhine as well as in the suspended particulate matter samples of the Rhine and the Danube, polymers were primarily found that are produced and circulated in large quantities (PE, SBR, PP, PS). However, PVC, another polymer with large production quantities, cannot yet be reliably detected with TED-GC/MS.

Distribution of MP in the Danube - suspended particulate matter, results JDS4

PE (max. 22.24 µg/mg), PS (max. 3.23 µg/mg), SBR (max. 1.03 µg/mg) and PP (max. 0.45 µg/mg) were found in the Danube suspended matter. With a few exceptions (3/22), the fractions >100 µm exhibited higher MP-contents than the fraction <100 µm. A trend in MP mass concentrations in the geographical course of the Danube could not be identified.

Distribution of MP in the Rhine – suspended particulate matter, one-year monitoring

The polymers PE (max. 31 µg/mg), PS (max. 4.95 µg/mg), SBR (max. 0.67 µg/mg), PP (max. 3.64 µg/mg) and NR (max. 1.33 µg/g) were found in the Rhine suspended solids. The polymers PA (max. 0.30 µg/g), PET (max. 0.57 µg/g) and PMMA (max. 0.69 mg/g) also occurred but far less frequently. With regard to the sampling location, the median mass contents of the polymers PE, SBR and NR do not differ significantly. However, the mass concentrations of PP and PS in Weil am Rhein are usually lower than at the other locations. With regard to the sampling period, the medians of the polymer mass concentrations for the elastomers related to tire wear (SBR and NR) as well as for the thermoplastics PP and PS are not significantly different. Only the mass concentration of PE is increased in winter. With regard to the particle size, the following relationship was found with the median mass concentration of the polymers: the larger the grain size, the higher the polymer content. The only exception to this is SBR, which was found in a similar concentration in all grain size fractions. Trends for PA, PET and PMMA cannot be determined due to their rare occurrence.

Distribution of MP in the Rhine - sediments

The polymers PE (max. 260 µg/g), PS (max. 36.5 µg/g), SBR (max. 63 µg/g) and PP (max. 21 µg/g) were found in the sediment samples from the Rhine. The mass concentrations are therefore significantly lower than in the suspended matter in the Rhine.

Distribution of MP in the Rhine – suspended particulate matter in a cross section

When balancing MP loads in the Rhine, it is helpful to examine the distribution of MP within a transect from bank to bank, within the water column and at different water levels. In order to get an overview of where in the Rhine river which polymers are located and in what masses, the Rhine was sampled in a cross section from one bank side to the other at low and high water. It turned out that similar polymers and polymer contents are measured at both high and low water levels. The same could be seen across the entire width of the river in Koblenz.

1 Hintergrund und Projektziele

Das Thema "Müll in Flüssen", insbesondere Plastik- oder Kunststoffmüll, wird zunehmend auf nationaler Ebene und in den internationalen Flussgebietskommissionen diskutiert. Von Seiten des Meeresschutzes werden die Flüsse zutreffend als wichtiger Eintragspfad gesehen. Es gibt bisher keine belastbaren Daten über die Menge des von Flüssen transportierten Mülls, weder für Makro- noch für Mikroplastik. Da sekundäres Mikroplastik durch Zerfall oder Abrieb von Makroplastik entsteht, kann es als eine Art "zukünftiges Mikroplastik" angesehen werden. Bei der Ermittlung von Mikroplastikfrachten sollte Makroplastik entsprechend ebenfalls erfasst werden.

Flüsse werden als bedeutende Quelle für die Verschmutzung der Meere mit Plastikmüll angesehen. Es wird generell davon ausgegangen, dass 80% des Plastiks in den Weltmeeren aus Flüssen eingetragen wird (Jambeck, 2015). Dabei wird davon ausgegangen, dass der mit Abstand größte Anteil aus asiatischen Flüssen stammt. Der Beitrag europäischer Flüsse ist global gesehen eher zu vernachlässigen (Paul, 2023). Die von den deutschen Flüssen transportierte Kunststofffracht ist weitestgehend unbekannt. Bisherige Untersuchungen basieren lediglich auf vereinzelt Stichproben an der Wasseroberfläche oder in Sedimenten (Mani, 2015; Mani, 2019; Klein, 2015; Kittner, 2022; Dierkes, 2019; Scherer, 2020; Schöneich-Argent, 2020; Wendt-Potthoff, 2017). Eine Abschätzung der Fracht erfolgte bisher nur durch Modelle (BKV GmbH, 2018; Bertling, 2018). Zur Beurteilung der Ausgangslage und Erarbeitung von Minderungsmaßnahmen sind zuverlässige Daten zu Kunststofffrachten von großem Interesse. Allerdings gibt es bisher noch kein Monitoringkonzept, welches die laterale und vertikale Variabilität im Gerinnequerschnitt berücksichtigt mit dem das Vorkommen von Plastik in großen Fließgewässern erfasst werden kann.

Anhand einer Literaturrecherche konnte zunächst gezeigt werden, dass diese Forschungslücken weiterhin bestehen: Nur wenige Studien berücksichtigen räumliche und zeitliche Fragestellungen von Mikroplastikvorkommen in Flüssen bei der Konzeptionierung der jeweiligen Probenahmestrategie (Range, 2023). Eine Meta-Analyse von Laborexperimenten zu Sink- und Aufstiegs geschwindigkeiten von Mikroplastikpartikeln und die mittels Literaturrecherche nachgewiesen oft beobachtete positive Korrelation zwischen Konzentration und Abfluss bzw. Wasserstand zeigen jedoch, dass räumliche Verteilung und zeitliche Variabilität für die Bestimmung von Frachten extrem wichtig sind. Nur wenige, oft sehr grob ermittelte Jahresfrachten liegen in der Literatur vor. Hierbei zeigt sich, dass die Größenordnungen in einem enorm großen Spektrum vorkommen (0,066 kg/a bis 1533 t/a). Neben tatsächlichen Unterschieden, bedingt durch z. B. Einzugsgebietsgröße, liegt dies auch an einem fehlenden wissenschaftlichen Konsens über Probenahme, Analyse oder Größenklassifizierung, sodass Jahresfrachten bis heute nur schwer vergleichbar sind (Range, 2023).

Es können also nur umfassende Monitoringdaten, die mit einheitlichen Probenahme- & Analysemethoden gewonnen werden, für die Berechnung von Jahresfrachten verschiedener Plastikfraktionen herangezogen werden (Range, 2023). Am Beispiel des Rheins wurde im Rahmen dieses Projektes ein Probenahmesystem für große Flusssysteme entwickelt, mit dem das Vorkommen und der Transport von Makro- und Mikroplastik repräsentativ im durchflossenen Querschnitt ermittelt wurde. Die Probenahmestellen, -zeiträume und -techniken wurden derart konzipiert, dass für die Gerinnequerschnitte repräsentative Gehalte (mg/m^3), und zwar zeitlich aufgelöst erhoben wurden. Mithilfe eines Monitoringkonzeptes und Trübungs- und Abflussdaten konnten Jahresgesamtfrachten (t/a) berechnet werden.

Zur Erreichung dieses Ziels mussten zunächst die notwendigen Analysen- und Probenahmemethoden entwickelt bzw. optimiert werden. Um Frachten ermitteln zu können, ist es erforderlich, die Massengehalte verschiedener Plastiksarten und Größenfraktionen zu bestimmen. Meso- (Objekte 5 – 25 mm) und Makroplastik (Objekte > 25 mm) stellen massenmäßig sicherlich einen bedeutenden Anteil an der Plastikfracht dar. Werden allerdings Partikelzahlen betrachtet, so macht die Mikroplastikfraktion (Partikel < 5 mm) den wesentlich bedeutenderen Anteil aus. Eine separate Bestimmung von Massengehalten in definierten Größenfraktionen ist daher sinnvoll.

Zur analytischen Identifizierung und Quantifizierung für Partikel/Objekte > 5 mm (Meso-/Makroplastik) können derzeit einfache Filtrationsverfahren, sowie konventionelle spektroskopische Verfahren (Nahinfrarot, NIR; Fourier Transformation Infrarotspektroskopie, FTIR) angewendet werden. Erste Ansätze für Verfahren mit bilderkennenden Werkzeugen existieren bereits, hier besteht jedoch noch Forschungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf eine sichere, automatisierte Identifikation gegenüber „natürlichem“ Treibgut und einer unteren Detektionsgrenze von Partikeln (Gnann, 2022). Ein Projektziel war die Erprobung von Kamerasystemen zur kontinuierlichen Fernerfassung von Makroplastik.

Kunststoffpartikel zwischen 5 mm – 500 µm können nach der manuellen Isolierung mittels FTIR oder Einzelpartikelpyrolyse identifiziert werden. Die Bestimmung der Masse erfolgt gravimetrisch. Für die Analyse von Kunststoffpartikeln < 500 µm können für Feststoffe aus Oberflächengewässern thermoanalytische Verfahren angewendet werden. Der notwendige Probenvorbereitungsaufwand richtet sich dabei nach der Polymerart und der Zusammensetzung der Umweltmatrix (Dierkes, 2021). Ein Projektziel war daher die Entwicklung und Validierung von zuverlässigen Quantifizierungsmethoden von Mikroplastik in Rheinschwebstoffen.

Das Monitoring für größere Flüsse oder Flussabschnitte erfordert angepasste Probenahmetechniken für die verschiedenen Größenfraktionen und Plastiksarten. Bisher gibt es für eine solche komplexe Aufgabe keine Untersuchungen. Für die jeweiligen Größenfraktionen müssen optimierte Probenahmekonzepte entwickelt und erprobt werden. Der Begriff Plastik umfasst eine Reihe von polymeren Werkstoffen, welche unterschiedliche Dichten von ca. 0,9-1,6 g/ml aufweisen können. Eine genaue Kenntnis zur Verteilung der verschiedenen Plastiksarten in einer turbulenten Wassersäule, wie sie im Fluss vorliegt, unter Berücksichtigung der Dichte und Partikelform (kompakte Partikel, Folien, Fasern) ist für eine repräsentative Probenahme essentiell. Eine systematische Erfassung der horizontalen und vertikalen Variabilität der Plastikfracht, wie sie für die Schwebstofffracht typisch ist (Dorothee, 2016), ist für Fließgewässer bisher nicht erfolgt. Erste Untersuchungen für marine Wassersysteme liegen jedoch vor (Reisser, 2015). Ziel des Projekts war die Bestimmung der Mikroplastikverteilung in der Wassersäule, die eine Berechnung von Frachten aus den Monitoringsdaten ermöglicht. Für die Beprobung auf Mikroplastik in Fließgewässern existieren verschiedene Ansätze wie Durchflusszentrifugen, Filternetze, Filterkaskaden oder Sedimentationskästen (Bannick, 2019; Hildebrandt, 2019). Die verschiedenen Techniken haben Vor- und Nachteile [18] und bisher wurde kein kontinuierliches Mikroplastikmonitoring entwickelt. Die Erarbeitung und Verwirklichung eines Monitoringkonzepts zur Erfassung von Mikroplastikfrachten entlang des deutschen Teilabschnitts des Rheins war somit ein Kernziel dieses Projekts.

Dafür wurden an der BfG Probenahmekompetenzen und -kapazitäten für die Beprobung des Flusses Rhein aufgebaut und erweitert. Beprobt wurde an drei Standorten entlang des Rheines. Bezogen auf MP-Partikel wurde neben Stichproben der Rhein auch über einen Zeitraum von einem Jahr mit Sedimentationskästen im monatlichen Mittel beprobt. Proben der Donau wurden vom UBA zur Verfügung gestellt. Zusätzlich zu den Wasserproben wurden stichprobenartig

Sedimentproben genommen. Für die Sedimentproben wurde an der BAM ein Probenaufbereitungskonzept erarbeitet und validiert.

Dieser Bericht beinhaltet überwiegend arbeiten der BAM zur Probenvorbereitung der Sedimentproben und der Detektion der MP (1-1000 μm , ISO/TR 21960:2020) großen Kunststoffpartikel sowohl in Wasser- als auch Sedimentproben. Es wurden Methodenvergleiche von verschiedenen thermischen Verfahren wie TGA-FTIR, TGA-MS, TED-GC/MS (alle BAM) und Py-GC/MS (BfG) durchgeführt, die jeweiligen Nachweisgrenzen bestimmt und die Verfahren auf Tauglichkeit zum Monitoring bewertet. Die Messungen an der TED-GC/MS wurde im Rahmen des Projektes optimiert, und eine beschleunigte Messmethode validiert.

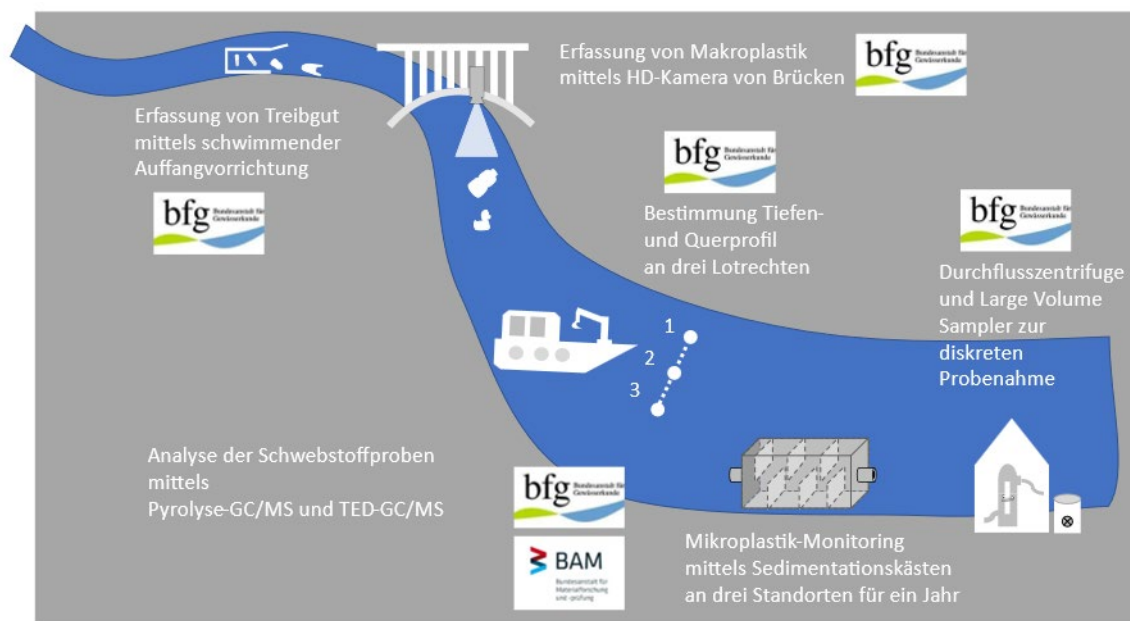
Die Monitoringproben des Rhein wurden sowohl an der BAM (TED-GC/MS) als auch an der BfG (Py-GC/MS) untersucht. Der Ergebnisse der Identifizierung und Quantifizierung der jeweiligen detektierten Polymere und ihrer Massen mit der TED-GC/MS sind in diesem Bericht dargestellt.

2 Methodik

2.1 Materialien und Proben

Als Untersuchungsgebiet zur Erprobung der Probenahmemethoden und Techniken zur Erfassung von schwimmendem Makroplastik sowie für die Durchführung eines einjährigen Mikroplastikmonitorings wurde der Rhein ausgewählt. Abbildung 1 fasst die in den folgenden Kapiteln näher beschriebenen Arbeiten grafisch zusammen. Die Erfassung von treibendem Makroplastik wurde mittels einer HD-Kamera von einer Brücke erprobt. Unterstützt wurde die Methodenentwicklung durch eine Erfassung von Treibgut mittels einer schwimmenden Auffangvorrichtung im Rhein. Zur Bestimmung der räumlichen Verteilung von Mikroplastik in der Wassersäule wurden von einem Schiff aus Proben in verschiedenen Tiefen an drei Lotrechten im Querprofil an zwei Standorten im Rhein bei verschiedenen Abflüssen genommen. Eine kontinuierliche Probenahme erfolgte mittels Sedimentationskästen an drei Standorten und diskrete Probenahmen mittels Durchflusszentrifuge und einem Large Volume Sampler in Koblenz. Die Analyse der Proben auf Mikroplastik erfolgte durch die BAM und die BfG.

Abbildung 1: Übersicht der Probennahmekonzepte am Fluss Rhein und der jeweiligen bearbeitenden Organisation



Quelle: eigene Darstellung, BfG

2.1.1 Polymermaterialien

Für die Validierung der Messgeräte und für Matrixangepasste Einpunktkalibrierungen zur Quantifizierung der Mikroplastik wurden Kunststoffe von der BAM bereitgestellt. Als Polymerarten wurde PE, PP, PS, PET, PA, PMMA, NR und SBR ausgewählt, um die gängigen in der Umwelt zu erwartenden Polymerarten abzudecken. Die Pulver wurden durch Kryomahlung aus Granulat hergestellt. Die Pellets wurden freundlicherweise von PlasticsEurope zur Verfügung gestellt und beinhalten so wenig Additive wie möglich. ¹³C-markiertes Polystyrol wurde von der BAM beschafft und an die BfG weitergegeben. Dieses dient als interner Standard für die Mikroplastikbestimmung mittels thermoanalytischer Verfahren und ersetzt den bisher eingesetzten Standard deuteriertes Polystyrol ab April 2021. Der neue Standard hat vergleichbare Eigenschaften wie deuteriertes Polystyrol, unterliegt aber nicht der

eingeschränkten Anwendbarkeit bei Matrices, die einen Wasserstoff-Deuterium-Austausch initiieren können (Lauschke, 2021).

2.1.2 Proben

Eine Übersicht der vom UBA und von der BfG erhaltenen Proben ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der Proben

Parameter	Anzahl der Proben	Größenfraktionen	Probenahmeorte
Methodenvergleich Donau	5	unfraktioniert	Donau
JDS4 Donau	44	> und < 100 µm	22 Orte entlang der Donau
Methodenvergleich Rhein	10 + 4 Extrakte	unfraktioniert	Koblenz
Rheinquerschnitt	12	10-50 µm; 50-100 µm;	
100-300 µm	Rhein		
Rheinmonitoring	115	10-50 µm; 50-100 µm;	

2.2 Probenahmetechniken und Vorbereitung

Es wurden verschiedene Probennahmetechniken an der BfG getestet. Die BAM hat nur Schwebstoffproben gemessen, bei denen eine integrative Probennahme über Sedimentationskästen oder Stichproben mit einer Filterkaskade genommen wurden (Bannick, 2019). Messungen der Sedimentproben erfolgten an Stichproben.

Eine ausführliche Beschreibung der Probennahme befindet sich im Abschlussbericht der BfG im Kapitel 2.1.2 und 2.1.3.

2.2.1 Filterkaskade

Stichproben von Wasserproben wurden mit einer Filterkaskade genommen. Dabei wird Wasser mittels Druck durch eine leistungsfähige Pumpe über eine Siebkaskade gegeben. Die Siebe waren aus Edelstahl (Muffenfilter) und hatten Maschenweiten von 10, 50 und 100 µm. Anschließend wurden die Proben an der BfG entsprechend ihren Fraktionen gefriergetrocknet und durch Mahlung homogenisiert. Ein Aliquot dieser Laborproben wurde an die BAM geschickt. Die Proben konnten ohne weitere Probenvorbereitung direkt an der TED-GC/MS gemessen werden.

2.2.2 Integrative Probenahme

Die Proben für das Monitoring von Wasserproben wurden mittels Sedimentationskästen gewonnen. Die Sedimentationskästen wurden mit Wasser durchströmt welches durch zwei Pumpen in unterschiedlichen Wasserstiefen (jeweils 0,5 m und ca. 1,1 m in Koblenz und Weil am Rhein und 0,5 und 1,5 m in Emmerich) angesaugt wurde. Die Beprobungszeit war jeweils etwa 4 Wochen, der Durchfluss wurde auf 0,5 l/min pro Pumpe geregelt. Das in den Sedimentationskästen befindliche Wasser wurde beschrieben fraktioniert, gefriergetrocknet

und homogenisiert. Die Proben konnten ohne weitere Probenvorbereitung direkt an der TED-GC/MS gemessen werden.

2.2.3 Sedimentproben

Die Probenahme der Sedimente erfolgte abhängig der sedimentologischen Gegebenheiten. Feinkörnige Proben wurden mittels eines Van Veen Greifers von einem Ponton oder einer Brücke ausgenommen und grobkörnige mit Hilfe einer Edelstahlschaufel.

An der BfG erfolgte die Gefriertrocknung der Proben und anschließende Transport der Sedimentproben an die BAM.

Zur Klärung der Fragestellung, ob eine Dichteseperation der Sedimentproben von Nöten ist, wurden TED-GC/MS-Messungen von aufbereiteten Sedimentproben aus dem Rhein von 2019 verwendet. Diese Proben dienten lediglich zu Vorversuchszwecken und sind nicht Gegenstand der MP-Belastung des Rheins. Die Probenlieferung erfolgte durch den Projektpartner BfG.

Die Probenaufbereitung erfolgte über eine Siebung mittels eines Edelstahlsiebes der Firma Retsch mit einer Siebmasche von 1 mm (Abbildung 2) und anschließendes Dichteseperation von zwei Flusssedimentproben. Hierbei wurden die Fraktionen >1 mm und <1 mm gewonnen. Die weiteren Probenaufbereitungen und Untersuchungen erfolgten an der Fraktion <1 mm, da die MP als Partikel <1 mm [1] definiert sind. Die Fraktion >1 mm wurde für etwaige weitere Untersuchungen gesammelt und verwahrt. Das Ziel war es einen Überblick der Gesamtpolymermassen zu erhalten, die in der Teilprobe enthalten sind. Anhand dessen ist es möglich eine Einschätzung zu erhalten, ob eine Probenaufbereitung für eine stabile Analytik notwendig ist.

Abbildung 2: Siebung über Maschenweite 1 mm (links); Wägung des Aliquots der Fraktion <1 mm für die Aufbereitung mittels Dichteseperation (rechts)



Quelle: Wiesner, 2023

Aus der gewonnenen Fraktion <1 mm der beiden Proben wurde jeweils ein Aliquot von 50 g und 80 g entnommen, das im Weiteren mittels einer Dichteseperation aufbereitet wurde. Hierzu wurde im Vorfeld eine gesättigte Natriumiodid (NaI)-Lösung mit einer Dichte von $1,85 \text{ g/cm}^3$ hergestellt (Abbildung 3). Diese wurde über ein Glasfaserfilter gereinigt, um Kontaminationen durch Kunststoffe im NaI-Salz, sowie dem verwendeten Wasser auszuschließen. Die Proben wurden jeweils mit der NaI-Lösung in einem Erlenmeyerkolben versetzt. Im Anschluss erfolgte eine Mischung mit einem Edelstahlstab für drei Minuten, die von einer Ultraschallbehandlung für ebenfalls drei Minuten abgelöst wurde. Der Vorgang des Mischens und der

Ultraschallbehandlung wurde jeweils dreimal wiederholt. Die Probe wurde für 12-24 h ruhen gelassen, um eine effektive Sedimentation der anorganischen Bestandteile zu gewährleisten.

