



Hochschule  
Bonn-Rhein-Sieg  
University of Applied Sciences



**Fraunhofer**  
UMSICHT

Masterarbeit

---

# Entwicklung, Validierung und Anwendung einer Methode zur Untersuchung von Kunststoffemissi- onen auf landwirtschaftlichen Nutzflächen

---

Zur Erlangung des Grades

**Master of Science**

Im Studiengang

**Analytische Chemie und Qualitätssicherung**

Der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg

Vorgelegt von

Hannah Brenner

Matrikelnummer: 9035160

Duisburg, 2020



Vorgelegt am 12.11.2020

Beginn am 01.09.2020

Genehmigt:

**Herr Dr. Johannes Steinhaus**

---

Name Erstprüfer(in)

**Frau Dr.-Ing. Ilka Gehrke**

---

Name Zweitprüfer(in)

**Herr Dipl.-Ing. (FH) Ralf Bertling**

---

Name Externe(r) Betreuer(in)

---

Vorsitzende(r) des Prüfungsausschusses

Erklärung:

Ich bin damit einverstanden, dass meine Abschlussarbeit als Belegexemplar von der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg einbehalten wird.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

---

Ort, Datum

Name

Unterschrift



## Danksagung

Diese Masterarbeit wurde am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT) in Oberhausen absolviert. Mein Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Dipl.-Ing. Ralf Bertling, der mich während der gesamten Arbeit – von der Vorbereitung bis hin zur finalen Durchsicht – unterstützt hat. Ebenso bedanke ich mich bei Frau Dr.-Ing. Ilka Gehrke und der gesamten Abteilung „Umwelt und Ressourcennutzung“ für die freundliche Aufnahme, fröhliche Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft.

Ich bedanke mich zudem bei meinem Professor, Herrn Prof. Dr. Johannes Steinhaus, für die Inspiration während des Studiums und die kompetenten Ratschläge während meiner Masterarbeit.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Björn Fischer und Herrn Lukas Pschyklenk für die Hilfsbereitschaft und die Durchführung der Raman-Analytik, die meine Masterarbeit vervollständigt hat.

Mein besonderer Dank gilt schließlich meiner Familie für ihren vollkommenen Rückhalt und ihr Verständnis während meines gesamten Studiums. Sie haben nicht nur geduldig Korrektur gelesen, sondern mich während der ganzen Zeit moralisch unterstützt. Zuletzt möchte ich mich auch bei meinen WG-Mitgliedern bedanken, die mir besonders in der finalen Phase den Rücken gestärkt haben.

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde eine praxisorientierte Methode entwickelt, die es ermöglicht, Bodenproben nach ihrer Entnahme auf dem Feld aufzubereiten und hinsichtlich ihres Mikroplastikgehaltes analysieren zu können.

Die Extraktionsmethode wurde bereits für zwei Polymere, PA 12 und PE (Mulchfolienpartikel), mit Wiederfindungsraten von je 100 % für Partikel größer als 0,5 mm validiert. Für Partikel größer als 63 µm liegt die Wiederfindungsrate für PE-Mulchfolienpartikel bei 97 % beziehungsweise für PA-Partikel bei 86 %. Weiterhin wurden verschiedene spektroskopische Detektionsmethoden untersucht und hinsichtlich ihrer Potentiale und Grenzen miteinander verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Digitalmikroskopie zwar sehr gut geeignet ist, die Farbe, Größe, Form und Anzahl der Partikel zu bestimmen, jedoch stark von der subjektiven Einschätzung abhängig ist. Sie sollte daher in jedem Fall mit einer weiteren Detektionsmethode kombiniert werden. In dieser Arbeit wurde hierzu die ATR-FTIR-Spektroskopie verwendet. Diese ermöglicht zusätzlich die Bestimmung des Polymertyps einzelner Partikel mit einer unteren Nachweisgrenze von 500 µm.