Abbildung 3: Bestimmung der Dichte der NaI-Lösung (links); Sedimentprobe in NaI-Lösung (mitte); Vakuumfiltrationsanlage mit Saugvorrichtung (rechts)



Quelle: Wiesner, 2023

Anschließend erfolgte die Gewinnung der schwimmenden Phase (Flotat). Das Flotat wurde hierzu mithilfe einer Schlauchpumpe (Peristaltikpumpe) in eine Vakuumfiltrationsanlage überführt und auf einen Edelstahlfilter der Firma GKD mit einer Maschenweite von $6\ \mu\text{m}$ geleitet. Nach einem vollständigen Übertrag wurde der Filterkuchen mit ausreichend MilliQ-Wasser gespült, um zurück gehaltenes NaI zu entfernen. Zum anderen wurde das anliegende Filtermaterial ausreichend nachgespült, um anhaftende Analyten auf dem Filterkuchen zu transportieren. In Abbildung 3 ist der Aufbau der Filtrationsanlage und die Versuchsdurchführung dargestellt.

Der Filterkuchen wurde in einem nächsten Schritt mithilfe eines Silikonspatels und Wasser in ein Becherglas überführt und gemeinsam mit dem Edelstahlfilter für drei Minuten mit Ultraschall behandelt. Der Filter wurde im Anschluss aus dem Becherglas entfernt und gespült, um anhaftende Analyten nicht zu verlieren. Bei $50\ \text{°C}$ wurde die Wasser-Filterkuchensuspension in einem Trockenschrank bis zum vollständigen Verdampfen des Wassers gelagert.

Abschließend wurde das Flotat gewogen und für die Messung mittels TED-GC/MS vorbereitet. Hierzu wurde ein Aliquot von jeweils $\sim 13\ \text{mg}$ in einen $150\ \mu\text{L}$ Alox-Tiegel überführt, mit $4,4\ \mu\text{g}$ des Internen Standards versetzt und per TED-GC/MS gemessen. Zu Quantifizierungszwecken wurde nochmals ein Aliquot von jeweils $\sim 13\ \text{mg}$ entnommen, mit $4,4\ \mu\text{g}$ Internen Standard und mit entsprechenden reinen Kunststoff-Partikeln bekannter Massen versetzt (Standardaddition).

Es konnten vier Polymere (PE, PP, PS, SBR) identifiziert und quantifiziert werden. Es gilt zu beachten, dass der PS-Gehalt nicht repräsentativ ist, da die Transportbehälter dieser älteren Proben aus PS bestanden. In den Flotaten konnten Polymer-Massegehalte von $2,4\text{-}25,7\ \mu\text{g}/\text{mg}$ (Probe 1) und $0,14\text{-}3,4\ \mu\text{g}/\text{mg}$ (Probe 2) nachgewiesen werden. Zurückgerechnet auf die aufbereitete Ausgangsmasse ergeben sich Absolutpolymermassen von $0,44\text{-}4,72\ \text{mg}$ in $50\ \text{g}$ Ausgangsmasse (Probe 1) und $0,44\text{-}10,64\ \text{mg}$ in $80\ \text{g}$ Ausgangsmasse (Probe 2) (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Tabelle 2: Absolutpolymermasse in der Ausgangsprobe

Probe	PE (mg)	PP (mg)	SBR (mg)	PS (mg)
Probe 1	10,64	-	0,44	2,23
Probe 2	4,72	0,44	0,70	1,31

In den Voruntersuchungen zeigte sich, dass die Proben der Flusssedimente eine Aufkonzentrierung der Kunststoffe (Analyten) und somit eine Reduzierung der anorganischen Sedimente (Matrix) erfordern, um ein Erreichen der Nachweisgrenzen zu gewährleisten. Zusätzlich ist aufgrund der geringen Analyt-Absolutmassen davon auszugehen, dass die Analytverteilung in der Teilprobe, die für die TED-GC/MS genutzt wird, ohne vorherige Probenaufbereitung nicht homogen ist.

Alle von der BfG an die BAM verschickten Sedimentproben wurden entsprechend der zuvor beschriebenen Methodik aufbereitet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2 dargestellt.

2.3 Methodenvergleich

Im Rahmen des Projektes wurde ein Methodenvergleich zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastik zwischen verschiedenen thermoanalytischen Messverfahren durchgeführt: TGA-MS (BAM), TGA-FTIR (BAM), TED-GC/MS (BAM) und der PY-GC/MS (BfG). Als Probenmaterial wurden die reinen Referenzpolymere PE, PP, PS, PET und PVC gemessen. Die Ergebnisse werden im Folgenden präsentiert.

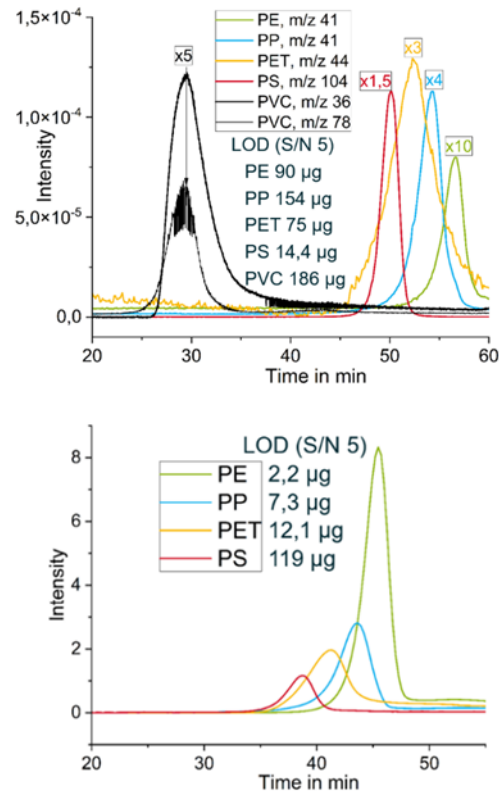
2.3.1 Methodenvergleich zwischen TGA-MS, TGA-FTIR und TED-GC/MS

TGA-MS

Instrumentierung/Methode: Probenmaterial in 65 µL Aluminiumoxidtiegeln wurde in einer Thermowaage STA7200 (Hitachi, Oxford, GB) unter einem Stickstoffstrom von 200 mL/min von 25-600 °C mit einer Heizrate von 10 K/min pyrolysiert. Die Zersetzungsprodukte wurden im beheizten Kopplungsmodul (280 °C, REDshift, San Giorgio, IT) im Verhältnis 1:200 gesplittet und über die Transferkapillare (280 °C, REDshift) dem Massenspektrometer (GSD 320 Thermostar, Pfeiffer-Vacuum, Asslar, DE) zugeführt. Nach dem beheizten Einlass (150°C) wurde mit 70 eV ionisiert (EI) und im SIM-Modus gemessen.

Aus dem jeweiligen Signal-zu-Rausch-Verhältnis von ausgewählten Ionenspuren wurden die Nachweisgrenzen der Polymere kalkuliert. Diese reichen von 15 µg (PS) bis 186 µg (PVC), liegen höher als bei der TED-GC/MS mit max. 2,2 µg (PE) und sind nicht geeignet zum MP-Nachweis in Schwebstoffen aus dem Rhein, siehe Abbildung 4 Links. Aufgrund der hohen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie der geringen Probenmenge, die bei diesem Messsystem verwendbar ist, wurde die TGA-MS im Projekt nicht weiter berücksichtigt.

Abbildung 4: Ausgewählte Ionenspuren der TGA-MS und LODs der Reinpolymere (Links). Die Ionenspuren wurden zur besseren Sichtbarkeits teils skaliert, z.B. x5. Freisetzungsraten ausgesuchter IR-Schwingungen (oben) und LODs der Reinpolymere (unten); LOD=Nachweisgrenze



Quelle: eigene Darstellung, BAM

TGA-FTIR

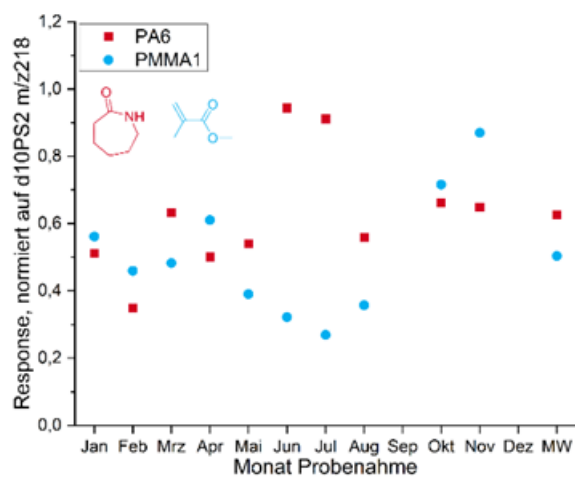
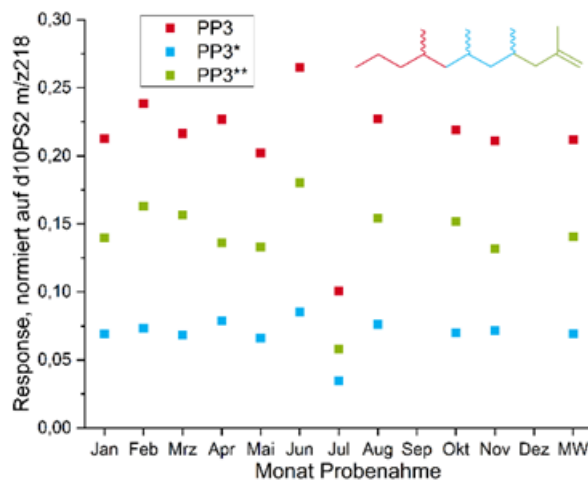
Instrumentierung/Methode: Probenmaterial in 150 µL Aluminiumoxidtiegeln wurde in einer Thermowaage TGA/DSC3+ (MettlerToledo, Columbus, USA) unter einem Stickstoffstrom von 30 mL/min von 25-600 °C mit einer Heizrate von 10 K/min pyrolysiert. Die Zersetzungsprodukte wurden über eine Transferkapillare (250 °C, Thermo Fisher, Waltham, USA) dem Fouriertransform Infrarotspektroskop (Nicolet iS50 Advanced FTIR, Thermo Fisher) zugeführt. Hier wurden bei 260 °C Zellentemperatur laufend Infrarotspektren im Bereich $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgezeichnet. Je 16 Messungen wurden zu einem Spektrum vereint.

Aus dem jeweiligen Signal-zu-Rausch-Verhältnis von Freisetzungsratendarstellungen charakteristischer Infrarotschwingungen wurden Nachweisgrenzen für diese Polymere berechnet. Diese reichen von 2,2 µg (PE) bis 119 µg (PS), siehe Abbildung 4 rechts. Während die Nachweisgrenzen für PP, PET und PS das Verfahren für MP-Bestimmungen in Rhein-Schwebstoffen ungeeignet scheinen lassen, ist die niedrige Nachweisgrenze für PE bemerkenswert. Diese schien geeignet, Befunde der Hauptmethoden (Py-GC/MS und TED-GC/MS) für PE verifizieren zu können. Im weiteren Projektverlauf konnte allerdings gezeigt werden, dass für Proben mit Matrix keine verlässlichen Informationen generiert werden können. Je nach ausgewerteter IR-Schwingung wurden erheblich unterschiedliche Ergebnisse gefunden, so dass weder BAM- noch BfG-Ergebnisse für PE-Gehalte verifiziert werden konnten. Falschpositiv-Signale, die bei der Pyrolyse der organischen Bestandteile der Matrix entstehen, können nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Mit diesen Signalen muss jedoch gerechnet werden (Goedecke, 2020). Auch aus diesem Grund wurde auf weitere Untersuchungen für diese Methode verzichtet.

Matrixeffekte und Methodvalidierung: TED-GC/MS mit Normalmethode

Instrumentierung/Methode: Probenmaterial in 150 µL Aluminiumoxidtiegeln wurde in einer Thermowaage TGA2 (MettlerToledo) unter einem Stickstoffstrom von 30 mL/min von 25-600 °C mit einer Heizrate von 10 K/min pyrolysiert. Die Zersetzungsprodukte wurden über ein beheiztes Kopplungsmodul (240 °C, Gerstel, Mülheim a.d.R., DE und BAM) einer Festphase (40 °C, SorbStar, Envea, Vohenstrauß, DE) zugeführt. Die beladene Festphase wurde durch einen Autosampler (MPS2, Gerstel) zur TDU-GC/MS transportiert. Die Desorption der Zersetzungsprodukte geschah im Thermodesorptionsmodul (TDU, 50-200 °C, 5 min isotherm, He-Strom, Gerstel), die Kryofokussierung im Kaltaufgabesystem (KAS, -100 °C, Gerstel). Die Injektion erfolgte von dort durch schnelles Aufheizen (-100-270 °C, 12 K/s) auf die Trennsäule (HP5ms, 1 ml/min He, 40-300 °C, 5 K/min, Agilent, Palo Alto, USA) im GC-System (7890, Agilent). Nach chromatografischer Trennung wurde im Massenspektrometer (EI, 70 eV, scan-mode, Agilent) detektiert.

Abbildung 5: Responsefaktoren für ausgewählte Polymerzeretzungsprodukte in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt der Rheinschwebstoffproben; Responsefaktoren für PP als Beispiel der stabilen Polymergruppe (oben) und Responsefaktoren für PA6 und PMMA als Beispiel der nicht stabilen Polymergruppe (unten)



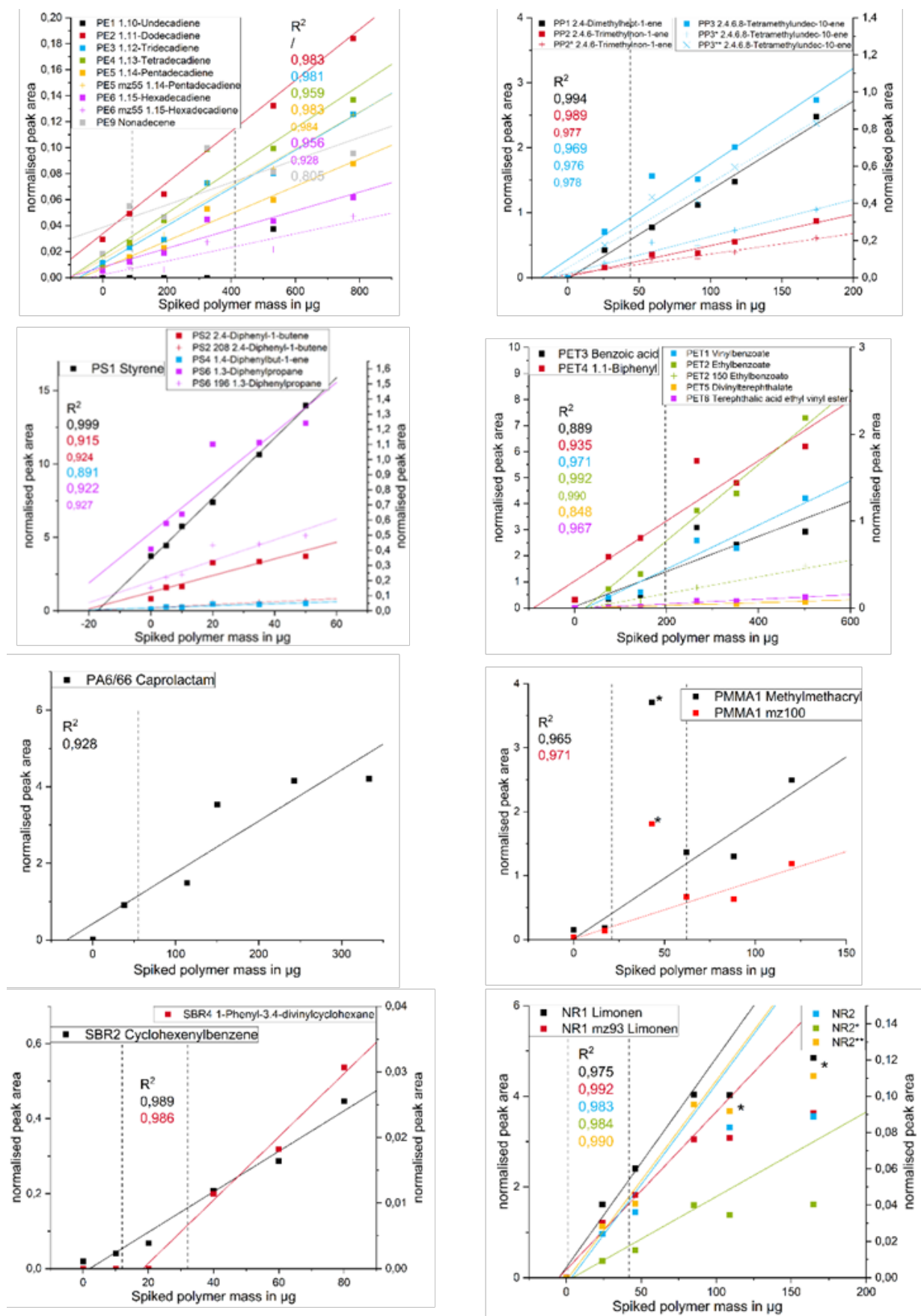
Quelle: eigene Darstellung, BAM

Die BfG stellte zehn Monatsmischproben (Januar-August, Oktober-November) von Rheinschwebstoffen zur Verfügung, die 2018 innerhalb anderer Projekte gewonnen wurden. Die Proben wurden nicht plastikfrei genommen, sodass die Befunde zu MP-Gehalten nicht unbedingt den tatsächlichen Umweltkonzentrationen entsprechen. Zum Zwecke der Untersuchung von Matrixeffekten und zum Methodenvergleich waren diese Proben dennoch geeignet. Ein Aliquot jeder Probe wurde per TED-GC/MS gemessen und ein weiterer Aliquot mit den Polymeren PE, PS, PP, PET, PMMA, PA6, NR, SBR, PVC dotiert und erneut gemessen. Hierdurch können die Matrixeffekte auf die Responsefaktoren der Polymermarker von Monat zu Monat verglichen werden. Es zeigte sich, dass die Responsefaktoren der spezifischen Polymerzersetzungsprodukte (Markermoleküle) einiger Polymere (PE, PS, PP, PET, SBR) über das Jahr stabil bleiben, während die Markermoleküle anderer Polymere (PMMA, PA6, NR) stark von der unterschiedlichen Matrixzusammensetzung beeinflusst werden. Da die genaue Zusammensetzung der komplexen Matrix unbekannt ist, kann kein Rückschluss auf eine bestimmte Komponente gegeben werden und es bedarf weiterer Untersuchungen, dass konkrete Ausmaß zu benennen. Die zweite Polymergruppe muss deshalb häufiger kalibriert werden als die erste, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. Abbildung 5 zeigt beispielhaft den temporären Verlauf der Responsefaktoren für ausgewählte Markermoleküle, die bei einer homogenen Matrix den gleichen Wert besitzen sollten.

Linearität

Der lineare Bereich der TED-GC/MS wurde anhand von Aufstockversuchen mit einer Rheinschwebstoffprobe untersucht. Hierbei wurden für diese Matrix Abweichungen vom linearen Anstieg bei PS ab 20 µg und bei NR ab 80 µg beobachtet.

Abbildung 6: Lineare Meßbereiche der TED-GC/MS der untersuchten Polymere bzw. deren Zersetzungsprodukte



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Für PA6 ist die Abschätzung des linearen Bereichs durch die hohe Streuung der Daten nicht gelungen. Für die Polymere PE, PP, PET, PMMA und SBR konnten im eingesetzten Messbereich (PE: bis 780 µg, PP: bis 174 µg, PET: bis 502 µg, PMMA: bis 120 µg, PS bis 20 µg, NR bis 80 µg und SBR: bis 80 µg) keine Abweichungen vom linearen Ansprechverhalten beobachtet werden, siehe Abbildung 6. Bisher durch Aufstockmessungen generierte Ergebnisse fanden damit stets im linearen Bereich statt; das gilt auch für Daten zu PS und NR.

Tabelle 3: Übersicht der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Methodenvergleiches TGA-MS<->TGA-FTIR<->TED-GC/MS

Polymer	LOD/LOQ (TGA-MS) (µg)	LOD/LOQ (TGA-FTIR) (µg)	LOD/LOQ (TED-GC/MS) (µg)
PE	90/180	2,2/4,4	1,1/2,2
PP	154/308	7,3/15	0,14/0,28
PS	15/29	119/238	0,02/0,04

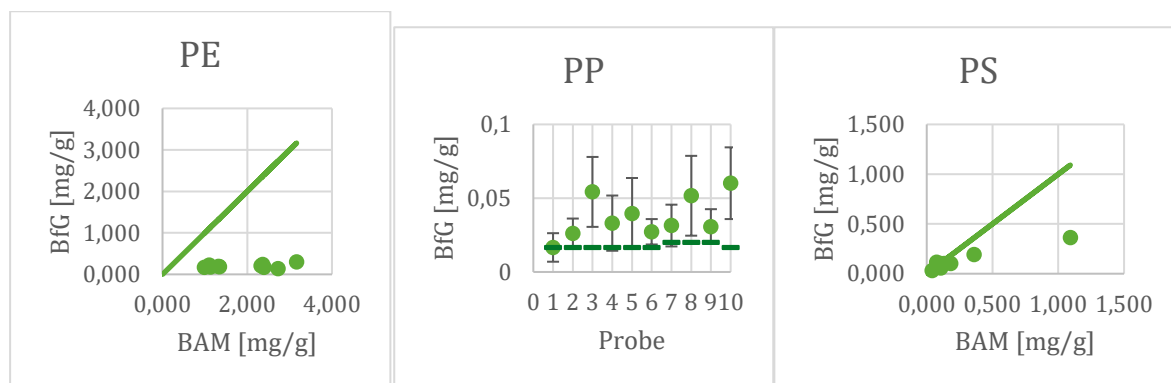
Eine Zusammenfassung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Methodesvergleiches TGA-MS, TGA-FTIR und TED-GC/MS ist in Tabelle 3 dargestellt. Da die TED-GC/MS als Methode für die meisten Polymere die geringsten LODs und LOQs besitzt, wurde die Optimierung der Methode durchgeführt. Dies ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

2.3.2 Methodenvergleich zwischen TED-GC/MS und Py-GC/MS

Zum Vergleich der primär eingesetzten Analyseverfahren Py-GC/MS an der BfG und TED-GC/MS an der BAM kamen zwei Probensätze zum Einsatz: zehn Monatsmischproben von Rheinschwebstoffen, zur Verfügung gestellt von der BfG und fünf Proben aus der Donau, zur Verfügung gestellt vom UBA. Es zeigten sich unterschiedliche Stärken und Schwächen der eingesetzten Techniken: Beim Py-GC/MS-Verfahren werden die festen Proben vorbehandelt und anschließend extrahiert. Analysiert wird der Extrakt. Durch Aufreinigung des Probenmaterials und Aufkonzentrieren der Analyten werden tiefere Nachweisgrenzen als bei der TED-GC/MS erhalten, was sich besonders bei den Ergebnissen für PP zeigt (Abbildung 6): Per Py-GC/MS wird PP in 10/10 Rheinproben und 3/5 Donauproben gefunden; per TED-GC/MS ließen sich in keiner Probe PP-Zersetzungsprodukte finden. Der direkte Einsatz des Probenmaterials bei der TED-GC/MS erlaubt hingegen die Bestimmung von Polymeren, die mit gängigen organischen Lösemitteln (z.B. Tetrahydrofuran) nicht quantitativ löslich sind, die durch ihren hohen Vernetzungsgrad nicht mittels ASE extrahierbar sind (NR, SBR) sowie von Polymeren, die nicht erfasst werden können, weil sie schon im Reinigungsschritt mittels Methanol extrahiert werden (PMMA). Es wurden, je nach Analysetechnik, deutlich unterschiedliche Befunde zu PE-Gehalten in den Rheinproben ermittelt. Abbildung 7 zeigt einen Vergleich der Bestimmungsgrenzen (LOQ) für PE und PS dargestellt als durchgehende Linie mit den Massen detektiert von BfG und BAM (Punkt) an Aliquoten der gleichen Proben mit jeweils unterschiedlichen Gehalten. Es wird deutlich, dass sowohl bei PS insbesondere aber bei PE eine höhere Masse an der TED-GC/MS detektiert wird. PE ist ein Polymer, welches in gängigen organischen Lösemitteln nicht quantitativ löslich ist, so dass bei der Py-GC/MS Methode vermutlich ein Teil während der Extraktion im Feststoff zurückbleibt. Zusätzlich sind mutmaßlich eingeschränkte Wiederfindungen von (gealterten) PE-Partikeln durch Verluste im Extraktionsschritt (im

Vorbehandlungsschritt) beim Einsatz der ASE möglich. Auf Seiten der TED-GC/MS kann es bei der Verwendung der üblichen Markermoleküle durch Matrixkomponenten zu falschpositiven PE-Resultaten führen, wenn diese sich bei der thermischen Extraktion in die gleichen Fragmente wie PE zersetzen (z.B. Fette, Wachse)

Abbildung 7: Vergleich der Ergebnisse der Monatsmischproben vom Rhein (Mitte: LOQ der TED-GC/MS als dunkelgrüner waagerechter Strich)



Quelle: eigene Darstellung, BAM/BfG

Die Ergebnisse beider Verfahren sind für PS sehr viel ähnlicher besonders bei kleinen Massen. Weitere Polymere wie PA oder PET wurden nicht gefunden. Besser vergleichbare Ergebnisse wurden bei der Messung von ASE-Extrakten durch beide Institute erzielt (Tabelle 4). Der Vergleich zeigt, dass die Art der Probenvorbereitung (TGA mit Festphasensorption und ASE-Aufreinigung und -extraktion) für die unterschiedlichen MP-Befunde verantwortlich ist.

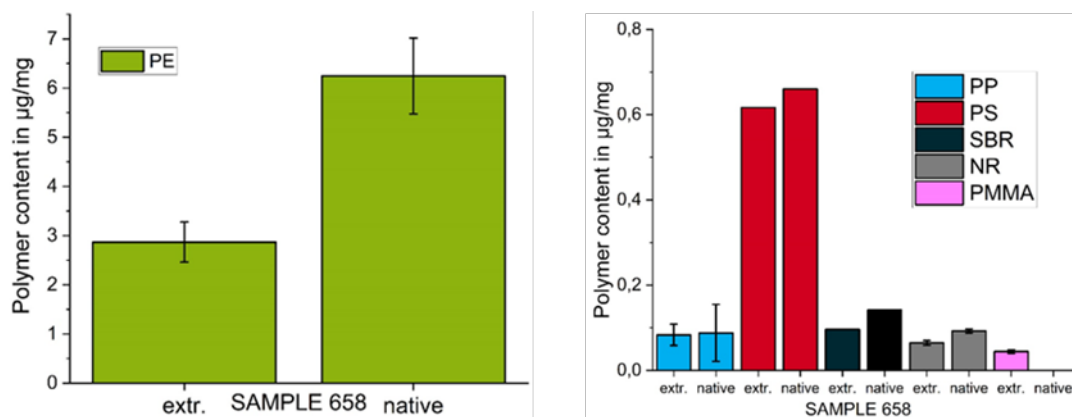
Tabelle 4: Vergleich der Ergebnisse der Extrakte ausgewählter Monatsmischproben vom Rhein sowie einer Polymerstandardmischung in mg/g (Bsp.: Extr_Rh_Sed_Mrz = Extrakte Rhein Sedimentationskasten_März)

Probe	PE (mg/g) - BAM	PP (mg/g) - BAM	PS (Dimer) (mg/g) - BAM	PS (Monomer) (mg/g) - BAM	PE (mg/g) - BfG	PP (mg/g) - BfG	PS (mg/g) - BfG
Extr_Rh_Sed_Mrz	1,1	0,08	0,17	0,589	1,1 ± 0,3	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Extr_Rh_Sed_Mai	1,2	0,08	0,11	0,58	1,0 ± 0,3	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,2
Extr_Rh_Sed_Jun	0,6	0,05	0,06	0,437	0,7 ± 0,2	0,14 ± 0,04	0,38 ± 0,08
Extr_Rh_Sed_Aug	1,8	0,12	0,09	0,445	1,5 ± 0,4	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,2
Std_Mix 1,25 mg/g	4,2	1,61	0,06	0,439	1,1 ± 0,1	1,14 ± 0,05	0,35 ± 0,13

Der Effekt der Probenvorbereitung per ASE wurde an der BAM anhand einer Rheinschwebstoffprobe aus dem Monitoring untersucht. Dafür wurde das Vorgehen der BfG adaptiert und Probenmaterial in einer Soxhlethülse mit Methanol in der ASE extrahiert. Es wurden dieselben Parameter wie sie die BfG nutzt (u.a. Druck und Temperatur) verwendet. Die so gereinigte Probe wurde per TGA und TED-GC/MS analysiert. Im Gegensatz zur BfG wurde jedoch die Feststoffprobe untersucht, nicht das Extrakt. Es zeigte sich nur eine geringe Veränderung (15,57-15,60% zu 15,05-15,36%) beim Anteil an pyrolysierbarer Organik (TGA, hier: Masseverlust zwischen 200 und 500 °C, N₂). Die gemessenen PE-Gehalte hingegen wurden durch den Extraktionsschritt ungefähr halbiert, siehe Abbildung 8 links. Es konnte jedoch nicht

festgestellt werden, ob Probenbestandteile extrahiert wurden, die falschpositive PE-Signale verursachten oder aber PE - gealtert oder angealtert - verloren ging. Die Massengehalte anderer in der Probe enthaltener Polymere (PP, PS, SBR, NR, Abbildung 8 rechts) wurden geringfügig verringert. Diese weisen aber gänzlich andere Löslichkeiten auf als PE und die Ergebnisse lassen sich deshalb nicht gegenseitig übertragen. Die Ergebnisstreuung für PP konnte durch die Extraktion verbessert werden, da ein weiterer PP-Marker ausgewertet werden konnte, der zuvor durch Matrixeffekte unterdrückt war. Interessanterweise konnte in der vorbehandelten Probe PMMA gefunden werden, dass in der nativen Probe nicht detektierbar war, siehe Abbildung 8 rechts. Ob das PMMA aufgrund der Aufreinigung oder einer Kontamination sichtbar wurde, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

Abbildung 8: Vergleich der Polymergehalte einer Rheinschwebstoffprobe vor und nach einer ASE-Vorbehandlung und anschließender Messung mit der TED-GC/MS (gemessen wird der feste Rückstand, aus dem lösliche Stoffe wie Fette extrahiert wurden)



Quelle: eigene Darstellung, BAM

In den Vergleichsproben der Donau wurden PE, PP (nur BfG), PS und SBR gefunden. Die gleichen Trends, wie für die Rheinproben beschrieben, wurden auch hier beobachtet. Allerdings waren diese Proben extrem niedrig belastet, siehe Tabelle 5. Die Analysentechniken Py-GC/MS und TED-GC/MS erzeugen durch ihre unterschiedlichen Vor- und Nachteile nur eingeschränkt vergleichbare Ergebnisse, sie können sich aber gegenseitig ergänzen. Beim Erstellen einer Harmonisierungsvorlage sollte die Fragestellung nach dem individuell zu bewertenden Polymer Beachtung finden.

Zur Klärung der Abweichungen bei den PE-Gehalten zwischen den beiden Methoden wurden unterschiedliche PE-Sorten von der BAM zur Verfügung gestellt. Sie wurden von der BfG extrahiert und als Reinsubstanzen ohne zusätzliche Matrix gemessen. Bezogen auf den von der BfG für die Kalibrierung verwendeten PE-Standard ergaben sich ohne Extraktion max. 26 % Abweichung und mit Extraktion 44 % Abweichung zu 100 % Einwaage (Tabelle 6).

Tabelle 5: Vergleich der Ergebnisse der Donauschwebstoffproben

	PE (ng/mg) - BfG	PE (ng/mg) - BAM	PP (ng/mg) - BfG	PP (ng/mg) - BAM	PS (ng/mg) - BfG	PS (ng/mg) - BAM	SBR (ng/mg) - BfG	SBR (ng/mg) - BAM
D31	19,0	0,0	15,0	0,0	26,1	41,1	-	29,7
D48	21,1	453,0	0,0	0,0	4,3	14,8	-	26,2

	PE (ng/mg) - BfG	PE (ng/mg) - BAM	PP (ng/mg) - BfG	PP (ng/mg) - BAM	PS (ng/mg) - BfG	PS (ng/mg) - BAM	SBR (ng/mg) - BfG	SBR (ng/mg) - BAM
D50	0,0	194,0	0,0	0,0	11,8	7,9	-	25,3
D54	5,2	1526,0	106,7	0,0	32,3	21,0	-	47,0
D56	47,5	0,0	20,7	0,0	14,6	45,2	-	19,8

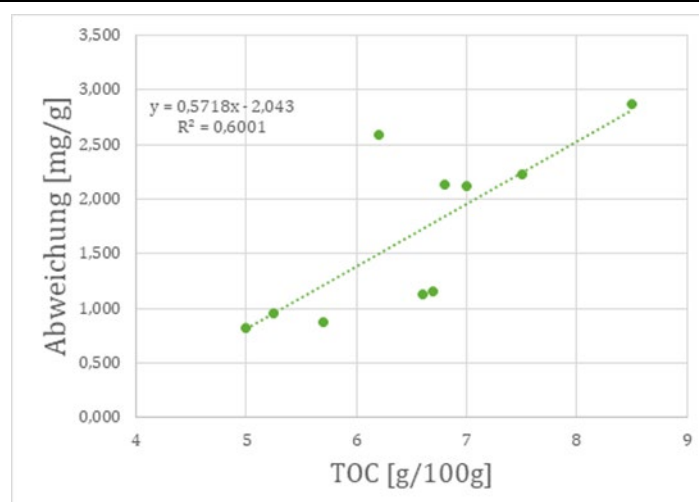
Diese Minderbefunde lassen sich im Fall des gealterten PE gegebenenfalls durch oxidative Prozesse und damit einhergehende chemische Veränderung des Polymers, die zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Pyrolysegase führen, erklären. Die gefundenen Abweichungen können allerdings nicht die Unterschiede zwischen den Analysenergebnissen von BfG und BAM erklären, welche deutlich größer ausfielen (bis zu Faktor 10).

Tabelle 6: Extraktion verschiedener PE-Sorten (Messung Py-GC/MS mit und ohne ASE Extraktion)

PE-Sorte	Wiederfindung ohne Extraktion Py-GC/MS (%)	Wiederfindung nach Extraktion Py-GC/MS (%)
PE (BfG Kalibrierstandard)	100 ± 12	82 ± 10
LDPE (BAM)	88 ± 7	64 ± 26
HDPE (BAM, gealtert)	74 ± 10	56 ± 27
UHMW-PE (BAM, 22 µm)	98 ± 16	67 ± 4

Einen Hinweis darauf, dass die von der BAM gefundenen höheren PE-Gehalte auf durch die organische Matrix hervorgerufene Überbefunde zurückzuführen sind, liefert eine Auftragung der Diskrepanz zwischen den Methoden gegen den TOC-Gehalt in den Proben (Abbildung 9). Mit steigendem Organikgehalt in den Proben nimmt auch die Abweichung zwischen den Methoden zu. Die von der BfG eingesetzte Methode führt zu einer starken Abreicherung der organischen Bestandteile in der Probe, welche durch die Freisetzung von Störsubstanzen zu Überbefunden führen können.

Abbildung 9: Vergleich der Ergebnisdifferenzen (PE-Gehalte BAM-BfG) und der TOC-Gehalte der Monatsmischproben vom Rhein



Quelle: eigene Darstellung, BAM/BfG

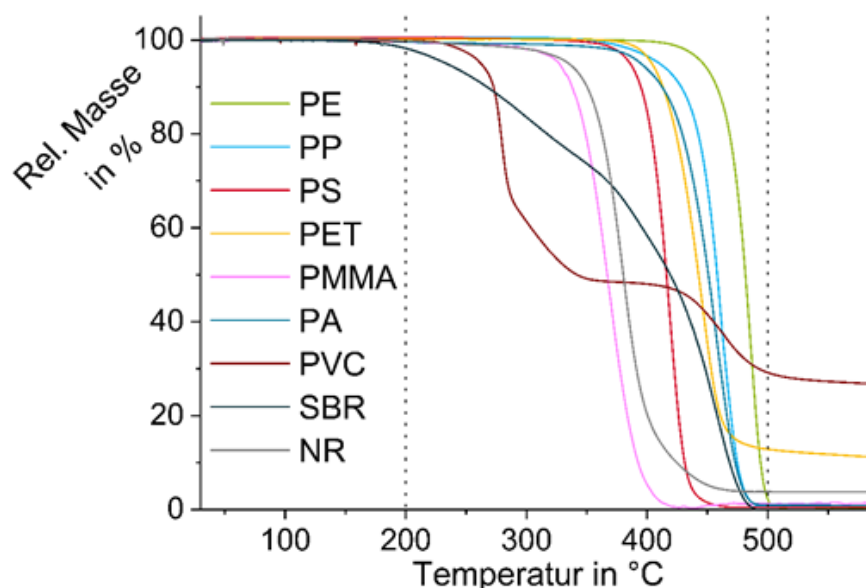
2.4 Optimierung der Messparameter mit der TED-GC/MS zugunsten einer Kurzmethode

Um qualitativ hochwertige Ergebnisse zu erzielen, sind beim TED-GC/MS-Verfahren zahlreiche zusätzliche Messungen im Rahmen der Qualitätssicherung erforderlich, insbesondere die häufige Aufnahme von Blindwerten. Zusätzlich ist ein hohes Probenaufkommen zu erwarten, so dass die TED-GC/MS-Standardmethode (Dümichen, 2019, Eisentraut, 2019, Abdolapur Monikh, 2023) zugunsten höherer Messgeschwindigkeiten überarbeitet wurde. Dazu wurden die einzelnen Schritte des Analysenverfahrens optimiert und ein verschachtelter Messbetrieb eingeführt.

Die Methodenüberarbeitung umfasste eine Verkürzung der Messzeit durch die Optimierung der ineinandergreifenden Einzelsysteme (TGA und GC/MS) der TED-GC/MS und deren zeitlich verbesserte Abstimmung aufeinander.

Im ersten Schritt, dem analytischen TGA-Lauf, wurde der Temperaturbereich von 25-600 °C auf 200-500 °C reduziert. Diese Reduktion ist möglich, da Polymere, die relevant in der Thematik MP sind, sich in diesem Temperaturbereich zersetzen (Abbildung 10). Durch die Einschränkung des Temperaturbereiches verringert sich zum einen die Messzeit im Aufheizschritt, zum anderen gelangt die TGA sehr viel schneller wieder in den Ausgangszustand, da das Abkühlen auf 25 °C viel Zeit in Anspruch nahm. Des Weiteren entfällt ein Zwischenschritt, den die TGA automatisch in alle Methoden implementiert: Das Anfahren und Stabilisieren eines Temperaturniveaus von 500 °C zur Tiegelentnahme. Dieser zusätzliche Schritt entfällt, da die 500 °C am Ende der neuen analytischen TGA-Methode ohnehin erreicht werden. Beim Start der analytischen TGA-Messung benötigt das Modul einige Zeit, um die Parameter Masse und Temperatur zu stabilisieren. Im neuen Standardverfahren wird diese Zeitspanne in der Regel auf zwei Minuten limitiert. Der Einfluss auf die TGA-Kurven ist marginal während sich der Zeitvorteil schnell aufsummiert.

Abbildung 10: TGA-Kurven von MP-relevanten Polymeren



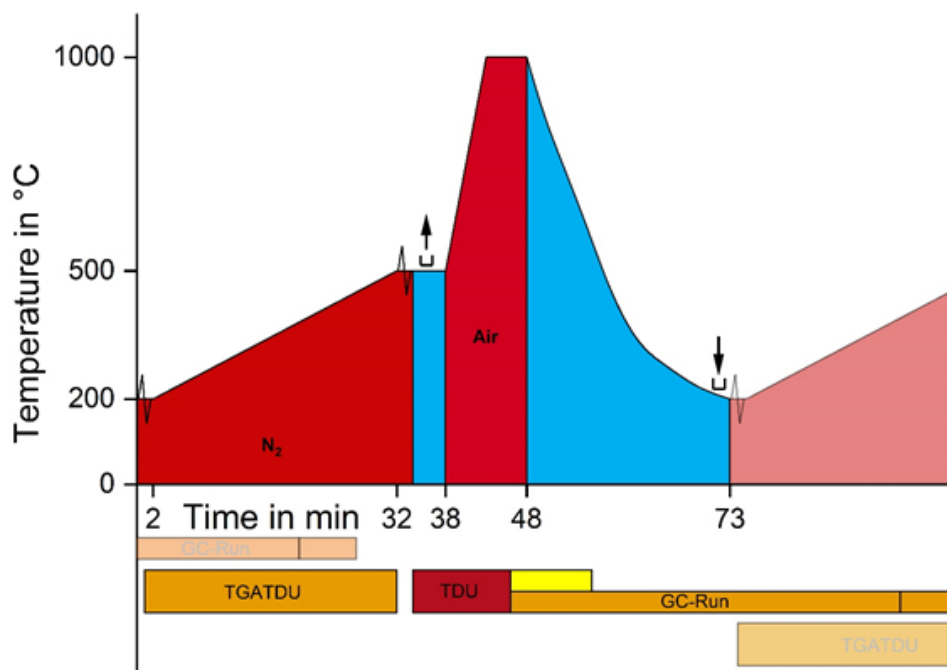
Quelle: eigene Darstellung, BAM

Der nächste Schritt im TED-GC/MS-Verfahren ist das Ausheizen der TGA bei 1000 °C unter oxidativen Bedingungen zur Reinigung des Ofenraumes. Hierbei soll ein Verschleppen von Analytresten von Messung zu Messung verhindert werden. Es zeigte sich jedoch, dass das Ausheizen nicht ausreicht, um diese Memory-Effekte zu unterbinden und der Schritt verkürzt werden kann. Um dennoch Verschleppungen von echten Messergebnissen unterscheiden zu können, wird vor jeder Messung ein Blindwert aufgezeichnet und dessen Resultate von der Probenmessung subtrahiert.

Im GC-Programm der Methode konnte ebenfalls Zeit gewonnen werden. Nach Minute 30 eluieren keine MP-relevanten Zersetzungsprodukte mehr von der Säule, so dass ab diesem Zeitpunkt die Endtemperatur mit einer höheren Heizrate angesteuert werden kann. Aus demselben Grund sind keine Anpassungen bei der Auswertung der Chromatogramme erforderlich.

Das TED-GC/MS-System bietet dank der Gerstel-Software Maestro die Möglichkeit zum verschachtelten Messen. Dabei werden die ersten Schritte des Verfahrens an einer Probe durchgeführt, während die vorherige Probenmessung noch in Bearbeitung ist. Abbildung 11 zeigt den neuen Messablauf schematisch. Die bisher verwendete Standardmethode war im Kontext der MP-Analyse eine der schnelleren Methoden mit hoher Informationsdichte; durch die Summe der getroffenen Maßnahmen kann die bisherige Messgeschwindigkeit ohne Informationsverlust nochmals verdoppelt werden.

Abbildung 11: Schematischer Ablauf der überarbeiteten Methode. Oberer Bereich: Verlauf der TGA-Methoden, unterer Bereich: Darstellung des GC-Laufes



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Die umfassende Überarbeitung der TED-GC/MS Routinemethode zog eine neue Validierung nach sich. Da das Temperaturprogramm verändert wurde (von ursprünglich 25-600 °C auf 200-500 °C) muss das Polymerdegradationsverhalten untersucht werden, um Änderungen in den Nachweisgrenzen, Grenzen der Linearität der spezifischen Polymerdegradationsprodukte für

Quantifizierungszwecke, die Reproduzierbarkeit von Messungen und Veränderungen in der Querkontamination durch Verschleppungen aufzunehmen.

Nachweisgrenzen

Zur Überprüfung der Nachweisgrenzen wurden Referenzpolymere wie in vorherigen Untersuchungen im Projekt verwendet. Diese kamen sowohl einzeln ohne Matrix als auch in Verbindung mit Rheinschwebstoffmatrix zum Einsatz. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Alle Nachweisgrenzen der relevanten Polymere konnten verbessert werden. Die Verbesserungen im Vergleich zur letzten Bestimmung mit der alten Methode (2018) sind jedoch nicht zwangsläufig auf die neue Routinemethode (2022) zurückzuführen, sondern können auch mit anderen Maßnahmen oder dem allgemeinen Gerätezustand seit der letzten Untersuchung der Nachweisgrenzen zusammenhängen.