Die Methode konnte auf insgesamt fünf landwirtschaftlich genutzten Flächen angewendet werden, wovon zwei konventionell und drei ökologisch bewirtschaftet werden. Um einen ersten Eindruck über die aktuelle Mikroplastik-Belastung von Agrarböden zu erhalten, wurden die mit Hilfe der in dieser Forschungsarbeit entwickelten Methode erhaltenen Ergebnisse extrapoliert und als Emissionskoeffizienten in verschiedenen Einheiten angegeben. Dies hat den Vorteil, eine möglichst breitgefächerte Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Studien zu ermöglichen. Die Hochrechnung der Ergebnisse ergibt eine dreifach höhere Belastung der konventionell bewirtschafteten gegenüber den ökologischen Agrarflächen (0,76 t/km<sup>2</sup> bzw. 0,26 t/km<sup>2</sup>). Bezieht man das Verhältnis von konventionellen zu ökologischen Flächen in Deutschland mit in die Berechnungen ein, lässt dies vermuten, dass mittlerweile rund 130.000 Tonnen Mikroplastik (0,5-5 mm) aus PE-Mulchfolie auf den konventionell genutzten Agrarflächen in Deutschland angekommen sind. Die ökologisch bewirtschafteten Nutzflächen in Deutschland könnten demnach mit rund 3.500 Tonnen belastet sein.

Diese besorgniserregenden Daten zeigen, dass ein dringender Handlungsbedarf besteht, die Belastung unserer wertvollen Umwelt, insbesondere der landwirtschaftlich genutzten Böden, welche unsere Lebensgrundlage bilden, zu verringern.

## Abstract

Within the scope of this thesis, a practice-oriented method was developed in order to process soil samples taken from agricultural areas and analyse them with regard to their microplastic content.

The extraction method has already been validated for two polymers, PA 12 and PE (mulch film particles), with recovery rates of 100 % each for particles larger than 0.5 mm. For particles larger than 63  $\mu\text{m}$ , the recovery rate reaches up to 97 % for PE mulch film particles and 86 % for PA particles, respectively. Furthermore, different spectroscopic detection methods were investigated and compared with each other regarding their potentials and limits. Although the results showed that digital microscopy is very well suited to determine the colour, size, shape and number of particles, it also tends to depend on subjective evaluation. Therefore, it should always be combined with another detection method, i.e. ATR-FTIR spectroscopy as it was used in this case. This additionally allows the determination of the polymer type of individual particles with a lower detection limit of 500  $\mu\text{m}$ .

The method described in this thesis has been applied to a total of five agricultural areas, two of which are cultivated conventionally and three ecologically. In order to give a first impression of the current contamination levels with microplastics in agricultural soils, the results have been extrapolated. The resulting emission coefficients were given in different units in order to provide the widest possible comparability with other studies. The extrapolated results of conventionally cultivated areas contain a threefold higher load of microplastics (0.76 t/km<sup>2</sup>) compared to ecological agricultural areas (0.26 t/km<sup>2</sup>). The ratio of conventional to ecological areas in Germany taken into account, it can be assumed that about 130,000 tons of microplastics (5-0.5 mm) caused by the use of PE mulch film have settled on conventionally used agricultural areas in Germany. Thus, Germany's ecologically cultivated agricultural areas might be contaminated with about 3,500 tons of microplastics.

These alarming data show that there is an urgent need for action to reduce the burden on our valuable environment, especially the agricultural soils that form the basis of our lives.

---

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	X
Abbildungsverzeichnis .....	XII
Tabellenverzeichnis .....	XV
1 Einleitung .....	1
2 Grundlagen .....	4
2.1 Kunststoffe in der Umwelt .....	4
2.2 Mikro- und Makroplastik .....	8
2.3 Kunststoffe im Boden .....	10
2.4 Kunststoffe auf landwirtschaftlichen Nutzflächen .....	13
2.4.1 Mulchfolien auf landwirtschaftlichen Nutzflächen .....	15
2.5 Analytische Methoden zur Bestimmung von Kunststoffen (Aktueller Stand der Technik)...	19
2.5.1 Probenahme .....	20
2.5.2 Aufbereitung (Extraktion) .....	21
2.5.3 Detektion .....	24
3 Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Bestimmung von Kunststoffen auf und in landwirtschaftlichen Nutzflächen .....	27
3.1 Material und Methodik .....	27
3.1.1 Probenahme .....	27
3.1.2 Aufbereitung (Extraktion) .....	30
3.1.2.1. Probenvorbereitung .....	30
3.1.2.2. Versuche zur Entwicklung der Extraktionsmethode .....	33
3.1.3 Detektionsmethoden .....	41
3.1.3.1. Digitalmikroskopie .....	41
3.1.3.2. ATR-FTIR-Spektroskopie .....	43
3.1.3.3. Fluoreszenzmikroskopie .....	43
3.1.3.4. Raman-Mikroskopie .....	48
3.1.3.5. Vergleich der untersuchten Detektionsmethoden .....	52
3.1.4 Zusammenfassung der finalen Methode .....	55
3.1.5 Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminierungen .....	56
3.2 Untersuchung von fünf ausgesuchten Feldflächen .....	58
3.2.1 Beschreibung der Feldflächen und der Feldhistorie .....	58
3.2.2 Ergebnisse .....	61
3.2.3 Hochrechnung von Emissionskoeffizienten für die erhaltenen Ergebnisse .....	67
3.2.4 Einschätzung der Kunststoffbelastung von landwirtschaftlichen Nutzflächen .....	69