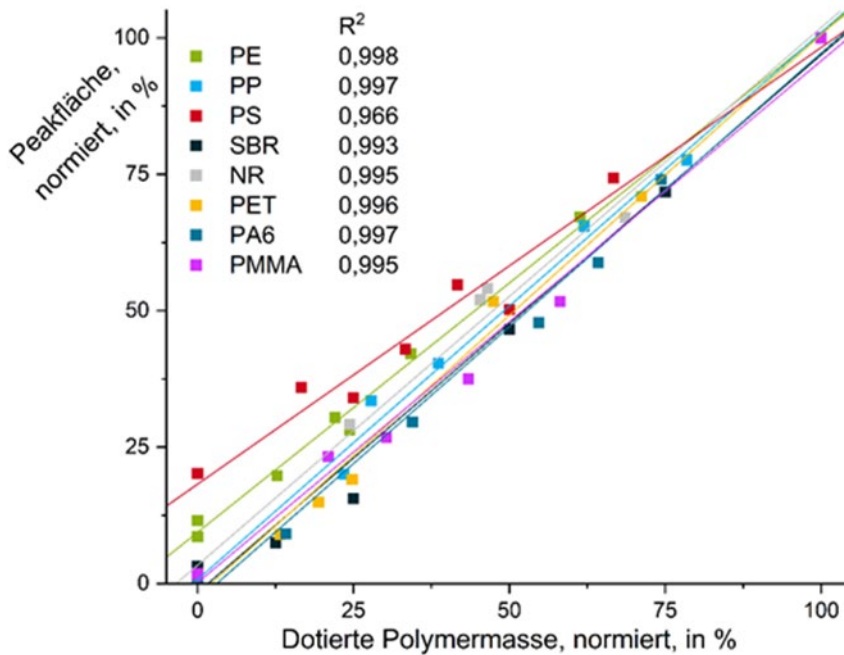
Tabelle 7: Vergleich der Nachweisgrenzen 2018 mit initialer Messmethode (bisheriger Standardmethode) und 2022 mit optimierter Methode, jeweils mit und ohne SPM-Matrix

Nachweisgrenze	Ohne Matrix	Ohne Matrix	Mit Rhein-SPM	Mit Rhein-SPM
Polymer	2018	2022	2018	2022
	µg	µg	µg	µg
PE	2,2	1,1	15	14
PP	0,14	0,04	0,25	0,21
PS	0,08	0,02	0,80	0,30
PET	0,24	0,20	1,68	0,63
PMMA	0,12	0,04	1,91	0,46
PA6	0,24	0,06	0,31	0,29
SBR	0,06	0,06	0,57	0,33
NR	0,03	0,06	0,12	0,07

Linearität

Das lineare Ansprechverhalten der Methode auf die Polymermenge in der Analysenprobe wurde anhand von Rheinschwebstoffen untersucht, die mit unterschiedlichen Polymermassen dotiert wurden. Im Vergleich zur initialen Messmethode (bisher genutzten Standardmethode) ist der lineare Bereich ähnlich und nur für PS etwas besser als bisher: 30 µg statt 20 µg zeigen lineare Abhängigkeiten. Unterschiedliche Polymere weisen aufgrund ihrer verschiedenen Zersetzungsreaktionen und -produkte stark unterschiedliche Empfindlichkeiten bei der Messung per TED-GC/MS auf. Die eingesetzten Polymermengen variieren deshalb von 5-30 µg (PS) und 100-800 µg (PE). Um die Ergebnisse in einer Grafik darstellen zu können, sind sowohl die erhaltenen Peakflächen als auch die eingesetzten Polymermengen auf ihr jeweiliges Maximum normiert, siehe Abbildung 12. Da die verwendete Probenmatrix Polymere enthielt, verlaufen nicht alle Kurven durch den Koordinatenursprung.

Abbildung 12: Kalibrierkurven ausgesuchter Markerverbindungen der relevanten Polymere in einer Rheinschwebstoffmatrix (optimierte Methode)

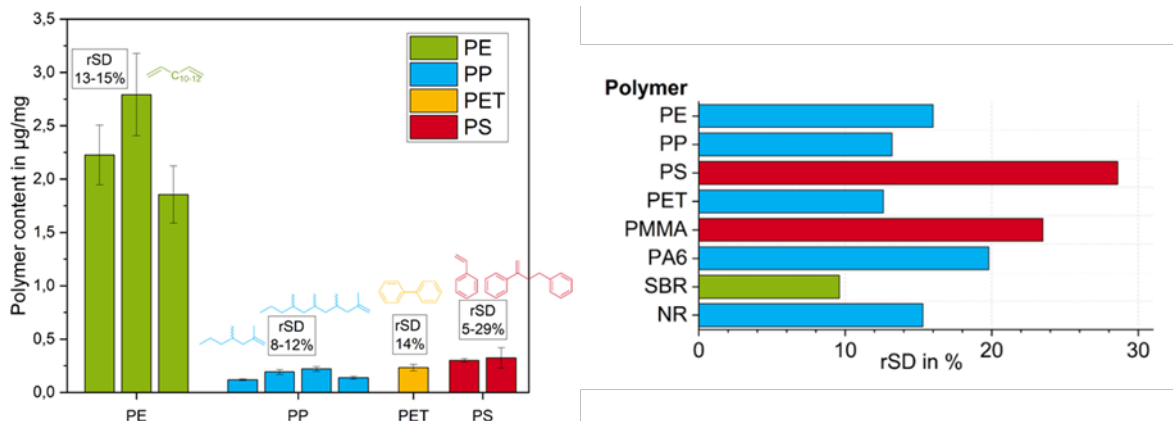


Quelle: eigene Darstellung, BAM

Reproduzierbarkeit

Die Streuung der Messergebnisse wurde anhand einer Rheinschwebstoffmatrix untersucht. Es wurde zehn Mal mit Polymermengen in einem ähnlichen Massebereich dotiert. Die Streuung findet bei den beiden Methoden in einem vergleichbaren Bereich statt (Abbildung 13).

Abbildung 13: Vergleich der Reproduzierbarkeit mit der initialen Messmethode (Links), optimierte Methode (Kurzmethode) (Rechts)



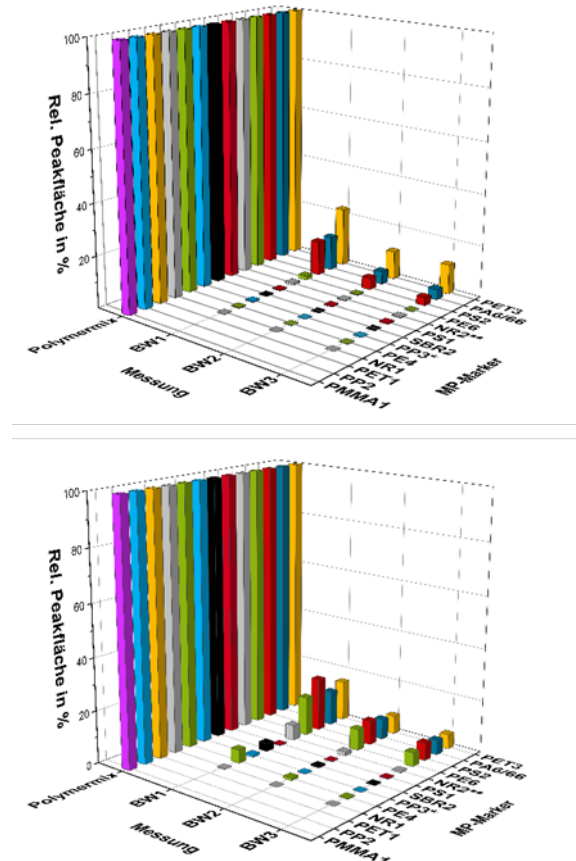
Quelle: eigene Darstellung, BAM

Querkontamination

Durch das Verkürzen der Ausheizmessung der TGA findet Querkontamination in erhöhtem Maße statt. Dieser Nachteil wird durch die verbesserte Messgeschwindigkeit aber mehr als aufgewogen. Abbildung 14 zeigt Peakflächen von relevanten Markerverbindungen in

Blindwertmessungen, die nach der Messung einer großen Polymermenge aufgenommen wurden; jeweils mit der ursprünglichen und der überarbeiteten Methode.

Abbildung 14: Ausmaß der Querkontamination mit der initialen Messmethode (oben) und optimierter Methode (Kurzmethode) (unten)



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Die bisher verwendete initiale Methode war im Kontext der MP-Analyse eine der schnelleren Methoden mit hoher Informationsdichte. Durch die Summe der getroffenen Maßnahmen kann die bisherige Messgeschwindigkeit ohne Informationsverlust nochmals verdoppelt werden. Im späteren Projektverlauf (Messung der Rheinquerschnittsproben und Rheinmonitoringproben) wurde ausschließlich die optimierte TED-GC/MS Methode (Kurzmethode) verwendet.

2.4.1 Identifizierung

Die Identifizierung der Polymere erfolgte über die in Tabelle 8 dargestellten Markerverbindungen.

Tabelle 8: Markerverbindungen der Analytpolymere (Markerverbindungen zur Quantifizierung sind fett markiert)

Polymer	Markerverbindung	Kürzel
PE	1,10-Undekadien	PE1
	1,11-Dodekadien	PE2

Polymer	Markerverbindung	Kürzel
	1,12-Tridekadien	PE3
	1,13-Tetradekadien	PE4
	1,14-Pentadekadien	PE5
	1,15-Hexadekadien	PE6
	1-Nonadeken	PE9
PP	2,4-Dimethylhepten	PP1
	2,4,6-Trimethylnonen	PP2
	2,4,6-Trimethylnonen	PP2*
	2,4,6,8-Tetramethylundecen	PP3
	2,4,6,8-Tetramethylundecen	PP3*
	2,4,6,8-Tetramethylundecen	PP3**
PS	Styrol	PS1
	2,4-Diphenyl-1-buten	PS2
	1,3-Diphenylpropan	PS6
PET	Vinylbenzoat	PET1
	Ethylbenzoat	PET2
	Benzoessäure	PET3
	Biphenyl	PET4
	Divinylterephthalat	PET5
	Ethylvinylterephthalat	PET6
PMMA	Methylmethacrylat	PMMA1
PA6	Caprolactam	PA6/66 1
PVC	Benzen	PVC1
	Naphthalin	PVC2
	Methylnaphthalin	PVC3
	Methylnaphthalin	PVC3*
	Dimethylnaphthalin	PVC4
SBR	1-Phenylhexan	SBR1
	3-Phenylcyclohexen	SBR2

Polymer	Markerverbindung	Kürzel
	Phenyl-[4.4.0]bicyclodecen	SBR4
NR	Limonen	NR1

Arbeiten im Rahmen der Validierung, des Methodenvergleichs und Plausibilitätsprüfungen zeigten, dass die fett dargestellten Marker zur Quantifizierung in den gegebenen Matrices geeignet sind.

2.4.2 Quantifizierung

Hochqualitative Ergebnisse können durch die Quantifizierungsverfahren Stabilisotopenverdünnung und Standardaddition erhalten werden. Geeignete stabilisotopenmarkierte Standards sind nur für PS erhältlich und nur für dieses Polymer im Projekt verwandt worden. Beim Standardadditionsverfahren werden mehrere Aliquote der jeweiligen Probe mit unterschiedlichen Massen an Analyt dotiert und gemessen. Der Aufwand in Probenmaterial und Messzeit ist bei diesem Verfahren allerdings so hoch, dass im Projekt eine abgewandelte Version verwendet wurde. Zunächst wurden die Proben nach Probennahmeort und -zeitpunkt sortiert. Anschließend wurden die Proben anhand ihres Gehaltes an pyrolysierbarer Organik klassifiziert (< 10, 10-20 und >20 %) und in weitere Untergruppen eingeteilt. Jede Probe wurde in Abhängigkeit ihrer pyrolysierbaren Organik mit 50, 30 oder 10 mg Einwaage gemessen, um eine ähnliche Sorbstarbeladung zu gewährleisten. Je eine Probe einer Gruppe wurde zusätzlich einmal dotiert gemessen; die erhaltenen Responsefaktoren wurden auf die übrigen Gruppenmitglieder übertragen. Dies ist ein Kompromiss zwischen den wahren Werten und den Messkapazitäten. Es gibt jedoch Untersuchungen, die verschiedene Quantifizierungsverfahren verglichen haben (Goedecke, 2022). Dort zeigt sich, dass für manche Polymere wie z.B. PS alle gewählten Quantifizierungsmethoden gleich gut sind, sowohl matrixabhängige als auch matrixunabhängige. Bei PE gibt es Unterschiede. Allerdings liegt diesen in der Regel maximal ein Faktor von zwei zu Grunde, was eine akzeptable Abweichung ist.

Stabilisotopenverdünnungsverfahren (nur PS)

Aus dem Verhältnis der Peakflächen der Zersetzungsprodukte von PS und ¹³C-markiertem PS bei bekannter Menge an markiertem PS kann die Masse an PS im Tiegel direkt berechnet werden:

$$m_{PS} = m_{13CPS} \times \frac{A_{PS1}}{A_{13CPS1}}$$

mit der Masse PS m_{PS} , der Masse ¹³C-PS m_{13CPS} , der Peakfläche des PS-Markers PS1 A_{PS1} und der Peakfläche des ¹³C-PS-Markers ¹³C-PS1 A_{13CPS1} . Durch Division mit der eingesetzten Probenmenge m_p wird der dazugehörige Massengehalt w_{PS} berechnet:

$$w_{PS} = \frac{m_{PS}}{m_p}$$

Matrixangepasste Einpunktkalibrierung (alle Polymere)

Sämtliche Markerpeakflächen A_P werden durch die Flächen von Markerpeaks A_{13CPS2} des Internen Standards dividiert und so normalisiert:

$$A_C = \frac{A_P}{A_{13CPS2}}$$

Hierdurch können Geräteschwankungen von Messung zu Messung ausgeglichen werden. Die so erhaltenen Peakflächen A_C werden durch ebenfalls normalisierte Peakflächen A_B der vorangegangenen Blindwertmessung korrigiert:

$$A_{BC} = A_C - A_B$$

Zur Berechnung der Polymermassen im Tiegel werden matrixabhängige Responsefaktoren Rf berechnet. Hierzu werden die Markerpeakflächen A_{BCdot} eines mit Polymeren dotierten Aliquots mit den Markerpeakflächen A_{BC} eines weiteren Aliquots derselben Probe verglichen und mit der jeweils eingesetzten dotierten Polymermasse m_{dot} ins Verhältnis gesetzt:

$$Rf = \frac{A_{BCdot} - A_{BC}}{m_{dot}}$$

Die unterschiedlich großen eingesetzten Probenmassen m_{Pdot} , m_P der dotierten und undotierten Messung werden bei der Berechnung der Responsefaktoren wie folgt berücksichtigt:

$$Rf = \frac{A_{BCdot} - \frac{m_{Pdot}}{m_P} \times A_{BC}}{m_{dot}}$$

Anschließend kann der Responsefaktor zur Berechnung der Polymermasse m_{Pol} im Tiegel herangezogen werden:

$$m_{Pol} = \frac{A_{BC}}{Rf}$$

Der Massegehalt w_{Pol} in der jeweiligen Probe wird wie beim Stabilisotopenverdünnungsansatz berechnet:

$$w_{Pol} = \frac{m_{Pol}}{m_P}$$

2.4.3 Qualitätssicherung – allgemein und Wasserproben

Grundsätzlich wurde darauf geachtet, dass jegliche Geräte und Hilfsmittel kunststofffrei sind. Alles wurde vor der jeweiligen Nutzung sorgsam gereinigt, z.B. Pinzetten und Spatel durch Reinigung mit Ethanol oder die TGA-Tiegel durch Ausheizen im Muffelofen.

Bezüglich der TED-GC/MS Messungen wurde eine Messsequenz etabliert, die vor jeder Probenmessung eine Blindwert-Messung (leerer sauberer Tiegel) erfordert. Zusätzlich wurde bei jeder Messung, sowohl Proben als auch Blindwert, eine definierte Menge an ^{13}C markiertem PS als interner Standard in den Tiegel hinzugegeben.

Eine stichprobenartige Überprüfung der Wasserproben durch Mehrfach-Messungen an der TGA ergab, dass die Proben eine gute Homogenität aufwiesen. Daher wurde auf Mehrfachmessungen

an der TED-GC/MS verzichtet. Die Massen ergeben sich aus Einzelmessungen. Fehlerangaben resultieren aus der Analytik und sind auf die Anwendung verschiedener Marker zurückzuführen.

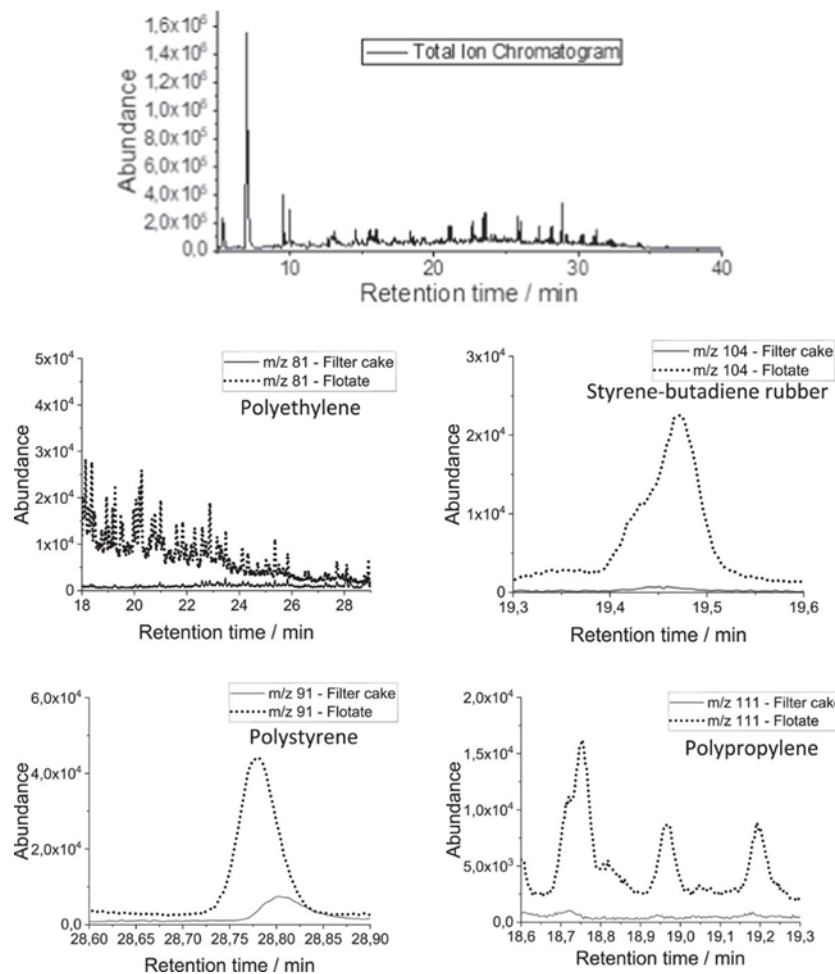
2.4.4 Qualitätssicherung –Sedimentproben

Die Sedimentproben wurden ohne vorherige Probenaufbereitung an die BAM geschickt. Nach erfolgter Siebung und Homogenisierung durch Mahlung wurden die Sedimentproben und das gesamte Verfahren der Dichteseparation qualitativ auf Plausibilität geprüft und validiert. Diese Untersuchungen und weitere Qualitätssicherungsmaßnahmen bezüglich der Probenaufbereitung der Sedimente sind im Folgenden dargestellt.

Sedimentproben

Die NaI-Lösung wurde für die Dichtentrennung weiterer Proben wiederverwendet. Um alle in der Lösung verbliebenen MP-Partikel zu entfernen, wurde die Lösung nach jeder Probenverarbeitung durch Vakuumfiltration über Glasfaserfilter von Feststoffen gereinigt. Dies ist notwendig, um eine Verunreinigung weiterer Proben zu verhindern. Der entstandene Filterkuchen wurde dann mit einem PTFE-Spatel in einen AlOx-Tiegel überführt und mittels TED-GC/MS gemessen.

Abbildung 15: Gesamtionenchromatogramm eines Filterkuchens (oben links) und die Massenspuren (m/z) der spezifischen Pyrolyseprodukte (m/z 81: PE; m/z 91: PS; m/z 104 SBR; m/z 111: PP) zu den entsprechenden Retentionszeiten im Vergleich zu einer Messung einer Sedimentprobe. PE, Polyethylen; PP, Polypropylen; PS, Polystyrol; SBR, Styrol-Butadien-Kautschuk



Quelle: Wiesner, 2023

Ziel der Messung war es, herauszufinden, ob eine MP-Anreicherung in der NaI-Lösung nachgewiesen werden kann, die zu einer möglichen MP-Kontamination in den nachfolgenden Proben führen könnte. Bei den Messungen des Filterkuchens konnten keine Polymere nachgewiesen werden (Abbildung 15), weshalb eine Vakuumfiltration über einen Glasfaserfilter ausreicht, um die NaI-Lösung zu recyceln.

Die im Folgenden beschriebene Validierung für die Messmethode TED-GC/MS erfolgten an ausgewählten Proben aus dem aktuellen Projekt.

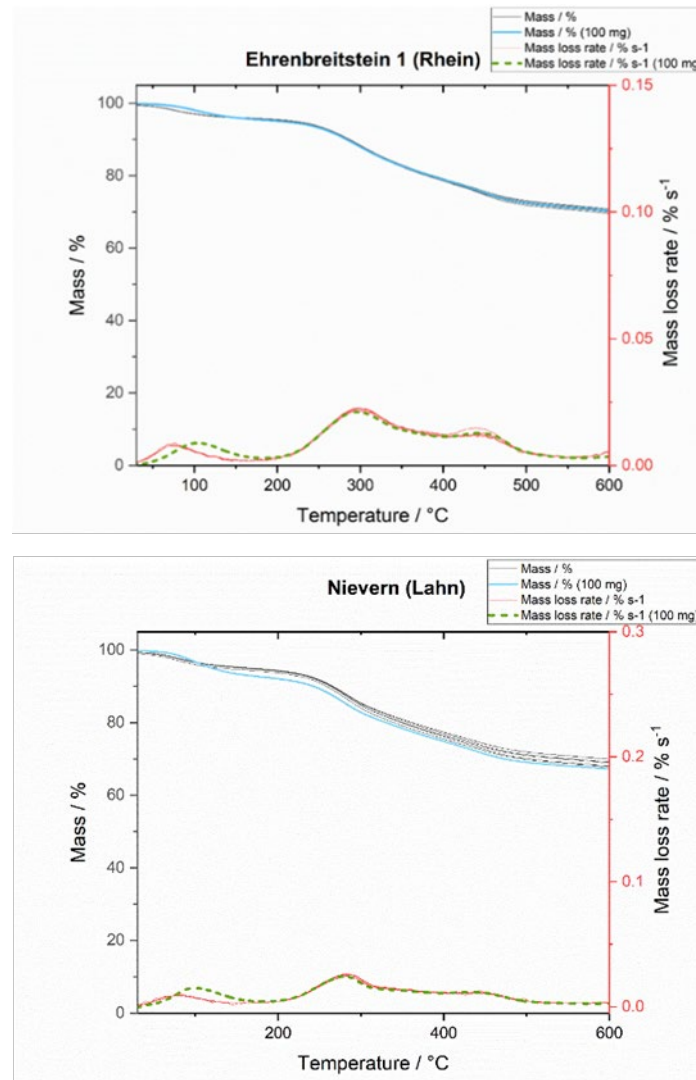
Um die in 2.2.3 aufgeführte Probenaufbereitung bezüglich der Generierung einer homogenen Probe zu überprüfen, wurden thermogravimetrische und TED-GC/MS Voruntersuchungen durchgeführt. Hierbei sollte zum einen die Reproduzierbarkeit einer entnommenen Teilprobe sowie die Reproduzierbarkeit der MP-Quantifizierungen überprüft werden.