---

3.2.5	Empfehlungen zur Reduzierung der Kunststoffbelastung von landwirtschaftlichen Nutzflächen .....	72
4	Bewertung und Diskussion der Methode.....	73
5	Literatur .....	76
6	Anhang.....	80
6.1	Probenahme-Protokolle der Testfelder A bis E .....	80
6.2	IR-Spektren der Referenzpolymere .....	90
6.3	Raman-Spektren der Referenzpolymere.....	96
6.4	Aufnahmen der Versuchsreihe in Chloroform mittels Fluoreszenzmikroskopie .....	99
6.5	Partikelgrößenverteilung.....	100

---

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
μ FTIR	FTIR-Mikroskopie
μ Raman	Raman-Mikroskopie
AbfklärV	Klärschlammverordnung
ATR	Attenuated Total Reflection (Abgeschwächte Totalreflexion)
BioAbfV	Bioabfallverordnung
BUND	Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V.
CaCl <sub>2</sub>	Calciumchlorid
Chem.	Chemisch
DüMV	Düngemittelverordnung
ECHA	European Chemicals Agency
EFRE	Europäischer Fonds für regionale Entwicklung
ERDE	Erntekunststoffe Recycling Deutschland
EU-ÖkoV	EU-Ökoverordnung
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GKL	Gesellschaft für Kunststoffe im Landbau e.V.
GVO	Gentechnisch veränderter Organismus
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
IR	Infrarot
KBr	Kaliumbromid
LDPE	Low density polyethylene
L-MPP	Large Microplastic Particle
LNF	Landwirtschaftliche Nutzfläche
Mio.	Millionen
MP	Mikroplastik
MSFD	Marine Strategy Framework Directive
MuFo	Mulchfolie
NABU	Naturschutzbund Deutschland e.V.
NaCl	Natriumchlorid
Nal	Natriumiodid

---

NIR	Nahinfrarot-Spektroskopie
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NWG	Nachweisgrenze
OF	Oberfläche
P/P	Partikelanzahl pro Probe
PA	Polyamin
PBAT	Polybutylenadipat-terephthalat
PBS	Polybutylensuccinat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactide, auch Polymilchsäuren
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
Py-GC-MS	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Ref	Referenz
S-MPP	Small Microplastic Particle
Spektr.	Spektroskopisch
STP	Natriumpolywolframat
TED-GC-MS	thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry
TF	Teilfläche
Therm.	Thermoanalytisch
TM	Trockenmasse
TRWP	Tire and Road Wear Particle
TSG ML	Technical Subgroup on Marine Litter
UBA	Umweltbundesamt
UV	Ultraviolett
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
WFR	Wiederfindungsrate
ZnCl <sub>2</sub>	Zinkchlorid

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Durchschnittliche Nutzungsdauer von Kunststoffprodukten aus den unterschiedlichen Industriezweigen, in Jahren angegeben (Darstellung aus dem Plastikatlas <sup>4</sup> ). .....	1
Abbildung 2: Kunststoffproduktion in Europa (blau schraffiert) sowie weltweit (grau) von 1950 bis 2018, angegeben in Millionen Tonnen (Daten von: Statista).....	4
Abbildung 3: Kunststoffproduktion (blau schraffiert) und –abfallaufkommen (grau) in Europa von 2008 bis 2018, angegeben in Millionen Tonnen (Daten von: Statista); die Differenz zwischen Produktion und Abfall beruht auf der Menge, die bspw. noch in Benutzung ist oder durch unsachgemäße Entsorgung nicht als Abfall erfasst wurde. ....	5
Abbildung 4: Menge an erzeugtem Kunststoffabfall in Europa und dessen Verwertungswege, angegeben in Millionen Tonnen (Daten von: Statista).....	5
Abbildung 5: Jährlich pro Person freigesetzte Mengen an Mikroplastik in Deutschland (in g/Person) nach Freisetzungsquellen sortiert (eigene Darstellung, Daten aus Bertling et al. <sup>18</sup> ) . ....	7
Abbildung 6: Einteilung der verschiedenen Kunststoffemissionen in primäres Mikroplastik Typ A und B, sekundäres Mikroplastik sowie Makroplastik. ....	10
Abbildung 7: Analysenergebnisse zur Größenverteilung und zu Polymertypen von Kunststoffpartikeln auf einer Ackerfläche <sup>4</sup> . ....	15
Abbildung 8: Mulchfolien (links: schwarz, rechts: schwarz-weiß mit weißer Seite obenauf liegend) auf Salatfeldern. ....	16
Abbildung 9: Typen von Agrarfolien kategorisiert nach erdöl- und/oder biobasiert sowie nach ihrer Bioabbaubarkeit (PBAT: Polybutylenadipat-terephthalat, PBS: Polybutylensuccinat).....	17
Abbildung 10: Pürckhauer, als Probenahmegerät für die Mikroplastikproben verwendet (mit roter Markierung für die Einstichtiefe). ....	21
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Methode „Kegeln und Viertel“ zur Homogenisierung und Verjüngung von Bodenproben. ....	32
Abbildung 12: Probenplan am Beispiel von Feld A zur Probenvorbereitung der einzelnen Feldproben. ....	32
Abbildung 13: Schematische Darstellung des ersten Methodenentwurfs zur Mikroplastik-Extraktion aus Bodenproben. ....	34
Abbildung 14: Fotografische Dokumentation des Sedimentationsfortschrittes in Natriumiodid-Lösung. ....	34
Abbildung 15: Korngrößenverteilung des Referenzmikroplastiks Polyamid 12 (links: Foto der erhaltenen Proben; rechts: Kreisdiagramm mit prozentualen Anteilen der einzelnen Korngrößenfraktionen).....	36

---

Abbildung 16: Filter der Schwimmphase des Dotierungsversuches mit PA 12 als Referenzpolymer und NaI als Trennmedium (blaue Kreise markieren die fünf Partikel > 0,5 mm).....	37
Abbildung 17: Zählflächen der Sediment-Filter der Versuchsreihe B (PA 12) der Trennmedien NaCl, NaI und STP (von links nach rechts) mit rosafarbenen bzw. roten Punkten zur Markierung der Polymerpartikel. ....	37
Abbildung 18: Flotat-Filter der Versuchsreihe zur Effektivität des Oxidationsmittels (von links nach rechts: RT für 20 h, RT für 3 d, 50-70 °C für 5 h). ....	39
Abbildung 19: Beispielaufnahmen mit dem Digitalmikroskop. a-e als potentielle Funde von Mikroplastik in einer Bodenprobe (a und b: Fasern, c: Fragment, d und e: Microbeads); f-i als Referenzbilder (f: PE-Mulchfolie, g: Hautschuppe, h: Baumwollfaser, i: Haar). ....	42
Abbildung 20: Strukturformel des Fluoreszenzfarbstoffes Nilrot. ....	44
Abbildung 21: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop von verschiedenen Referenz-Polymeren auf Cellulose-Filtern, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.....	45
Abbildung 22: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop von Reifen- und Straßenabrieb sowie Mulchfolie-Partikel auf Cellulose-Filtern, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.....	46
Abbildung 23: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop von verschiedenen organischen Probenbestandteilen auf Cellulose-Filtern, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.....	47
Abbildung 24: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop eines Ausschnittes von einem Cellulose-Filter mit Probe A.01, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung. ....	48
Abbildung 25: Segmentierung der Filteroberfläche in 25 Segmente (15x15 mm) und Aufnahme des für die Partikelgrößenbestimmung ausgewählten Segmentes 4. ....	49
Abbildung 26: Raman-Spektrum und mikroskopische Aufnahme eines Kohlepartikels (rotes und blaues Spektrum an zwei verschiedenen Stellen auf dem Partikel gemessen). ....	50
Abbildung 27: Raman-Spektrum und mikroskopische Aufnahme eines Lignin-haltigen Partikels. ....	50
Abbildung 28: Raman-Spektrum eines mineralischen Partikels unbekanntes Ursprungs. ....	51
Abbildung 29: Raman-Spektrum eines Cellulose-Partikels. ....	51
Abbildung 30: Raman-Spektrum eines Partikels aus Graphen.....	52
Abbildung 31: Schematische Darstellung des Workflows der finalen Methode zur Bestimmung von Makro- und Mikroplastik in Bodenproben landwirtschaftlicher Nutzflächen. ....	55
Abbildung 32: Beispielhafte Aufnahme mit dem Digitalmikroskop von einer schwarzen, geraden und zwei gelben, geraden Fasern (links und Mitte) und einer gelben Faser unter dem Fluoreszenzmikroskop nach Anfärben mit Nilrot (rechts) auf dem Filter der Raumluft-Kontaminationskontrollprobe. ....	58