Validierung: Reproduzierbare Teilproben für Messungen mittels TED-GC/MS

Zur Bestimmung der Polymergehalte mittels TED-GC/MS werden jeweils ~10 mg Probe genutzt. Um sicherzustellen, dass dieses Aliquot aus den Flotaten hinreichend homogen ist, wurden thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) an zwei unterschiedlichen Projektproben und Einwaagen durchgeführt. Bei den Proben handelt es sich um die Flotate 1b aus dem Standort Ehrenbreitstein 1 am Rhein und 7a Nievern an der Lahn. Für die TGA-Messungen werden jeweils fünf Messungen pro Probe á 10 mg und eine Messung á 100 mg durchgeführt.

Die TGA-Messungen der 10 und 100 mg Einwaage zeichnen sich durch ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit aus (Abbildung 16).

Abbildung 16: TGA-Messungen der Proben Ehrenbreitstein 1 (oben) und Nievern (unten)



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Der Masseverlust im relevanten Temperaturbereich für die pyrolytische Polymerdegradation (350-600 °C) beträgt für die Proben Ehrenbreitstein 1 $12,5 \pm 0,4$ % und Nievern $11,3 \pm 0,3$ %. In den Proben mit der erhöhten Einwaage von 100 mg beträgt der Masseverlust für Ehrenbreitstein 12,33 % und für Nievern 10,9 %, was beides innerhalb der Messgenauigkeit und Fehlertoleranz der Einwaage von 10 mg liegt (Tabelle 9).

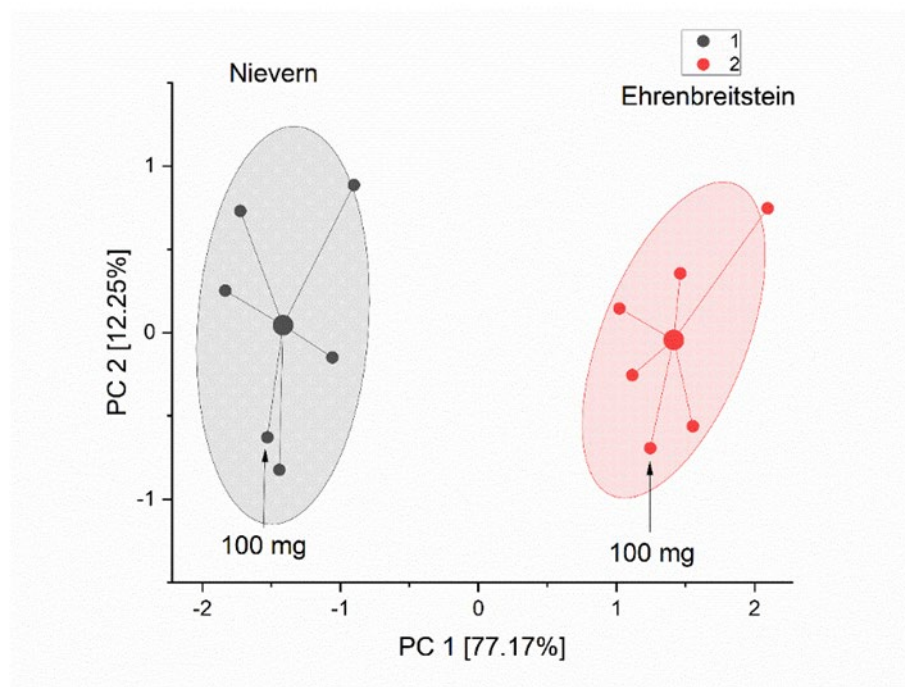
Tabelle 9: Masseverlust in spezifischen Temperaturbereichen bei der pyrolytischen Degradation in den TGA-Messungen

Probe	Masseverlust (200-350 °C) (%)	Fehler (%)	Masseverlust (350-600 °C) (%)	Fehler (%)	Rückstand (600 °C) (%)	Fehler (%)
Ehrenbreitstein 1 (10 mg)	12,7	0,2	12,5	0,4	70,1	0,5
Ehrenbreitstein 1 (100 mg)	12,37	-	12,33	-	70,3	-

Probe	Masseverlust (200-350 °C) (%)	Fehler (%)	Masseverlust (350-600 °C) (%)	Fehler (%)	Rückstand (600 °C) (%)	Fehler (%)
Nievern (10 mg)	14,1	0,4	11,3	0,3	68,8	0,8
Nievern (100 mg)	13,9	-	10,9	-	67,3	-

Die Reproduzierbarkeit einer Teilprobe von 10 mg entspricht somit der Reproduzierbarkeit einer um den Faktor 10 höheren Teilprobe. Mittels einer Hauptkomponentenanalyse wurden die TGA-Daten bezüglich Clusterausbildung überprüft (Abbildung 17). Das gemeinsame Clustern der 10 mg und 100 mg sowie der gleichen Standorte zeigt ebenfalls die Homogenität der 10 mg Einwaagen zur Messung mittels TED-GC/MS.

Abbildung 17: Hauptkomponentenanalyse der Fünffachbestimmung mittels TGA



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Validierung: TED-GC/MS-Quantifizierung

Zur Validierung einer reproduzierbaren Quantifizierung mittels TED-GC/MS erfolgte eine Fünffachbestimmung der Flotate der Probe Nievern unter den gleichen Versuchsbedingungen. Die Quantifizierung erfolgte auf der Grundlage der Standardaddition und über die in Tabelle 10 aufgeführten Pyrolyseverbindungen.

Tabelle 10: Zur Quantifizierung verwendeten Zersetzungsprodukte

Polymer	Zersetzungsprodukte
PE	1,13-Tetradekadien

Polymer	Zeretzungsprodukte
	1,14-Pentadekadien
	1,15-Hexadekadien
PS	2,4-Diphenyl-1-buten
SBR	Cyclohexenylbenzen

In allen Proben wurden die Polymere PE, PS und SBR identifiziert und quantifiziert. Die direkt quantifizierten Polymermassen in ~10 mg Probemasse sind durch die Dichteseperation so weit aufkonzentriert, dass der Faktor oberhalb von LOQ um ein Vielfaches erreicht wird. Das Limit of quantification (LOQ) beträgt das Zweifache des LOD. Für PE ist die gemessene Polymermasse um den Faktor 15, für PS um den Faktor 20 und für SBR um den Faktor 118 > LOQ (bezogen auf die LOQs der initialen Messmethode), was eine robuste Quantifizierung ermöglicht.

In Tabelle 11 sind die Massegehalte der unterschiedlichen Polymere in den Flotaten und der Ausgangsprobe aufgeführt, die mittels einer Fünffachbestimmung mit der TED-GC/MS bestimmt wurden. Zusätzlich ist die relative Standardabweichung aufgelistet, die sich aus den fünf Messungen ergibt. Zur Berechnung dient folgender Ansatz. Der Massegehalt (Flotat) wird direkt in der TED-GC/MS Messung bestimmt und ist ein direktes Messergebnis. Mithilfe des Massegehaltes (Flotat) wird nun unter Berücksichtigung der Flotat-Gesamtmasse die Polymermasse, die sich in dem Flotat befindet, berechnet. Diese Polymermasse entspricht der gesamten Polymermasse, die sich in der Ausgangsprobe vor der Dichteseperation befunden hat.

Tabelle 11: Experimentell ermittelte MP-Massegehalte der Flotate Nievern (7a) und die daraus berechneten MP-Massen der Ausgangsproben (n=5)

Polymer	Massegehalt (Flotat) (µg/mg)	Massegehalt (Ausgangsmasse) (µg/mg)	Standardabweichung (Ausgangsmasse) (µg/mg)	Relative Standardabweichung (Ausgangsmasse) (%)
PE	4,71	260	60	23,1
PS	0,24	14	7	50,0
SBR	1,12	63	9	14,3

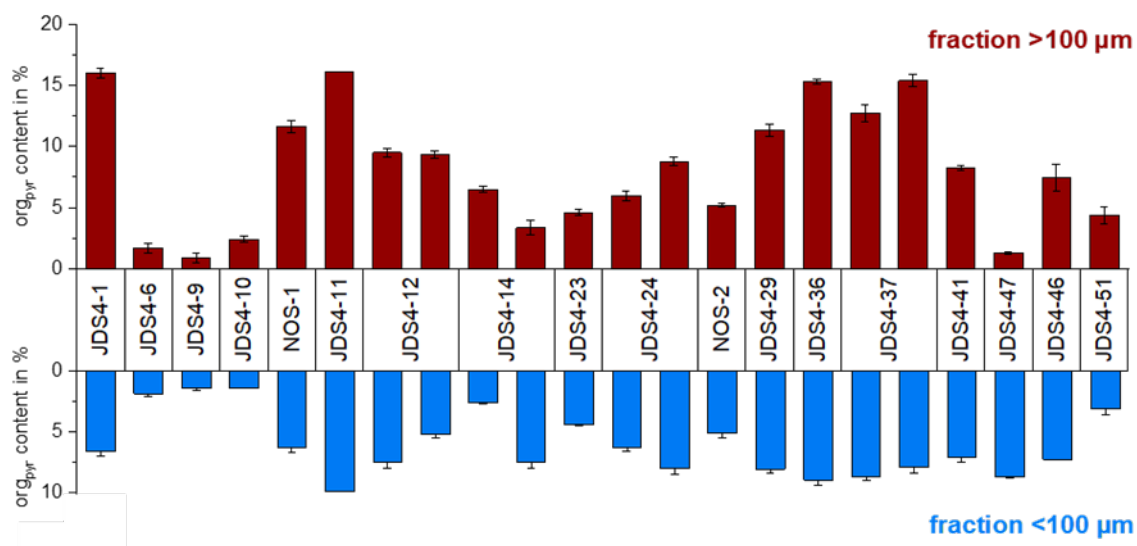
3 Vorkommen von Mikroplastik

3.1 Vorkommen in der Wassersäule

3.1.1 Donau

Im Rahmen des Joint Danube Survey 4 (JDS4) wurden mit Sedimentationskästen gesammelte Schwebstoffproben und durch Flotation angereicherte Schwebstoffe aus der Donau mittels TED-GC/MS analysiert (Kittner/Kerndorff, 2022). Die Proben aus den Sedimentationskästen wurden homogenisiert und das Wasser über Edelstahlsiebe mit 1000 und 500 μm Maschenweite filtriert. Die Fraktion kleiner 500 μm wurde zusätzlich über ein 100 μm Sieb gegeben. Die so entstandenen Fraktionen $> 100 \mu\text{m}$ (100-500 μm Fraktion) und $< 100 \mu\text{m}$ wurden im Ofen bei 40 $^{\circ}\text{C}$ getrocknet und anschließend mit einem Mörser homogenisiert. Zunächst wurden TGA-Messungen zur Beurteilung der Probenhomogenität und Bestimmung des pyrolysierbaren Organikanteils durchgeführt und daraus der pyrolysierbare organische Anteil bestimmt (Abbildung 18). Zur optimalen Nutzung des Sorptionsmaterials wurden die Probeneinwaagen an den jeweiligen Organikanteil der Proben angepasst. Proben mit $< 5\%$ Masseverlust im Bereich von 180-590 $^{\circ}\text{C}$ wurden mit 50 mg Einwaage an der TED-GC/MS gemessen. Bei Proben mit einem Masseverlust zwischen 5 und 10 % erfolgte eine Einwaage von 20 mg, während es bei Proben mit einem Masseverlust von $> 10\%$ eine Einwaage von 10 mg war (Kittner/Kerndorff, 2022).

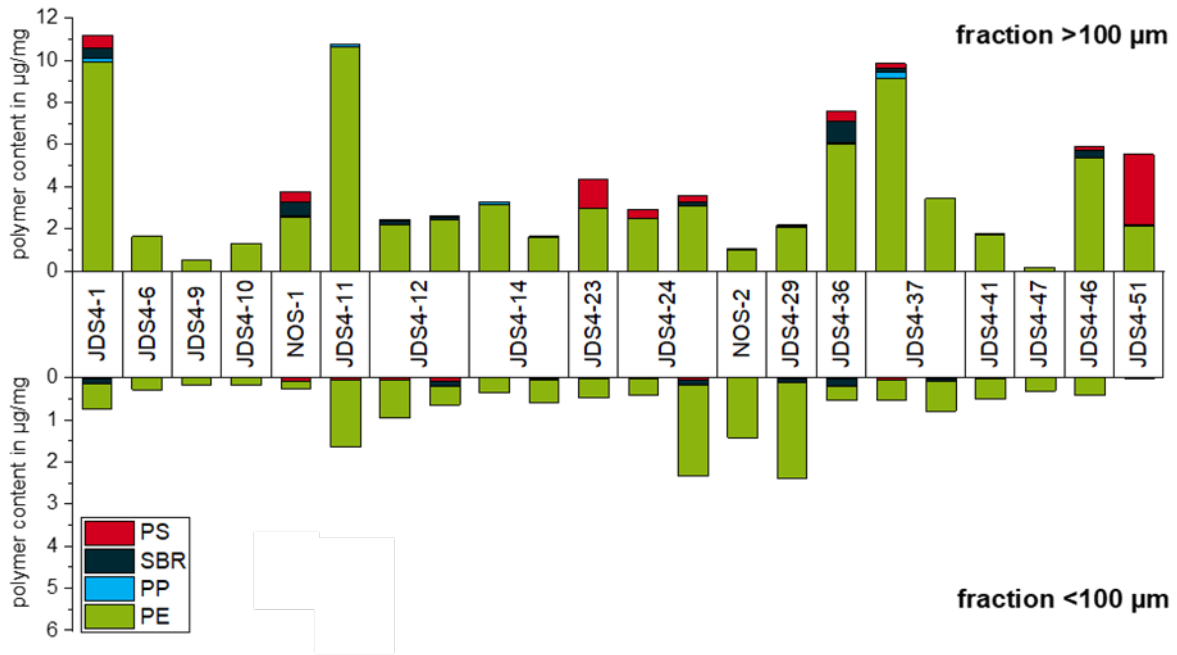
Abbildung 18: Pyrolysierbarer organischer Anteil in den JDS4-Proben



Quelle: Kittner/Kerndorff, 2022

In den Proben konnten folgende Polymere mit der TED-GC/MS identifiziert werden: PE in 43 von 44 Proben, PS in 30, SBR in 17, NR in 16, PP in 7, PMMA in 2. Die MP-Gehalte sind in Abbildung 19 präsentiert und waren in der Partikelfraktion $> 100 \mu\text{m}$ meist über der in der Partikelfraktion $< 100 \mu\text{m}$ (19 von 22 Proben). Im Fall von PE könnte es durch eine Interferenz von Matrixkomponenten mit dem PE-Marker zu einer Überbestimmung gekommen sein. Dies wurde ausführlich in der zugehörigen Publikation diskutiert und kann in Kittner/Kerndorff, 2022 nachgelesen werden.

Abbildung 19: Mikroplastikmassen im Schwebstoff entlang der Donau



Quelle: Kittner, 2022

3.1.2 Rhein

Für die Bilanzierung der MP-Frachten des Rheins ist die Untersuchung der Verteilung von MP innerhalb eines Transekts von Ufer zu Ufer, innerhalb der Wassersäule und bei verschiedenen Wasserständen hilfreich. Um einen Überblick zu erhalten an welcher Stelle des Flusses Rhein sich welche Polymere befinden und in welchen Massen, wurde der Rhein im Querschnitt von einer Uferseite zur anderen bei Niedrig- und Hochwasser stichprobenartig beprobt (siehe Abschnitt 2.2.1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass sowohl bei Hochwasser als auch bei Niedrigwasser ähnliche Polymere und Polymergehalte gemessen werden. Gleiches zeigt sich auch über die gesamte Breite des Flusses in Koblenz.

Rheinquerschnitt

Tabelle 12: Zusammenfassung der detektierten Polymermassengehalte im Rheinquerschnitt, angegeben in µg/mg (SD = Standardabweichung) (Die Massen sind Mittelwerte über die Quantifizierung mit mehreren Markerverbindungen. Wurde nur eine Markerverbindung zur Quantifizierung verwendet, dann gibt es keine SD.)

Datum	Ort	Wasserstand	Position	Fraktion (µm)	PE (g/mg)	SD (g/mg)	PP (g/mg)	SD (g/mg)	PS (g/mg)	PET (g/mg)	SD (g/mg)	PMMA (g/mg)	SD (g/mg)	PA6 (g/mg)	SBR (g/mg)	NR (g/mg)	SD (g/mg)
23.11.2021	Koblenz	Niedrigwasser	Links	100-300	10,20	1,21	0,17	0,05	1,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,23	0,08	0,01
23.11.2021	Koblenz	Niedrigwasser	Links	50-100	3,21	0,25	0,08	0,04	1,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,09	0,00
23.11.2021	Koblenz	Niedrigwasser	Mitte	100-300	3,19	0,09	0,05	0,03	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	0,02	0,00
23.11.2021	Koblenz	Niedrigwasser	Mitte	50-100	2,47	0,47	0,05	0,04	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,06	0,00
23.11.2021	Koblenz	Niedrigwasser	Mitte	10-50	1,33	0,07	0,06	0,02	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,01	0,00
23.11.2021	Koblenz	Niedrigwasser	Rechts	50-100	2,37	0,29	0,06	0,03	1,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,06	0,00
23.11.2021	Koblenz	Niedrigwasser	Rechts	10-50	<LOQ		0,05	0,01	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,01	0,00
16.03.2023	Koblenz	Hochwasser	Links	50-100	4,85	2,59	0,18	0,09	1,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,13	0,01
16.03.2023	Koblenz	Hochwasser	Links	10-50	1,81	0,49	0,06	0,01	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,05	0,01
16.03.2023	Koblenz	Hochwasser	Mitte	50-100	5,82	1,19	0,17	0,08	1,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,11	0,01
16.03.2023	Koblenz	Hochwasser	Mitte	10-50	2,96	0,66	0,07	0,02	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,05	0,01
16.03.2023	Koblenz	Hochwasser	Rechts	10-50	1,54	0,30	0,05	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,04	0,01

3.2 Vorkommen im Sediment

Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, wurden stichprobenartig Sedimentproben gewonnen (siehe Abschnitt 2.1.4 des BfG Abschlussberichtes). Die in den Sedimentproben identifizierten Polymere sowie die quantifizierten Massen für die Fraktion < 1mm sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Auffällig ist, dass in den Orten Ehrenbreitstein und Nievern die MP-Massen sehr viel höher sind als in Horchheim, Lahnstein und Braubach. Dies steht in direkter Korrelation zu den Flotatmassen. Die Flotatmassen, die während der Dichteseparation entstehen, sind für Lahnstein, Braubach und Horchheim mit 0,06-0,11 g am geringsten. Für die Proben aus Nievern betragen die höchsten Flotatmassen 3,43 g.

Tabelle 13: Polymermassen in den Sedimentproben in der Ausgangsfraktion <1 mm (µg/g)

Probe	PE (µg/g)	PP (µg/g)	SBR (µg/g)	PS (µg/g)	Flotatmasse/Sedimentmasse
Ehrenbreitstein 1 (1a)	121,36	4,16	22,62	-	1,17*10 ⁻²
Ehrenbreitstein 1 (1b)	162,7	5,3	7,25	36,52	1,89 *10 ⁻²
Ehrenbreitstein 2 (2a)*					
Ehrenbreitstein 2 (2b)	251,42	2,64	45,53	-	1,89 *10 ⁻²
Horchheim (3b)	-	0,17	1,84	0,15	5,52 *10 ⁻⁴
Lahnstein (4a)	1,10	<LOQ	0,08	-	8,67 *10 ⁻⁴
Lahnstein (4b)*					
Braubach (5a)	8,02	20,98	0,46	0,24	7,55*10 ⁻⁴
Lahnstein Schleuse (6)*					
Nievern (7a)	260,00	-	63,00	14,00	5,59 *10 ⁻²
Nievern (7b)	180,00	-	51,00	5,00	5,80 *10 ⁻²

* Beschädigt während des Transports

3.3 Monitoringkonzept für den Rhein

Im Rahmen des Monitoringkonzeptes wurde der Rhein über einen Zeitraum von 16 Monaten (März 2022 bis Juli 2023) an drei ausgewählten Standorten beprobt. Die Standorte waren Koblenz, Weil und Emmerich. Die Proben wurden mit Sedimentationskästen genommen, wobei diese durch aktive Probennahme durchflossen wurde. Anschließend wurden die Proben fraktioniert filtriert über Edelstahlsiebe mit Siebmaschen von 50, 100 und 500 µm und gefriergetrocknet. Nach einer Homogenisierung durch Mahlung wurden die Proben geteilt. Ein Teil verblieb bei der BfG und ein zweiter Teil wurde an die BAM versandt.

Nachfolgend sind die an der BAM mit der TED-GC/MS detektierten Polymermassen dargestellt.

3.4 Ergebnisse der Rhein-Monitoringproben - Polymermassen im Jahresverlauf

Bei den beprobten Standorten wurden jeweils die Fraktionen 10-50 µm, 50-100 µm und 100-500 µm von der BfG zur Verfügung gestellt und an der BAM untersucht. Stichprobenartige Untersuchungen von ausgewählten Proben mit Mehrfachmessungen an der TGA ergaben eine sehr gute Übereinstimmung der einzelnen Kurven, was ein Indikator für homogene Proben ist. Daher wurde auf Mehrfach-Messungen an der TED-GC/MS verzichtet. Alle Ergebnisse sind Einzelmessungen und in Tabelle 14 dargestellt. Die Standardabweichung ist ein Ergebnis der Quantifizierung über mehrere Markermoleküle. Die Massen sind in µg/mg Einwaage angegeben.

Tabelle 14: Zusammenfassung der detektierten Polymermassengehalte aller drei Standorte Weil, Emmerich und Koblenz für die Fraktionen 10-50, 50-100 und 100-500 µm vom Monitoring, angegeben in µg/mg (SD = Standardabweichung) (Die Massen sind Mittelwerte über die Quantifizierung mit mehreren Markerverbindungen. Wurde nur eine Markerverbindung zur Quantifizierung verwendet, dann gibt es keine SD.)