---

Abbildung 33: Makroplastik-Funde, links PE-Mulchfoliefragment von Feld A (5,6 x 4,2 cm); mittig Fragment eines Stütznetzes von Feld D (16,6 x 13,5 cm); rechts PE-Mulchfoliefragment in der Siebfraktion > 5 mm von Feld A (1,4 x 1,0 cm).....	61
Abbildung 34: IR-Spektren der drei Makroplastik-Funde (blau: Stütznetz von Feld D, rot: großes Mulchfolie-Fragment von Feld A, gelb: kleines Mulchfolie-Fragmente von Feld A) und der Referenz-Mulchfolie aus PE (von oben nach unten).....	62
Abbildung 35: Verteilung der in 1 g Bodenprobe der Felder A bis E mittels Digitalmikroskopie gefundenen potentiellen Mikroplastikpartikel, sortiert nach Fasern, Fragmenten, Kugeln und Folie.	63
<i>Abbildung 36: Partikelgrößenverteilung der potentiellen Mikroplastik-Funde von Feld A pro g Bodenprobe.</i> .....	64
Abbildung 37: IR-Spektren der drei Mikroplastik-Funde (von oben nach unten - gelb: Folie von Feld C, blau: Folie von Feld B, rot: Folie von Feld B) und der Referenz-Mulchfolie aus PE (grün/oben).....	65
Abbildung 40: IR-Spektren der Referenzpolymere PE-Mulchfolie (grün/oben) und LDPE (blau/unten). .....	90
Abbildung 41: IR-Spektrum von Referenzpolymer PP.....	90
Abbildung 42: IR-Spektrum von Referenzpolymer PET (CumaPet). .....	91
Abbildung 43: IR-Spektren der Referenzpolymere PS (orange/oben) und EPS (Styropor; grün/unten). .....	91
Abbildung 44: IR-Spektrum von Referenzpolymer PVC Hart (64 scans). .....	92
Abbildung 45: IR-Spektren der Referenzpolymere PA 12 (grün/oben) und PA 66 (pink/unten). .....	92
Abbildung 46: IR-Spektren der Referenzmaterialien TWP (oben/pink) und TRWP (braun/unten). .....	93
Abbildung 47: IR-Spektrum von Referenzpolymer PLA.....	93
Abbildung 48: IR-Spektrum von organischen Probenbestandteilen von Feld A. ....	94
Abbildung 48: IR-Spektrum der Hintergrundmessung. ....	94
Abbildung 49: Raman-Spektrum von Referenzpolymer PE-Mulchfolie. ....	96
Abbildung 50: Raman-Spektrum von Referenzpolymer LDPE.....	96
Abbildung 51: Raman-Spektrum von Referenzpolymer PP.....	96
Abbildung 52: Raman-Spektrum von Referenzpolymer kristallines PET.....	97
Abbildung 53: Raman-Spektrum von Referenzpolymer PS.....	97
Abbildung 54: Raman-Spektrum von Referenzpolymer Styropor.....	97
Abbildung 55: Raman-Spektrum von Referenzpolymer Reifen. ....	98
Abbildung 56: Raman-Spektrum von Referenzpolymer TRWP. ....	98
Abbildung 57: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop von verschiedenen Referenz-Polymeren, Reifenpartikeln sowie Partikeln aus schwarzer PE-Mulchfolie und organischen Probenbestandteilen auf Cellulose-Filtern, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.....	99

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chronologische Entwicklung der Begriffsdefinition „Mikroplastik“ anhand ausgewählter Autoren bzw. Institutionen mit Anmerkungen. ....	9
Tabelle 2: Quellen und Eintragswege von Kunststoffen und Mikroplastik in terrestrische Ökosysteme <sup>6</sup> .....	11
Tabelle 3: Eintragsquellen und entsprechende Mengen an auf Agrarflächen in Deutschland emittierten Kunststoffen, angegeben in Tonnen pro Jahr. <sup>32,33</sup> .....	13
Tabelle 4: Rechtliche Grundlagen zur Aufbringung von Klärschlamm, Kompost und Gärresten auf ökologisch und konventionell bewirtschafteten Flächen. ....	14
Tabelle 5: Vor- und Nachteile von konventionell-erdölbasierten sowie biologisch abbaubaren Mulchfolien. ....	18
Tabelle 6: Typen von Mulchfolien kategorisiert nach ihrer Farbe, ihren Strahlungseigenschaften und ihrem entsprechenden Einfluss auf die Bodentemperatur (tagsüber). ....	19
Tabelle 7: Richtwerte für die Laborprobe bezüglich der verschiedenen Korngrößenfraktionen und deren erforderlicher Mengen bzw. Volumina an Feinboden (nach Braun et al. <sup>36</sup> ).....	21
Tabelle 8: Dichte verschiedener Polymere und Trennmedien sowie deren Vor- und Nachteile <sup>6,11,41</sup> . ....	22
Tabelle 9: Polymerstabilität gegenüber verschiedenen Chemikalien zur Entfernung der organischen Bodenmatrix (nach Primpke et al., 2017) <sup>1</sup> . ....	23
Tabelle 10: Größenklassifizierung gefundener Polymerpartikel nach Braun et al. <sup>36</sup> . ....	24
Tabelle 11: Technische Parameter und Grenzen der einzelnen Detektionsverfahren nach Braun et al. <sup>36</sup> (P/P = Partikelanzahl pro Probe, NWG = Nachweisgrenze, für die Abkürzungen der Verfahren, siehe Abkürzungsverzeichnis).....	25
Tabelle 12: Ergebnisparameter der einzelnen Detektionsmethoden nach Braun et al. <sup>36</sup> (für die Abkürzungen der Verfahren, siehe Abkürzungsverzeichnis; OF = Oberfläche). ....	26
Tabelle 13: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Probenahme. ....	27
Tabelle 14: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Probenvorbereitung. ....	30
Tabelle 15: Durch Wägung ermitteltes Feucht- und Trockengewicht sowie entsprechender Wassergehalt für die Feldproben A bis E. ....	31
Tabelle 16: Ergebnisse der Trockensiebung der Feldproben mit den Siebschnitten 5 mm und 2 mm. ....	31
Tabelle 17: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Probenextraktion.....	33
Tabelle 18: Herstellerangaben sowie Details zur Mikroplastikherstellung für die Referenzpolymere. ....	35

---

Tabelle 19: Ergebnisse der Auszählung des im Sediment zurückgebliebenen Mikroplastiks der zwei Dotierungsreihen A und B mit den Referenzpolymeren PE-Mulchfolie und PA 12 in den Trennmedien NaCl, NaI und STP. ....	38
Tabelle 20: Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung der Masse der Probenblindwerte sowie der Dotierungsversuche mit PE-Mulchfolie und PA 12 und der daraus resultierenden Wiederfindungsrate (WFR). ....	38
Tabelle 21: Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der drei Filter des Verdünnungsversuches. ....	41
Tabelle 22: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Detektion mittels Digitalmikroskopie. ....	41
Tabelle 23: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Detektion mittels ATR-FTIR-Spektroskopie. ....	43
Tabelle 24: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Detektion mittels Fluoreszenzmikroskopie. ....	44
Tabelle 25: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Detektion mittels Raman-Mikroskopie. ....	49
Tabelle 26: Partikelgrößenverteilung von Segment 4 mittels Raman-Mikroskop und digitaler Bildbearbeitung. ....	49
Tabelle 27: Gegenüberstellung der Potentiale und Grenzen der verschiedenen getesteten Detektionsmethoden. ....	53
Tabelle 28: Ergebnisse der Versuchsreihe der Negativkontrollproben. ....	57
Tabelle 29: Feldparameter zu den einzelnen Testfeldern A bis E. ....	59
Tabelle 30: Feldparameter über potentielle Mikroplastik-Quellen für die einzelnen Testfelder A bis E. ....	60
Tabelle 31: Signale der dem PE zuzuordnenden Spektren der Makroplastik-Funde und des Vergleichsspektrums der PE-Mulchfolie. ....	61
Tabelle 32: Gemittelte Werte von mittels Digitalmikroskopie gefundenem potentiellen Mikroplastik inkl. Standardabweichung pro g Bodenprobe für die Feld A bis E. ....	63
Tabelle 33: Partikelgrößenverteilung der mittels Digitalmikroskopie gefundenen Mikroplastikpartikel pro g Bodenprobe von Feld A. ....	64
Tabelle 34: Signale der dem PE zuzuordnenden Spektren der Mikroplastik-Funde und des Vergleichsspektrums der PE-Mulchfolie. ....	66
Tabelle 35: Parameter für die und Ergebnisse aus den Hochrechnungen der erhaltenen Mikroplastik-Funde bezogen auf die Partikelmasse. ....	68