Zeitraum	Ort	Fraktion (µm)	PE (µg/mg)	SD (µg/mg)	PP (µg/mg)	SD (µg/mg)	PS (µg/mg)	PET (µg/mg)	SD (µg/mg)	PMM A (µg/mg)	SD (µg/mg)	PA6 (µg/mg)	SBR (µg/mg)	SD (µg/mg)	NR (µg/mg)	SD (µg/mg)
16.3.-15.4.22	Weil	10-50	1,72	0,65	0,05	0,01	0,15	0,00		0,00	0,00	0,00	0,24		0,05	0,01
16.3.-15.4.22	Weil	50-100	4,10	0,44	0,07	0,02	0,23	0,00		0,00	0,00	0,00	0,33		0,11	0,02
16.3.-15.4.22	Weil	100-500	3,99	0,49	0,10	0,00	0,27	0,00		0,00	0,00	0,00	0,16		0,16	0,05
31.3.-02.5.22	Koblenz	10-50	2,12	0,50	0,06	0,01	0,21	0,00		0,00	0,00	0,03	0,23		0,03	0,01
31.3.-02.5.22	Koblenz	50-100	3,30	1,26	0,07	0,02	0,29	0,00		0,00	0,00	0,00	0,34		0,08	0,03
31.3.-02.5.22	Koblenz	100-500	6,24	0,77	0,09	0,07	0,66	0,00		0,00	0,00	0,00	0,14		0,09	0,00
27.4.-30.5.22	Weil	10-50	2,29	0,40	0,07	0,02	0,11	0,00		0,00	0,00	0,00	0,53		0,11	0,02
27.4.-30.5.22	Weil	50-100	4,83	0,17	0,10	0,04	0,15	0,00		0,00	0,00	0,00	0,66		0,33	0,03
27.4.-30.5.22	Weil	100-500	5,26	0,56	0,07	0,05	0,32	0,00		0,00	0,00	0,00	0,17		0,26	0,05
05.5.-03.6.22	Koblenz	10-50	2,72	0,42	0,09	0,02	0,51	0,00		0,00	0,00	<LOQ	0,30		0,05	0,01
05.5.-03.6.22	Koblenz	50-100	6,66	1,38	0,19	0,07	3,79	0,00		0,00	0,00	0,00	0,36		0,22	0,04
05.5.-03.6.22	Koblenz	100-500	11,06	2,31	0,53	0,11	4,95	0,00		<LOQ		0,00	0,44		0,29	0,08
24.5.-24.6.22	Emmerich	10-50	2,48	0,79	0,07	0,00	0,18	0,00		0,00	0,00	0,03	0,30		0,06	0,01
24.5.-24.6.22	Emmerich	50-100	3,03	0,30	0,07	0,04	0,72	0,00		0,00	0,00	0,00	0,24		0,08	0,02

Zeitraum	Ort	Fraktion (µm)	PE (µg/mg)	SD (µg/mg)	PP (µg/mg)	SD (µg/mg)	PS (µg/mg)	PET (µg/mg)	SD (µg/mg)	PMM A (µg/mg)	SD (µg/mg)	PA6 (µg/mg)	SBR (µg/mg)	SD (µg/mg)	NR (µg/mg)	SD (µg/mg)
24.5.-24.6.22	Emmerich	100-500	5,65	1,17	0,16	0,07	1,52	0,00		0,00	0,00	0,00	0,20		0,10	0,03
30.5.-30.6.22	Weil	10-50	2,05	0,55	0,05	0,01	0,10	0,00		0,00	0,00	0,00	0,51		0,10	0,02
30.5.-30.6.22	Weil	50-100	1,70	0,29	0,04	0,02	0,16	0,00		0,00	0,00	0,00	0,26		0,11	0,01
30.5.-30.6.22	Weil	100-500	4,20	0,75	0,16	0,04	0,35	0,00		0,00	0,00	0,00	0,35		0,37	0,09
03.6.-02.7.22	Koblenz	10-50	<LOQ		<LOQ		0,26	0,00		0,00	0,00	<LOQ	0,22		0,13	0,02
03.6.-02.7.22	Koblenz	50-100	4,51	1,05	0,12	0,05	2,32	0,00		0,00	0,00	0,00	0,37		0,24	0,04
03.6.-02.7.22	Koblenz	100-500	11,05	1,53	0,28	0,10	4,21	0,00		0,45	0,12	0,00	0,35		0,26	0,08
30.06.-23.08.22	Weil	10-50	2,49	1,38	0,07	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	0,05	0,09	0,01
30.06.-23.08.22	Weil	50-100														
30.06.-23.08.22	Weil	100-500														
28.07.-29.08.22	Koblenz	10-50	0,86	0,43	0,04	0,00	0,24	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,10		0,01	0,00
28.07.-29.08.22	Koblenz	50-100	5,22	1,37	0,30	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50		0,15	0,02
28.07.-29.08.22	Koblenz	100-500	9,55	2,99	3,64	0,37	3,46	0,57	0,12	0,00	0,00	0,00	0,25		0,28	0,03
04.08.-05.09.22	Emmerich	10-50	0,87	0,54	0,07	0,03	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06		0,01	0,00
04.08.-05.09.22	Emmerich	50-100	5,94	1,66	0,15	0,07	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60		0,10	0,01
04.08.-05.09.22	Emmerich	100-500	7,47	1,58	1,64	0,01	3,67	0,00	0,00	0,00	0,00	<LOQ	0,38		0,16	0,02
23.08.-29.09.22	Weil	10-50	0,56	0,33	0,04	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	<LOQ	0,18	0,01	0,01	0,00
23.08.-29.09.22	Weil	50-100	2,78	0,90	0,10	0,03	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,04	0,13	0,02

Zeitraum	Ort	Fraktion (µm)	PE (µg/mg)	SD (µg/mg)	PP (µg/mg)	SD (µg/mg)	PS (µg/mg)	PET (µg/mg)	SD (µg/mg)	PMM A (µg/mg)	SD (µg/mg)	PA6 (µg/mg)	SBR (µg/mg)	SD (µg/mg)	NR (µg/mg)	SD (µg/mg)
23.08.-29.09.22	Weil	100-500	4,73	1,62	0,34	0,16	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,42		1,33	0,07
29.08.-19.10.22	Koblenz	10-50	2,81	0,55	0,10	0,01	0,31	0,01	0,01	0,00	0,00	0,10	0,30		0,03	0,01
29.08.-19.10.22	Koblenz	50-100	<LOQ		0,10	0,06	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	<LOQ	0,17		0,07	0,01
29.08.-19.10.22	Koblenz	100-500	4,65	0,36	0,41	0,11	1,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,19		0,08	0,01
05.09.-05.10.22	Emmerich	10-50	0,74	0,21	0,03	0,01	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11		0,02	0,00
05.09.-05.10.22	Emmerich	50-100	2,93	0,84	0,06	0,03	0,43	0,00	0,00	0,25	0,11	0,00	0,29		0,10	0,01
05.09.-05.10.22	Emmerich	100-500	4,92	2,29	1,01	0,03	1,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35		0,18	0,03
29.09.-31.10.22	Weil	10-50	<LOQ		0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,01	0,01	0,00
29.09.-31.10.22	Weil	50-100	<LOQ		<LOQ		0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,01	0,01	0,00
29.09.-31.10.22	Weil	100-500	<LOQ		<LOQ		0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17		0,08	0,01
19.10.-04.11.22	Koblenz	10-50	2,85	0,90	0,11	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40		0,05	0,01
19.10.-04.11.22	Koblenz	50-100	4,34	1,80	0,14	0,05	1,24	0,00	0,00	0,00	0,00	<LOQ	0,40		0,17	0,02
19.10.-04.11.22	Koblenz	100-500	10,27	2,09	1,14	0,08	2,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32		0,33	0,03
05.10.-03.11.22	Emmerich	10-50	0,81	0,25	0,04	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12		0,01	0,00
05.10.-03.11.22	Emmerich	50-100	2,17	0,58	0,07	0,02	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29		0,07	0,01
05.10.-03.11.22	Emmerich	100-500	6,41	2,48	0,44	0,08	1,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45		0,16	0,01
31.10.-29.11.22	Weil	10-50	1,53	0,58	0,05	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,05	0,08	0,01
31.10.-29.11.22	Weil	50-100	3,70	1,17	0,12	0,01	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,06	0,18	0,01
31.10.-29.11.22	Weil	100-500	8,92	3,03	0,23	0,02	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33		0,31	0,04

Zeitraum	Ort	Fraktion (µm)	PE (µg/mg)	SD (µg/mg)	PP (µg/mg)	SD (µg/mg)	PS (µg/mg)	PET (µg/mg)	SD (µg/mg)	PMM A (µg/mg)	SD (µg/mg)	PA6 (µg/mg)	SBR (µg/mg)	SD (µg/mg)	NR (µg/mg)	SD (µg/mg)
04.11.-02.12.22	Koblenz	10-50	2,05	0,83	0,08	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35		0,05	0,01
04.11.-02.12.22	Koblenz	50-100	3,98	1,21	0,16	0,08	1,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44		0,14	0,01
04.11.-02.12.22	Koblenz	100-500	9,45	1,25	0,78	0,21	2,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34		0,29	0,03
03.11.-01.12.22	Emmerich	10-50	1,31	0,80	0,06	0,01	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	<LOQ	0,19		0,03	0,01
03.11.-01.12.22	Emmerich	50-100	<LOQ		<LOQ		0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20		0,11	0,01
03.11.-01.12.22	Emmerich	100-500	11,08	2,59	1,02	0,21	2,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26		0,11	0,01
29.11.-28.12.22	Weil	10-50	0,53	0,23	0,02	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,03	0,01	0,00
29.11.-28.12.22	Weil	50-100	<LOQ		<LOQ		0,22	<LOQ		0,00	0,00	0,00	0,33		0,14	0,02
29.11.-28.12.22	Weil	100-500	5,17	1,85	0,17	0,07	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31		0,22	0,02
02.12.22-03.01.23.	Koblenz	10-50	1,34	0,42	0,07	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,04	0,02	0,01
02.12.22-03.01.23	Koblenz	50-100	<LOQ		<LOQ		0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52		0,10	0,01
02.12.22-03.01.23	Koblenz	100-500	6,80	3,00	0,29	0,13	1,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37		0,18	0,03
01.12.-30.12.22	Emmerich	10-50	1,65	0,96	0,03	0,05	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29		0,05	0,01
01.12.-30.12.22	Emmerich	50-100	<LOQ		0,07	0,05	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31		0,11	0,01
01.12.-30.12.22	Emmerich	100-500	7,35	2,58	0,36	0,10	1,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48		0,26	0,03
28.12.22-30.01.23	Weil am Rhein	50-10	1,41	0,39	<LOQ		0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10		0,01	0,00
28.12.22-30.01.23	Weil am Rhein	100-50	7,29	4,67	0,07	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,35	0,09	0,01

Zeitraum	Ort	Fraktion (µm)	PE (µg/mg)	SD (µg/mg)	PP (µg/mg)	SD (µg/mg)	PS (µg/mg)	PET (µg/mg)	SD (µg/mg)	PMM A (µg/mg)	SD (µg/mg)	PA6 (µg/mg)	SBR (µg/mg)	SD (µg/mg)	NR (µg/mg)	SD (µg/mg)
28.12.22-30.01.23	Weil am Rhein	500-100	8,35	1,72	0,28	0,09	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30		0,18	0,03
03.01.-03.02.23.	Koblenz	50-10	2,10	0,60	0,04	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14		0,01	0,00
03.01.-03.02.23	Koblenz	100-50	9,06	4,17	0,10	0,05	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17		0,10	0,02
03.01.-03.02.23	Koblenz	500-100	11,00	2,17	0,43	0,19	1,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22		0,14	0,02
30.12.-02.02.23	Emmerich	50-10	2,49	0,73	0,05	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14		0,01	0,00
30.12.22-02.02.23	Emmerich	100-50	6,48	3,03	0,07	0,02	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24		0,10	0,01
30.12.22-02.02.23	Emmerich	500-100	6,39	1,60	1,72	0,11	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24		0,12	0,02
30.01.-06.03.23	Weil am Rhein	50-10	2,95	1,21	0,06	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,31	0,02	0,01
30.01.-06.03.23	Weil am Rhein	100-50	10,01	4,35	0,11	0,06	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,18	0,11	0,02
30.01.-06.03.23	Weil am Rhein	500-100	11,62	2,11	0,47	0,32	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16		0,15	0,00
03.02.-13.03.23	Koblenz	50-10	3,28	0,83	0,07	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,23	0,02	0,01
03.02.-13.03.23	Koblenz	100-50	6,69	2,83	0,08	0,04	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18		0,05	0,02
03.02.-13.03.23	Koblenz	500-100	8,35	1,65	0,28	0,12	1,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18		0,09	0,01
02.02.-09.03.23	Emmerich	50-10	4,25	1,22	0,08	0,01	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48	0,29	0,04	0,01
02.02.-09.03.23	Emmerich	100-50	8,39	3,66	0,13	0,07	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28		0,13	0,01

Zeitraum	Ort	Fraktion (µm)	PE (µg/mg)	SD (µg/mg)	PP (µg/mg)	SD (µg/mg)	PS (µg/mg)	PET (µg/mg)	SD (µg/mg)	PMM A (µg/mg)	SD (µg/mg)	PA6 (µg/mg)	SBR (µg/mg)	SD (µg/mg)	NR (µg/mg)	SD (µg/mg)
02.02.-09.03.23	Emmerich	500-100	19,55	3,17	0,66	0,33	1,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,54		0,22	0,03
06.03.-06.04.23	Weil am Rhein	50-10	3,99	1,44	0,09	0,01	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	0,31	0,03	0,00
06.03.-06.04.23	Weil am Rhein	100-50	4,16	1,74	0,05	0,01	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,10	0,08	0,01
06.03.-06.04.23	Weil am Rhein	500-100	5,15	0,31	0,12	0,04	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29		0,13	0,02
13.03.-17.04.23	Koblenz	50-10	2,13	0,26	0,06	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34		0,04	0,01
13.03.-17.04.23	Koblenz	100-50	4,37	1,77	0,06	0,03	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,09	0,05	0,01
13.03.-17.04.23	Koblenz	500-100	5,31	0,58	0,14	0,07	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,13	0,13	0,02
09.03.-03.04.23	Emmerich	50-10	2,51	0,46	0,07	0,01	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,28	0,03	0,01
09.03.-03.04.23	Emmerich	100-50	5,03	2,37	0,08	0,02	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,04	0,04	0,01
09.03.-03.04.23	Emmerich	500-100	5,38	1,13	0,19	0,09	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,20	0,16	0,02
06.04.-10.05.23	Weil am Rhein	50-10	2,56	0,32	0,07	0,01	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33		0,03	0,00
06.04.-10.05.23	Weil am Rhein	100-50	3,76	0,90	0,08	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44		0,04	0,01
06.04.-10.05.23	Weil am Rhein	500-100	3,99	0,52	0,07	0,02	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27		0,10	0,01
17.04.05.05.23	Koblenz	50-10	<LOQ		0,06	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24		0,02	0,00

Zeitraum	Ort	Fraktion (µm)	PE (µg/mg)	SD (µg/mg)	PP (µg/mg)	SD (µg/mg)	PS (µg/mg)	PET (µg/mg)	SD (µg/mg)	PMM A (µg/mg)	SD (µg/mg)	PA6 (µg/mg)	SBR (µg/mg)	SD (µg/mg)	NR (µg/mg)	SD (µg/mg)
17.04.05.05.23	Koblenz	100-50	7,74	2,14	0,12	0,04	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40		0,12	0,01
17.04.05.05.23	Koblenz	500-100	16,97	2,56	0,34	0,16	1,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52		0,24	0,01
03.04.-02.05.23	Emmerich	50-10	3,06	0,77	0,10	0,01	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27		0,02	0,00
03.04.-02.05.23	Emmerich	100-50	5,02	0,18	0,09	0,05	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23		0,08	0,00
03.04.-02.05.23	Emmerich	500-100	12,69	3,01	0,22	0,12	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40		0,22	0,02
10.05.-06.07.23	Weil am Rhein	50-10	1,33	0,07	0,04	0,02	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22		0,01	0,00
10.05.-06.07.23	Weil am Rhein	100-50	5,26	1,15	0,07	0,02	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49		0,12	0,02
10.05.-06.07.23	Weil am Rhein	500-100	4,02	0,17	0,07	0,02	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26		0,07	0,01
05.05.-05.06.23	Koblenz	50-10	2,01	0,30	0,08	0,02	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33		0,03	0,01
05.05.-05.06.23	Koblenz	100-50	3,19	0,13	0,06	0,02	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28		0,05	0,01
05.05.-05.06.23	Koblenz	500-100	17,47	3,68	0,49	0,15	0,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43		0,15	0,03
02.05.-02.06.23	Emmerich	50-10	2,47	0,29	0,08	0,01	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31		0,03	0,01
02.05.-02.06.23	Emmerich	100-50	4,00	0,09	0,08	0,04	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34		0,11	0,02
02.05.-02.06.23	Emmerich	500-100	12,51	2,80	0,29	0,11	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33		0,15	0,02
05.06.-05.07.23	Koblenz	50-10	1,78	0,15	0,06	0,01	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32		0,03	0,01

Zeitraum	Ort	Fraktion (µm)	PE (µg/mg)	SD (µg/mg)	PP (µg/mg)	SD (µg/mg)	PS (µg/mg)	PET (µg/mg)	SD (µg/mg)	PMM A (µg/mg)	SD (µg/mg)	PA6 (µg/mg)	SBR (µg/mg)	SD (µg/mg)	NR (µg/mg)	SD (µg/mg)
05.06.-05.07.23	Koblenz	100-50	10,91	2,05	0,31	0,07	2,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76		0,24	0,04
05.06.-05.07.23	Koblenz	500-100	30,98	3,74	1,28	0,17	1,88	0,00	0,00	0,69	0,10	0,00	1,07		0,59	0,10
02.06.-11.07.23	Emmerich	50-10	3,37	0,39	0,18	0,05	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35		0,01	0,00
02.06.-11.07.23	Emmerich	100-50	7,90	1,12	0,20	0,09	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32		0,03	0,00
02.06.-11.07.23	Emmerich	500-100	12,56	3,53	0,34	0,13	1,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30		0,10	0,01

3.5 Bewertung der mit der TED-GC/MS detektierten Polymermassen der Rhein-Monitoringproben

Die Bewertung der TED-GC/MS Ergebnisse erfolgen auf der Grundlage verschiedener Parameter. Hierbei werden die Messergebnisse unter verschiedenen Aspekten sortiert und mit statistischen Hilfsmitteln untersucht, ob Gemeinsamkeiten und/oder Unterschiede ausgemacht werden können. Bei den zu untersuchenden Parametern handelt es sich um:

(I) die Korngrößenfraktionen

(II) Standorte der Probennahme

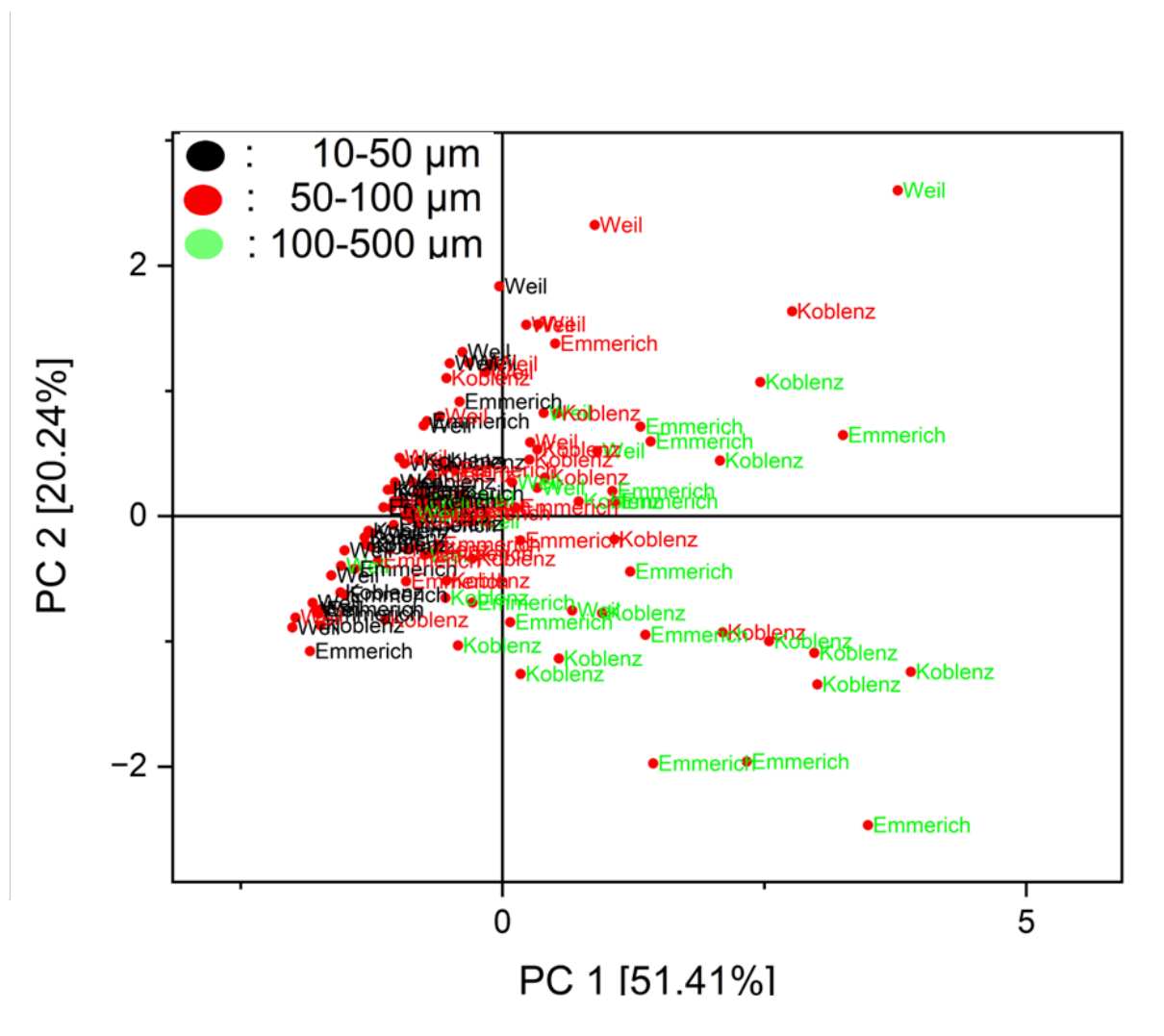
(III) meteorologische Jahreszeiten

Als Variablen für die statistischen Tools dienen die mit der TED-GC/MS bestimmten Massen der verschiedenen Polymere in den Schwebstoffproben. Die Bilanzierung und der Stofftransport anhand der Gesamtmassen (Polymermasse in Gesamtschwebstoffmasse) erfolgt explizit über die BfG (siehe Abschlussbericht der BfG). In Tabelle 14 ist zu entnehmen, dass bis auf wenige Ausnahmen, die Polymere PE, PP, PS, SBR und NR nachgewiesen wurden. Diese fünf Polymere wurden als Grundlage genutzt und als Boxplot-Diagramme dargestellt. Anstatt wie oft üblich nur das arithmetische Mittel und die Standardabweichung zu betrachten, ist anhand eines Boxplotdiagramms erkennbar, wie sich Median und Mittelwert unterscheiden. Gleichfalls gibt Boxhöhe und Whisker einen einfachen Überblick über die Streuung der Daten. Weiterhin werden Hauptkomponentenanalysen (PCA), Ähnlichkeitsanalysen mittels Pearson-Korrelationen und lineare Regressionen durchgeführt. Alle Untersuchungen erfolgen unter Verwendung der Software OriginPro 2023.