---

Tabelle 36: Ergebnisse aus den Hochrechnungen der erhaltenen Mikroplastik-Funde bezogen auf die Partikelanzahl. ....	68
Tabelle 37: Vergleich der Emissionskoeffizienten verschiedener extrapolativer Studien mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen. ....	69
Tabelle 38: Vergleich der Emissionskoeffizienten verschiedener experimenteller Studien mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen. ....	70
Tabelle 39: Vergleich der Ergebnisse dieser Studie mit anderen Umweltkompartimenten.....	71
Tabelle 40: Wellenzahlen in $\text{cm}^{-1}$ der Signale der gemessenen IR-Spektren der Referenzmaterialien (Teil 1).....	95
Tabelle 41: Wellenzahlen in $\text{cm}^{-1}$ der Signale der gemessenen IR-Spektren der Referenzmaterialien (Teil 2).....	95
Tabelle 42: Ergebnisse zur Partikelgrößenverteilung für die Felder A bis E (in je 3x1 g Bodenprobe), sortiert nach den Kategorien Faser, Fragment, Kugel und Folie (gemäß der Größenklassifizierung nach Braun et al. <sup>36</sup> ).....	100



# 1 Einleitung

Kunststoffe begleiten mittlerweile fast jeden Schritt des alltäglichen Lebens, werden sie doch in den verschiedensten Anwendungsgebieten eingesetzt wie in der Automobilindustrie, dem Baugewerbe und zu einem erheblichen Anteil als Verpackungsmaterial <sup>1</sup>. Zu den vielen Vorteilen, die die Entwicklung seit den 1950er Jahren zum Massenprodukt Plastik vorangetrieben haben, zählen neben der kostengünstigen Herstellung auch das leichte Gewicht sowie die Strapazierfähigkeit und lange Haltbarkeit von Kunststoffen <sup>2</sup>. Doch gerade diese Langlebigkeit, die sogenannte Persistenz der Kunststoffe, die Hunderte von Jahren betragen kann <sup>2</sup>, stellt heute ein enormes Problem für die Umwelt dar <sup>3</sup>.

Hinzu kommt, dass in unserer modernen Gesellschaft der Werkstoff Kunststoff immer seltener wertgeschätzt wird. Aufgrund der Massenproduktion haben Kunststoffe buchstäblich an Wert verloren und werden mittlerweile so kostengünstig hergestellt, dass sich eine regelrechte Wegwerfmentalität entwickelt hat <sup>4</sup>. Die natürlichen doch endlichen Ressourcen, aus denen Kunststoffprodukte hergestellt werden, rücken in den Hintergrund und schneller Konsum sowie verschwenderischer Umgang herrschen vor. Global betrachtet werden Kunststoffprodukte nach ihrer überwiegend kurzen Nutzungsdauer entsorgt <sup>4</sup>, was bedeutet, dass sie entweder dem Recycling oder der thermischen Verwertung zugeführt werden. Im ungünstigen Fall werden Kunststoffe deponiert oder enden durch unsachgemäße Entsorgung, dem sogenannten Littering, in der Umwelt <sup>1</sup>. Hier können sie durch Umwelteinflüsse wie UV-Strahlung, Mikroorganismen, Oxidation sowie mechanischen Abrieb verwittern und in kleinere Fragmente zerfallen, das sogenannte Mikroplastik <sup>5-7,1,8</sup>.