3.5.1 Korngrößenfraktion

Zu Beginn der Datenauswertung wird eine Hauptkomponente (Principle Component Analysis - PCA) durchgeführt, um Parameter zu identifizieren, die einen hohen Einfluss auf die Massegehalte besitzt. Hierdurch konnte identifiziert werden, dass die Partikelgröße den größten Einfluss auf die Massegehalte besitzt (Abbildung 20). Die 1. Hauptkomponente (PC 1) wurde als Partikelgrößenfraktion identifiziert und erklärt über 50% der Unterschiede in den Daten.

Abbildung 20: Hauptkomponentenanalyse zur Identifizierung von Parametern, die einen hohen Einfluss auf die Daten haben



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Die Medianwerte der verschiedenen Korngrößenfraktionen gemittelt über alle Orte und Probenahmen der Rhein-Monitoring-Proben zeigen, dass die MP-Massegehalte der Polymere PE, PP, PS und NR in den Korngrößenfraktion 100-500 µm am höchsten sind. Der Median variiert dort je nach Polymerart von 0,17-6,80 µg/mg (Tabelle 15), wobei die MP-Massegehalte von PE deutlich höher sind als die aller anderen Polymere. PE und NR weisen eine Zunahme der Gehalte mit steigender Partikelgröße auf. PP und PS zeigen eine deutliche Änderung in der Fraktion 100-500 µm gegenüber 10-50 und 50-100 µm. Ebenfalls ist bei PP und PS eine signifikant höhere Streuung in der Fraktion 100-500 µm zu erkennen.

Mit einer Variation von 0,27-0,32 µg/mg über alle Korngrößenfraktionen sind die Massegehalte von SBR im Vergleich zu den anderen Polymeren als konstant einzuordnen.

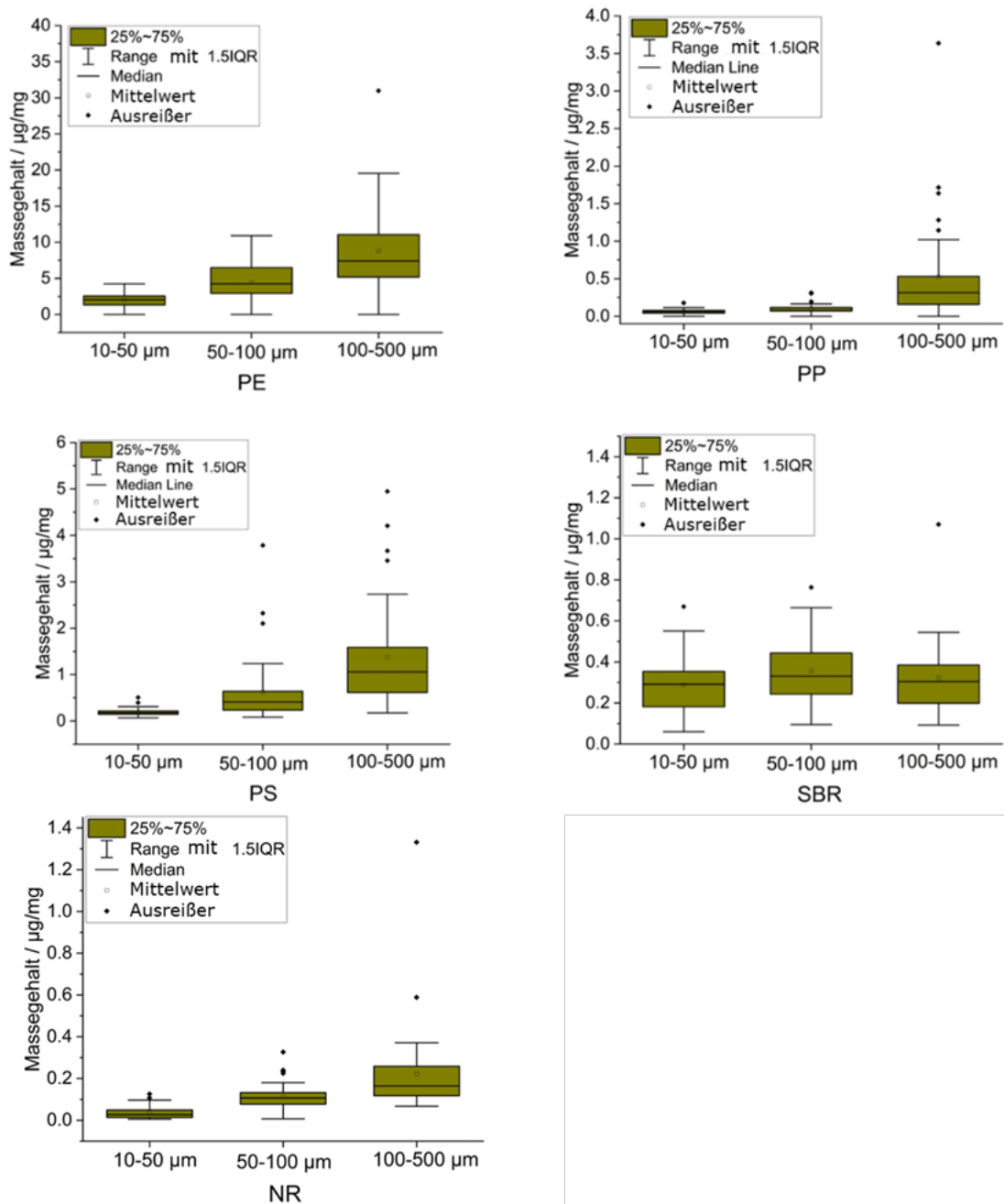
Um einen Eindruck über die Streuung und die unterschiedlichen Korngrößenfraktionen zu erhalten, sind die Daten als Boxplot-Diagramme in Abbildung 21 dargestellt. Auch hier ist das unterschiedliche Verhalten von PP und PS in der 100-500 µm Fraktion im Gegensatz zu den anderen Korngrößenfraktionen zu erkennen. Die hohen Massekonzentrationen sowie die hohe Streuung der 100-500 µm Fraktionen könnte über das Vorkommen oder die Abwesenheit von

großen aber dafür wenigen Partikeln zurückzuführen sein. Grundsätzlich gilt, je größer der Partikel ist, umso höher ist auch sein Anteil an der Massenkonzentration. Im Gegensatz dazu gilt jedoch auch, dass je größer ein Partikel ist, desto geringer ist auch die Wahrscheinlichkeit für eine Gleichverteilung in allen Proben.

Tabelle 15: Massegehalt (Median) verschiedener Polymere in unterschiedlichen Korngrößenfraktion

Polymer	PE (µg/mg)	PP (µg/mg)	PS (µg/mg)	NR (µg/mg)	SBR (µg/mg)
Korngrößenfraktion 10-50 µm	2,01	0,06	0,20	0,03	0,27
Korngrößenfraktion 50-100 µm	4,44	0,09	0,41	0,11	0,32
Korngrößenfraktion 100-500 µm	6,80	0,34	1,20	0,17	0,29

Abbildung 21: Massegehalte von PE, PP, PS, SBR und NR über die unterschiedlichen Korngrößenfraktionen dargestellt in Boxplot-Diagrammen (N: Anzahl Datenpunkte; für jedes Polymer gilt N(10-50 µm)=38, N(50-100 µm)=38, N(100-500 µm)=38)



Quelle: eigene Darstellung, BAM

3.5.2 Standorte

Die verschiedenen Standorte repräsentieren unterschiedliche Probenahmestationen entlang des Flusslaufs (flussabwärts Weil-->Koblenz-->Emmerich). Die Massenkonzentrationen der verschiedenen Polymere in Abhängigkeit vom Standort zeigen die größte Veränderung in

$$\frac{C(P_z)_k}{\sum_{k=1}^n C(P_z)_k}$$

Abhängigkeit von der Partikelgrößenfraktion (Tabelle 16). Dies ist wiederum nicht für SBR zu beobachten, das über die verschiedenen Größen und Standorte hinweg relativ konstant ist. PE stellt auch hier das Polymer mit den höchsten Gehalten in allen Größenfraktionen dar, gefolgt von PS. Bei weiteren Betrachtungen wurde ersichtlich, dass die meisten Polymere in deren jeweiligen Korngrößenfraktionen stromabwärts einen Anstieg aufweisen (Maximum in Koblenz). Zur vereinfachten Darstellung und aufgrund hoher Konzentrationsunterschiede werden hierfür die normierten Medianwerte des jeweiligen Polymers und der Korngrößenfraktion dargestellt (Abbildung 22). Hierbei wird der Massegehalt eines Polymers in einer spezifischen Korngrößenfraktionen eines Probenahmeortes durch die Summe der Massegehalte des gleichen Polymers und der Korngrößenfraktion aller Probenahmeorte dividiert

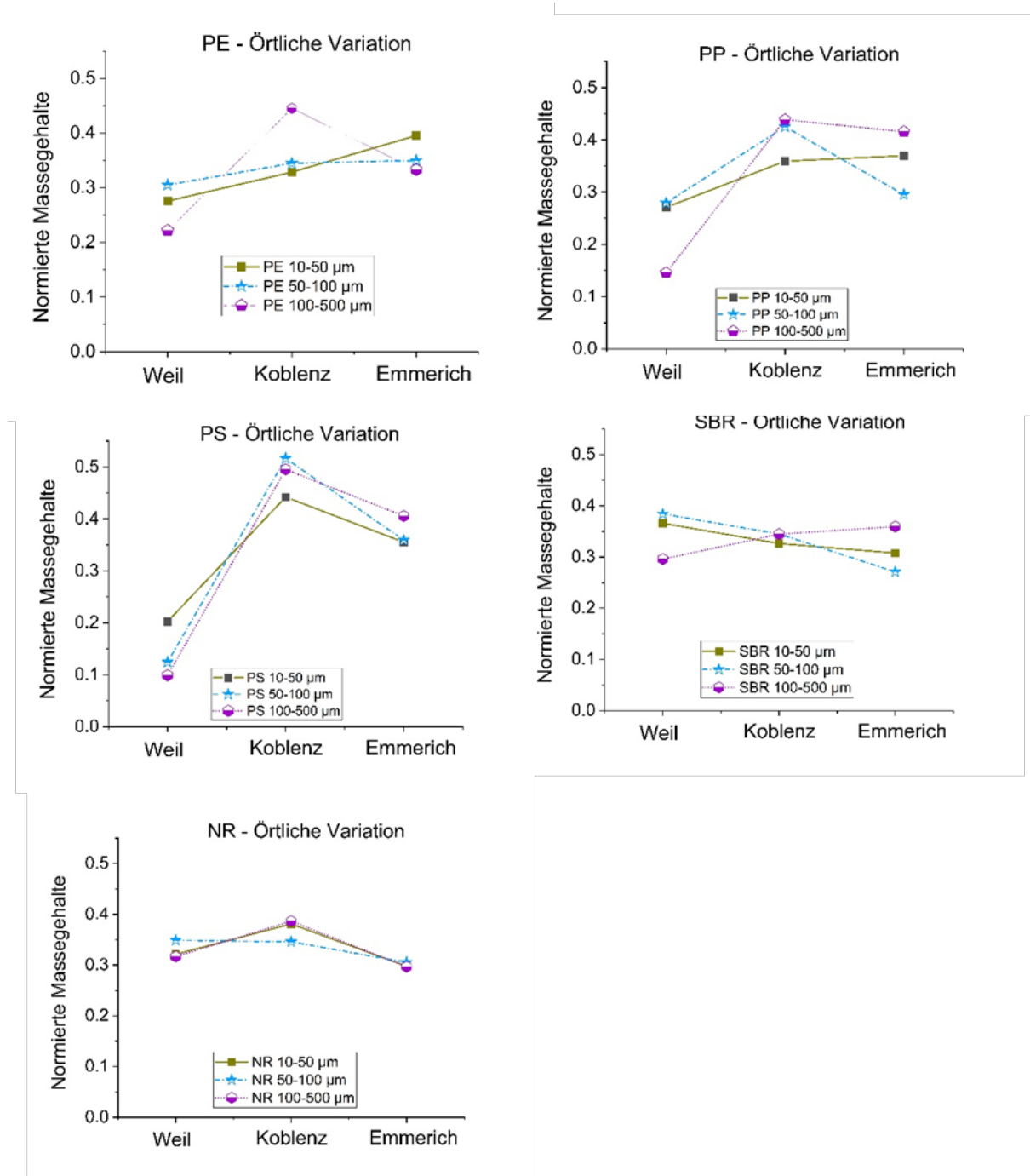
wobei C: Massegehalt; P: Polymertyp; z: Korngrößenfraktion; k: Probenahmeort

SBR zeigt wiederum ein anderes Verhalten. Stromabwärts ist eine Abnahme der Massegehalte für die Fraktionen 10-50 und 50-100 µm erkennbar. Die Massegehalte von NR zeigen, wie schon bei den anderen Polymeren (PE, PP, PS), ebenfalls stromabwärts eine Abnahme mit einem Maximum bei Koblenz.

Tabelle 16: Massegehalt (Median) verschiedener Polymere an unterschiedlichen Standorten

	PE (µg/mg)	PP (µg/mg)	PS (µg/mg)	NR (µg/mg)	SBR (µg/mg)
10-50 µm	1,722-2,471	0,052-0,071	0,105-0,229	0,025-0,032	0,280-0,333
50-100 µm	3,929-4,506	0,071-0,108	0,161-0,669	0,098-0,112	0,285-0,404
100-500 µm	4,937-9,911	0,14-0,422	0,336-1,680	0,162-0,211	0,280-0,340

Abbildung 22: Normierte Mediane der Massegehalte und Partikelgrößen über die unterschiedlichen Standorte



Quelle: eigene Darstellung, BAM

3.5.3 Jahreszeiten

Zeitliche Schwankungen in den MP-Massegehalten können mehrere Ursachen haben. Zu diesem Zweck wurden die Daten auf saisonale Unterschiede untersucht, wobei die Unterteilung in die meteorologischen Jahreszeiten erfolgte (Frühling: 01. März-31. Mai, Sommer: 01. Juni-31. August, Herbst: 01. September-30. November, Winter: 01. Dezember-28. Februar). Um den Effekt der Partikelgröße auf die Massegehalte (siehe 3.5.1) zu separieren, wurden die Betrachtungen

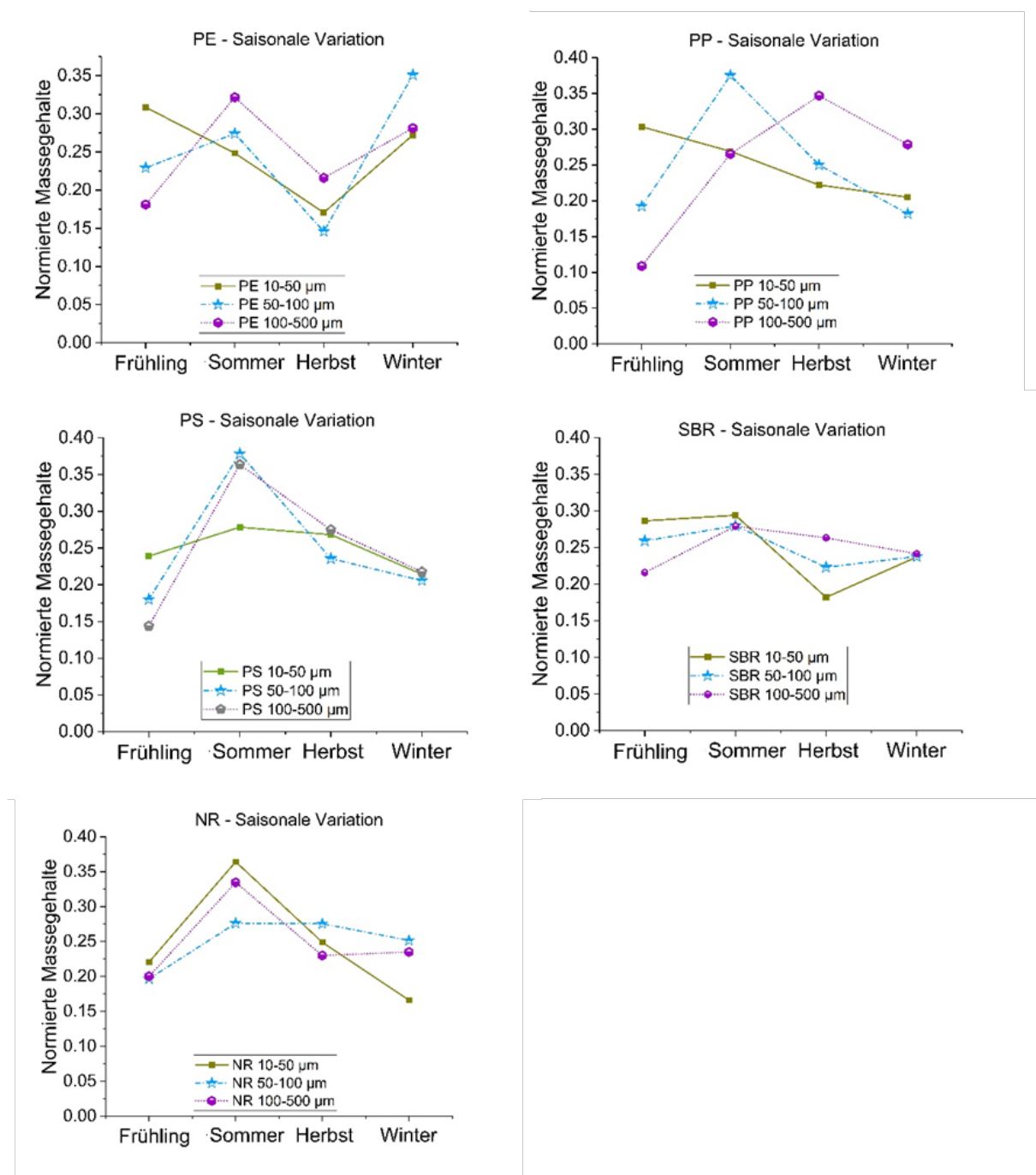
für alle Polymere in den Größenfraktionen einzeln durchgeführt. In Tabelle 17 ist die Spannweite der Massegehalte dargestellt, die über die Jahreszeiten auftritt.

Tabelle 17: Jahreszeitlich Variation der Massegehalte (Median) / $\mu\text{g}/\text{mg}$

	PE ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	PP ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	PS ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	SBR ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	NR ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	Sum ($\mu\text{g}/\text{mg}$)
10-50 μm	1,314-2,376	0,048-0,071	0,147-0,191	0,192-0,310	0,028-0,046	1,807-3,068
50-100 μm	2,781-6,691	0,072-0,149	0,343-0,721	0,292-0,366	0,078-0,110	3,812-7,646
100-500 μm	5,379-9,548	0,139-0,443	0,744-1,882	0,269-0,348	0,155-0,259	6,665-14,800

Die Mediane der verschiedenen Polymere und ihre zugehörigen Größenfraktionen wurden normiert und über die entsprechenden Jahreszeiten aufgetragen (Abbildung 23), um mögliche zeitliche Effekte zu identifizieren. Dies dient der erleichterten Vergleichbarkeit der Daten, da die Werte der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen hohe Unterschiede aufweisen. Im Sommer wurden die höchsten Massegehalte detektiert. Dieses Maximum ist bei allen Polymeren und vielen Größenfraktionen beobachtbar. Minima sind über das Jahr verteilt, wobei sie im Frühling am häufigsten zu finden sind. Die stärksten jahreszeitlichen Variationen werden bei PE in den Größenfraktionen 50-100 und 100-500 μm aufgezeigt.

Abbildung 23: Normierte Mediane der Massegehalte der verschiedenen Polymere und Größenfraktionen der entsprechenden Jahreszeit

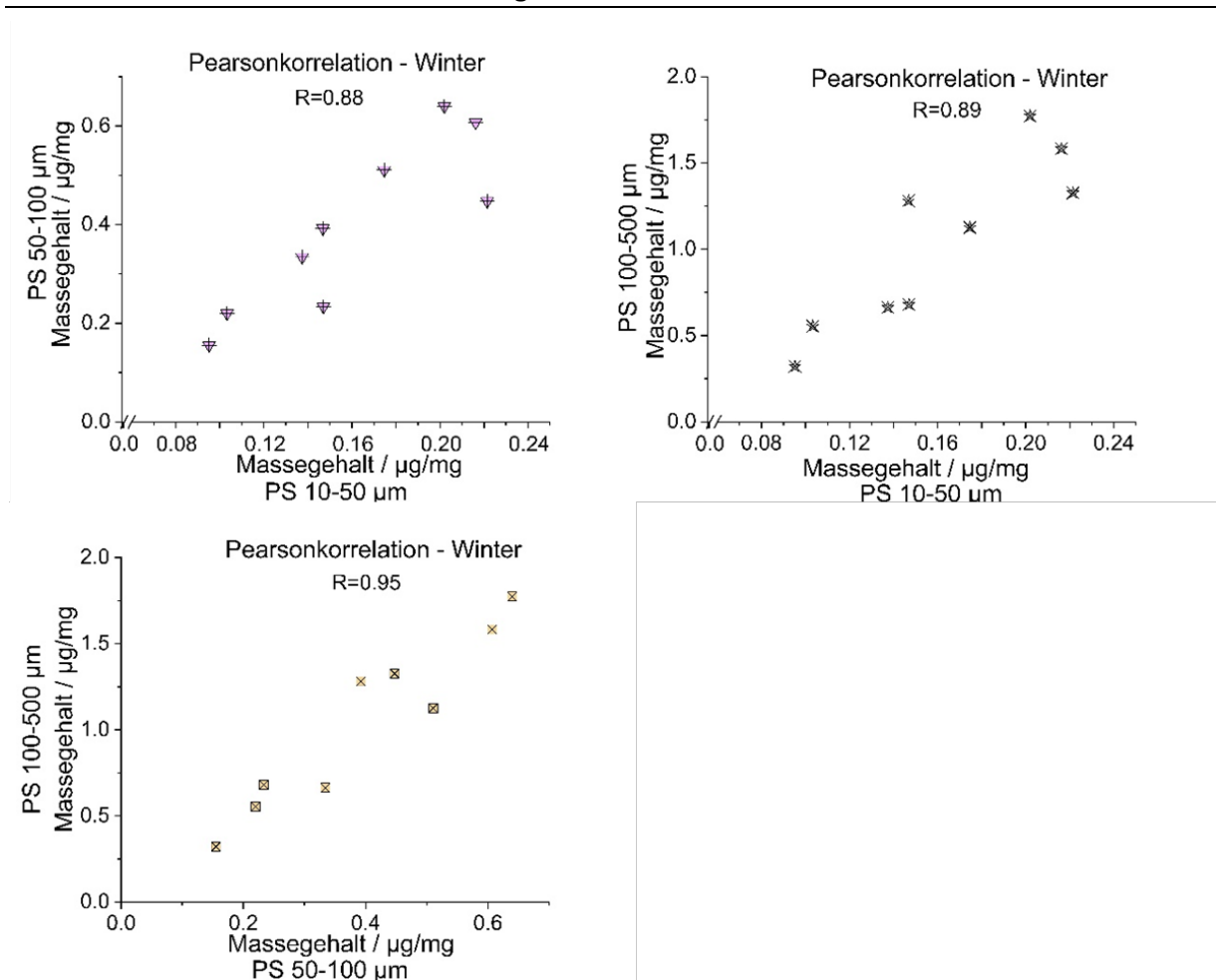


Quelle: eigene Darstellung, BAM

Die Sommermonate sind im Allgemeinen durch verringerte Niederschläge und erhöhte Evaporation aufgrund erhöhter Temperaturen mit niedrigen Wasserpegeln verbunden. Wohingegen die relativ niedrigen Temperaturen, die Schneeschmelze und hohen Niederschläge im Frühling zu höheren Wasserpegeln führen. Diese Variationen im Wasserstand stellen eine mögliche Ursache der veränderten Massegehalte dar. Durch die erhöhten oder verringerten Wassermassen kann es zu einer Konzentrationserhöhung oder -verringern der vorhandenen MP Partikel im Wasser kommen.

In Abbildung 24 ist eine mögliche Ähnlichkeit zwischen den unterschiedlichen Größenfraktionen eines Polymers erkennbar. Die Ähnlichkeitsanalyse der Größenfraktionen in den jeweiligen Jahreszeiten erfolgte durch eine Pearson-Korrelation. Hierbei werden die Massegehalte der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen als Variablen betrachtet und auf lineare Abhängigkeiten untersucht. Pearson Koeffizienten $<0,7$ werden dabei als signifikant betrachtet und deuten auf eine potentielle Abhängigkeit hin. PS weist große Ähnlichkeiten zwischen allen Größenfraktionen im Herbst und Winter auf. Im Sommer und Frühjahr weisen die Fraktionen $10-50 \mu\text{m} \leftrightarrow 100-500 \mu\text{m}$ und $50-100 \mu\text{m} \leftrightarrow 100-500 \mu\text{m}$ einen hohen Koeffizienten auf. Die Korrelationskoeffizienten variieren im Frühjahr $R=0,88-0,99$ ($p= <0,0001-1,65 \cdot 10^{-4}$), im Sommer $R=0,97$ ($p=2,4 \cdot 10^{-4}$), im Herbst $R=0,76-0,99$ ($p= <0,0001-0,017$) und im Winter $R=0,88-0,95$ ($p= <0,0001-0,002$). Abbildung 24 zeigt ein Beispiel für die Pearson-Korrelation der verschiedenen Partikelgrößenfraktionen im Winter.

Abbildung 24: Korrelationsdiagramme mit den entsprechenden Pearson-Koeffizienten der unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen von PS im Winter



Quelle: eigene Darstellung, BAM

PE, SBR und NR weisen vereinzelt höhere Korrelationskoeffizienten ($>0,7$) auf. Für NR sind im Frühjahr und Herbst höhere Korrelationen ($R=0,79-0,85$, $p=5 \cdot 10^{-4}-0,012$) für die Größenfraktionen $10-50$ und $50-100 \mu\text{m}$ zu erkennen. Im Winter lässt sich ein hoher Koeffizient in den Größenfraktionen $50-100$ und $100-500 \mu\text{m}$ erkennen ($R=0,75$, $p=0,019$). SBR weist nur im Sommer eine mögliche Korrelation in den Größenfraktionen $50-100 \mu\text{m}$ und $100-500 \mu\text{m}$ auf

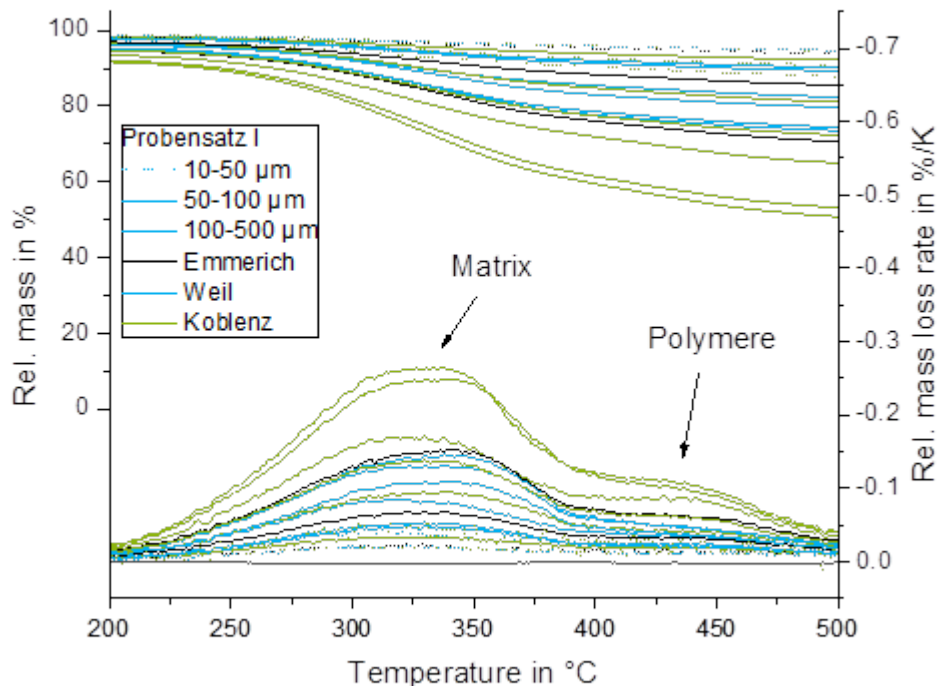
($R=0,79$, $p=0,036$). Eine mögliche Korrelation ist für PE im Winter (10-50 und 100-500 μm) und im Sommer (50-100 μm und 100-500 μm) zu erkennen ($R=0,79-0,90$, $p=0,06-0,011$). PP weist in keiner Jahreszeit eine Korrelation zwischen den Größenfraktionen aufweist.

Die Pearson-Korrelation zeigt, dass PS in allen Jahreszeiten eine sehr hohe Korrelation zwischen den unterschiedlichen Partikelgrößen aufweist. Als eine mögliche Erklärung deutet dies auf eine gemeinsame Quelle der PS-Partikel hin, was wiederum eine synchrone Freisetzung und gleiche Transportwege vermuten lässt.

3.5.4 Potentielle Störsubstanzen

Zu den MP-Quantifizierungen mittels TED-GC/MS (GC/MS Seite) wurden ebenfalls alle TGA-Messungen ausgewertet. Ein Teil der TGA-Kurven ist in Abbildung 25 gezeigt. Diese werden jedoch nur zur Betrachtung des pyrolysierbaren, organischen Anteils berücksichtigt und nicht zur MP Quantifizierung genutzt. Der TGA Masseverlust für die Polymere ist immer ein Summenparameter über alle Polymere und nicht für die individuellen Polymerarten. Die Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Polymere sind zu ähnlich.

Abbildung 25: Auszug von TGA-Kurven der Rhein-Monitoring-Proben verschiedener Fraktionen

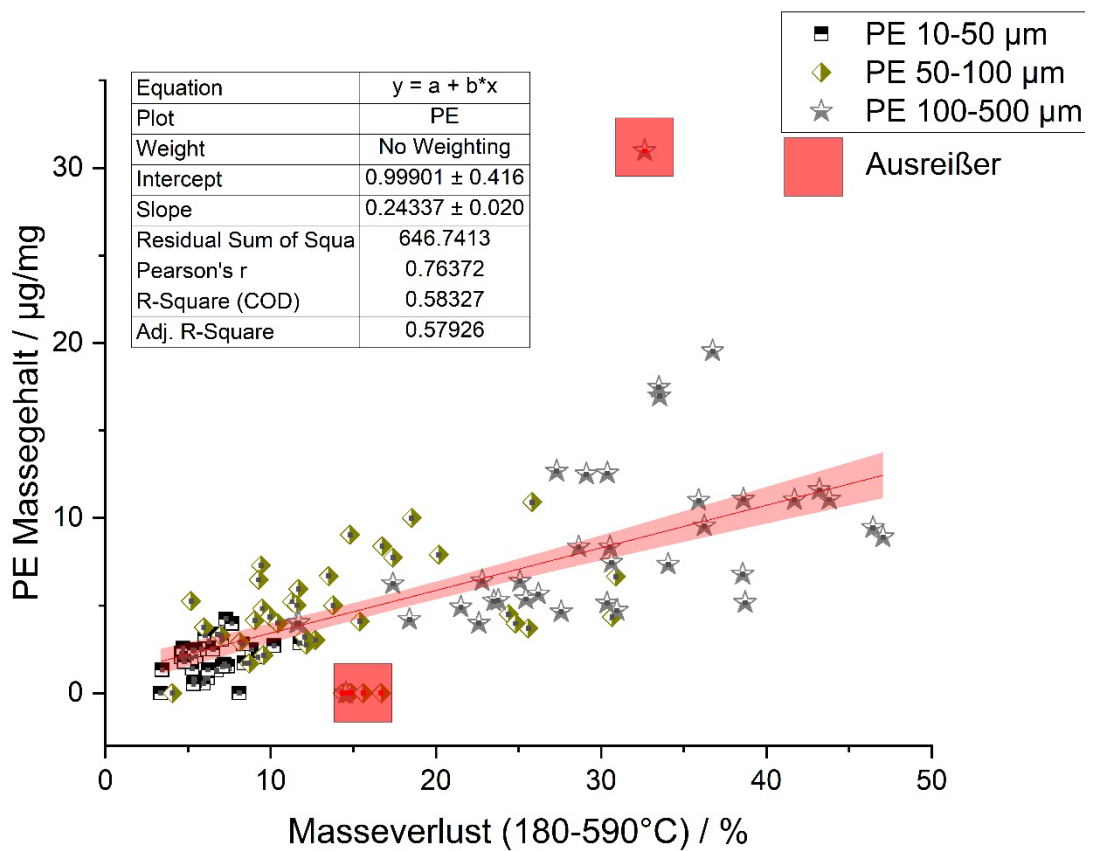


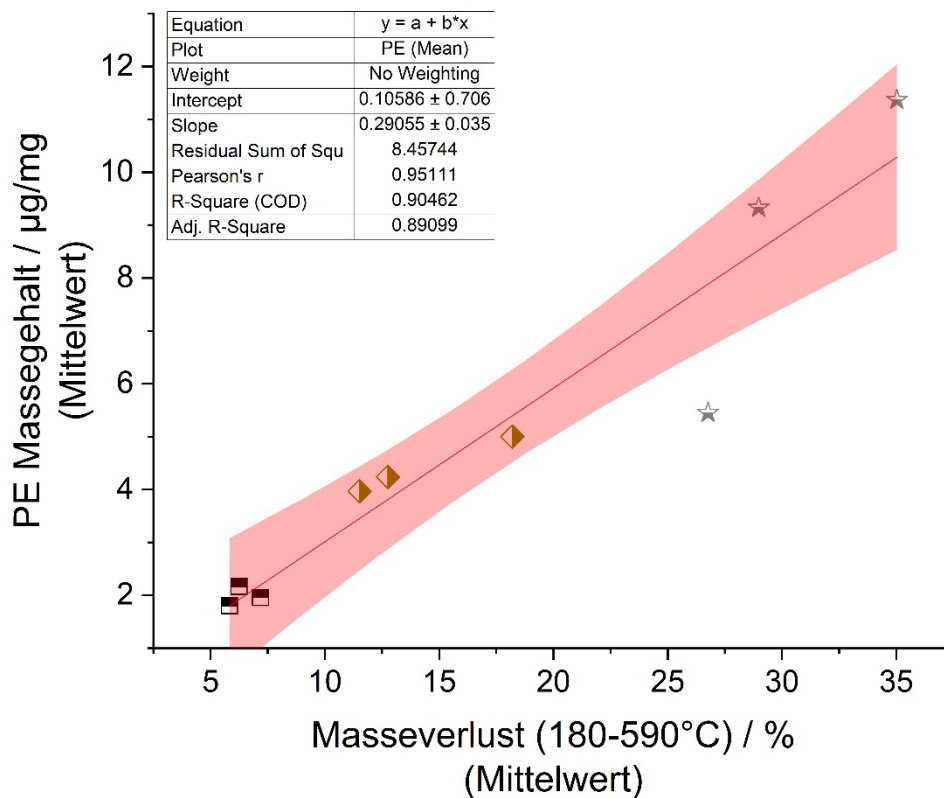
Quelle: eigene Darstellung, BAM

Grundsätzlich stellt PE das dominante Polymer in den MP-Massegehalten dar (GC/MS). Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass es aufgrund von möglichen Falschpositiv-Signalen in der TED-GC/MS zu einem Überbefund kommen kann. Dies wird auf organische Substanzen aus der Umwelt zurückgeführt, die möglicherweise in den Schwebstoffen enthalten sind und vergleichbar Markerprodukte liefern. Hierzu werden die pyrolysierbaren, organischen Massegehalte und die zugehörigen PE Massegehalte auf einen möglichen Zusammenhang

untersucht. Eine lineare Regression aller Werte zwischen dem Organik-Gehalt und dem PE Massegehalt legen eine mögliche Abhängigkeit der PE Massegehalte nahe. Dies wird insbesondere durch die Untersuchungen der Mittelwerte beider Parameter unterlegt. Die Mittelwerte bieten eine stabilere Datengrundlage für diese Analyse, da sie die hohen Streuungen, die in umweltrelevanten Datensätzen häufig auftauchen, kompensieren (Abbildung 26).

Abbildung 26: Zusammenhang von PE Masse- und Organikgehalte zur Untersuchung auf mögliche PE Falschpositivsignale (Oben: Graph und Berechnung beinhaltet alle Datenpunkte; Unten: Mittelwerte der einzelnen Fraktionen)





Quelle: eigene Darstellung, BAM

Als mögliche Verbindungen, die bei der Pyrolyse PE-Falschpositive bilden, werden u. a. Pflanzenkutikula von Blättern angenommen. Diese bestehen u.a. aus Wachsen, Hydroxyfettsäuren und einem komplexen Gemisch aus langkettigen Alkanen und Alkoholen (Riederer M. (2023)). Diese Verbindungen besitzen zum Teil hohe Ähnlichkeiten zu PE spezifischen Pyrolyseprodukten. Der Effekt höherer PE-Werte bei höheren organischen Gehalten ist auch in der Donau zu beobachten, auch wenn die Datenmenge geringer war und die Partikelgröße nur in <100 µm und >100 µm unterteilt wurde (siehe 3.1.1).

Regulatorisch gesehen gilt von Seiten der EU-Kommission für die MP das Vorsorgeprinzip. Daher scheint es aktuell eher von Vorteil, eine eventuellen Überbefund in Kauf zu nehmen und mit weiterer Forschung zu einem „wahreren“ Wert zu kommen, als einen Unterbefund zu messen. NR stellt – so wie SBR - einen Bestandteil von Reifen dar, weshalb die SBR-Funde durch NR verifiziert werden. Jedoch wird auch hier darauf aufmerksam gemacht, dass NR-Marker potentiell aus bestimmten Verbindungen aus der Umwelt herrühren können. In der Zukunft sollte es verstärkt Forschungen in Bezug auf die individuellen Zersetzungsfragmente und ihre Wechselwirkungen mit anderen Polymeren – und/oder Matrixfragmenten geben.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden die Mikroplastikgehalte in den Flüssen Rhein und Donau ermittelt. Dazu wurden Referenzmaterialien und repräsentative Testmaterialien zur Verfügung gestellt, Umweltproben genommen, die Eignung von Probenvorbereitungsprotokollen untersucht, thermoanalytische Detektionsmethoden evaluiert, verglichen, weiterentwickelt und validiert. Schwebstoffproben von der Quelle bis zur Mündung der Donau wurden auf MP untersucht. Am Rhein wurden an drei Standorten über den Verlauf eines Jahres monatsweise Schwebstoffproben gewonnen und der MP-Gehalt analysiert. Zusätzlich wurden die MP-Gehalte im Flussquerschnitt und in den Sedimenten des Rheins stichprobenartig ermittelt. Die Ergebnisse sind in Teilen im peer-review-Verfahren veröffentlicht worden (Kittner, M./Kerndorff, A. (2022), Wiesner, Y. (2023)).

Die Thermoanalytischen Verfahren konnten im Projekt ihre Eignung zum Einsatz im MP-Monitoring unter Beweis stellen. Es konnten schnell Ergebnisse von einer Vielzahl an Proben generiert werden. Für ein umfassendes Monitoring z.B. der großen europäischen Flüsse zur Aufklärung ihrer Relevanz beim Plastikeintrag in die Meere und zur Schwerpunktsetzung für die künftige Vermeidung von MP sind die Messkampagnen auszuweiten.

Aus analytischer Sicht der TED-GC/MS sollte jedoch in der Zukunft weiter an der Optimierung der Methode gearbeitet werden. Es hat sich gezeigt, dass die aktuell verwendeten Markerverbindungen eine gute Einschätzung über wichtige Polymermassen und deren Verbreitung generieren können. Besonders die größeren Einwaagen bis zu 50 mg je Probenmessung sind ein Vorteil gegenüber anderen Messverfahren wie der Py-GC/MS und ermöglichen Messungen repräsentativer Teilproben. Gleichzeitig kann es zu Wechselwirkungen zwischen Zersetzungsgasen kommen, wenn verschiedene Polymerarten oder andere Matrixkomponenten in der Probe vorhanden sind. Um genauere Massen ermitteln zu können, bedarf es

- 1) geeigneter Referenzmaterialien auch mit sehr kleinen definierten Massen,
- 2) einem besseren Verständnis über die Markerverbindungen, insbesondere über Veränderungen möglicher Zersetzungsfragmente, wenn die Polymere gealtert sind.
- 3) einem Verständnis über Wechselwirkungen zur Matrix und von Polymeren untereinander (z.B. PS und SBR)
- 4) geeigneter einfacher Probenvorbereitungsschritte, die robust, schnell und praktikabel sind, um mögliche „falsch positive“ Massen zu verringern.

Insgesamt ist die TED-GC/MS eine erfolgversprechende Methode, die ein großes Potential für die MP Detektion bietet. Selbst mit einer aktuell möglichen Überbestimmung für einzelne Polymerarten, wie z.B. dem PE, ist sie gut für regulatorische Aspekte geeignet, weil es beim Vorsorgeprinzip wie von der EU bei der MP angewendet, immer besser ist eher zu hohe Grenzwerte anzunehmen als zu niedrige.

5 Quellenverzeichnis

- Abdolahpur Monikh, F. (2023): Exposure protocol for ecotoxicity testing of microplastics and nanoplastics. In: *Nat Protoc*, 18, S. 3534–3564, <https://doi.org/10.1038/s41596-023-00886-9>
- Bannick, CG (2019): Development and testing of a fractionated filtration for sampling of microplastics in water. In: *Water Res*, 149, S. 650-658. doi: 10.1016/j.watres.2018.10.045.
- Bertling, J. (2018): *Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik*. Fraunhofer UMSICHT
- BKV GmbH: *Vom Land ins Meer* (2018) <https://www.bkv-gmbh.de/studien/marine-litter-bericht-und-handbuch-zum-modell-vom-land-ins-meer.html>
- Derkowski, A., Kuligiewicz (2022): A. Thermal Analysis and Thermal Reactions of Smectites: a Review of Methodology, Mechanisms, and Kinetics. *Clays Clay Miner.* 70, 946–972
- Dierkes, G. (2019): Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. In: *Anal Bioanal Chem*, 411, 26, S. 6959-6968
- Dierkes, G. (2021): *Analytical Methods for Plastic (Microplastic) Determination in Environmental Samples*. In: Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. S. 1-25
- Dorothee, H. (2016): Operational monitoring of turbidity in rivers: how satellites can contribute. In *Proc.SPIE*
- Duemichen, E. (2019): Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products. In: *Journal of Chromatography A*, 1592, S. 133-142
- Eisentraut, P. (2019): Two Birds with One Stone-Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear. In: *Environ. Sci. Technol. Lett*, 5, 10, doi:10.1021/acs.estlett.8b00446
- Gnann, N. (2022): Close-range remote sensing-based detection and identification of macroplastics on water assisted by artificial intelligence: A review. In: *Water Res*, 222, S. 118902
- Goedecke, C. (2020): Evaluation of thermoanalytical methods equipped with evolved gas analysis for the detection of microplastic in environmental samples. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152, doi:10.1016/j.jaap.2020.104961.
- Goedecke, C. (2022): Development of a Routine Screening Method for the Microplastic Mass Content in a Wastewater Treatment Plant Effluent. In: *Frontiers in Environmental Chemistry*, doi: 10.3389/fenvc.2022.844633
- Hildebrandt, L. (2019): Evaluation of continuous flow centrifugation as an alternative technique to sample microplastic from water bodies. In: *Marine Environmental Research*, S. 104768
- Jambeck, J.R. (2015): Plastic waste inputs from land into the ocean. In: *Science*, 347, 6223, S. 768-771
- Kittner, M./Kerndorff, A. (2022): Microplastics in the Danube River Basin: A First Comprehensive Screening with a Harmonized Analytical Approach. In: *ACS ES&T Water*, 2, 7, S. 1174-1181
- Klein, S. (2015): Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. In: *Environ Sci Technol*, 49, 10, S.6070-6
- Lauschke, T. (2021): Evaluation of poly(styrene-d5) and poly(4-fluorostyrene) as internal standards for microplastics quantification by thermoanalytical methods. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105310

- Mani, T. (2015): Microplastics profile along the Rhine River. In: Scientific Reports, 5, 1, S. 17988
- Mani, T. (2019): Microplastic Pollution in Benthic Midstream Sediments of the Rhine River. In: Environmental Science & Technology. 53, 10, S. 6053-6062
- Paul, A. (2023): The Risks of Microplastic Pollution in the Aquatic Ecosystem, in Advances and Challenges in Microplastics. In: IntechOpen: Rijeka, S. Ch. 6
- Range, D. (2023): Hydro-geomorphic perspectives on microplastic distribution in freshwater river systems: A critical review. In: Water Research **245**, S. 120567
- Reisser, J.(2015): The vertical distribution of buoyant plastics at sea: an observational study in the North Atlantic Gyre, In: Biogeosciences, 12(4), S. 1249-1256
- Scherer, C. (2020): Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river. In: Sci Total Environ, 738, S. 139866
- Schöneich-Argent, R.I. (2020): Wasting the North Sea? – A field-based assessment of anthropogenic macrolitter loads and emission rates of three German tributaries. In: Environmental Pollution, 263, S. 114367
- Wendt-Potthoff, K. (2017): Mikroplastik in Binnengewässern, S. 1-35.
- Wiesner, Y. (2023): Microplastics in sediments of the river Rhine - A concept for sample preparation and analysis of sediment samples from aquatic river systems for monitoring purposes. In: Applied Research, doi: 10.1002/appl.202200125