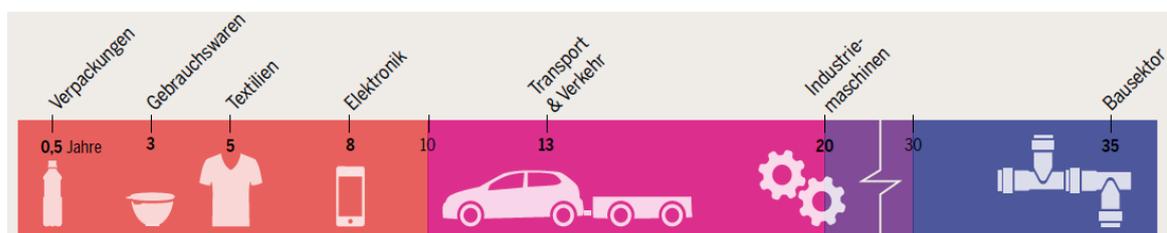


Abbildung 1: Durchschnittliche Nutzungsdauer von Kunststoffprodukten aus den unterschiedlichen Industriezweigen, in Jahren angegeben (Darstellung aus dem Plastikatlas <sup>4</sup>).

Neben der offensichtlicheren Verschmutzung der Umwelt mit Kunststoffabfällen in Form von größeren Kunststoffteilen, dem Makroplastik, wurden kleinere Plastikpartikel (Mikroplastik) als erstes im Meer und anschließend in Süßwasser gefunden und thematisiert<sup>9,10</sup>. Dies hatte eine Vielzahl an wissenschaftlichen Untersuchungen aquatischer Ökosysteme auf Mikroplastik zur Folge. Über die Kunststoff-Belastung von terrestrischen Ökosystemen dagegen gibt es bislang noch vergleichsweise wenig Daten. Diese werden sogar oftmals lediglich als Mikroplastik-Quelle für den Eintrag in die aquatischen Ökosysteme betrachtet. Da allerdings die meisten Kunststoffprodukte auf dem Land produziert, verwendet und entsorgt werden, existieren mittlerweile Schätzungen, dass die Mikroplastik-Belastung im Boden 4- bis 23-mal höher sein soll als jene im Meer. In diesem Zusammenhang beschrieben Horton et al. 2017 terrestrische Ökosysteme als Langzeit-Senke („long term sinks“), in der sich Kunststoffabfälle und Mikroplastik langfristig anreichern<sup>9</sup>.

Als Haupteintragsquellen von Mikroplastik in Böden werden Littering, Wetterereignisse und Reifenabrieb genannt, aber auch die Aufbringung von Sekundärrohstoffdüngern wie Klärschlamm, Gärreste und Komposte, die Bewässerung mit Abwasser sowie die Verwendung von Mulchfolien spielen insbesondere auf landwirtschaftlich genutzten Böden eine entscheidende Rolle<sup>9,11</sup>. Mit der Einführung von Mulchfolien und den damit verbundenen ökonomischen Vorteilen (wie z.B. höhere Ernteerträge, Ernteverfrühung und geringerer Wasserverbrauch)<sup>12</sup> wurde die kommerzielle Landwirtschaft revolutioniert<sup>13</sup>. Ihr Einsatz zählt heute zum globalen Standard mit einer jährlichen Wachstumsrate von 5 bis 10 %<sup>11</sup>. Da der Hauptteil an eingesetzten Mulchfolien bislang statt aus biologisch abbaubaren Materialien aus erdölbasiertem Polyethylen besteht, trägt ihr Einsatz durch Fragmentierung ebenfalls zu den Kunststoffemissionen in terrestrischen Ökosystemen bei<sup>11</sup>. Die 2017 veröffentlichten Neuerungen der Klärschlammverordnung (AbfKlärV)<sup>14</sup> und die damit verbundene Düngemittelverordnung (DüMV)<sup>15</sup> berücksichtigen den potentiellen Eintrag von Kunststoffen durch das Aufbringen von Düngemittel wie Klärschlamm oder Kompost zum einen indirekt durch die Begrenzung des maximalen Anteils an enthaltenen Fremdstoffen (> 1 mm), zu denen auch Mikroplastik zählt. Der Anteil plastisch nicht verformbarer Kunststoffe darf dabei nicht mehr als 0,4 % betragen, während maximal 0,1 % sonstige, nicht abgebaute Kunststoffe enthalten sein dürfen. Zum anderen wird hier das Maximum der innerhalb von drei Jahren aufgebrauchten Trockenmasse an Klärschlamm reguliert (5 t/ha).

---

Um die Einhaltung solcher Grenzwerte kontrollieren zu können, bedarf es zuverlässiger und einheitlicher Probenahme-, Mess- und Analyseverfahren.

Für die Analytik von Mikroplastik im Boden liegen jedoch bislang noch keine standardisierten Methoden vor, die schnell und zuverlässig Informationen über Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Polymerart liefern<sup>7,11</sup>. Die in der aktuellen Literatur angegebenen Methoden differieren hinsichtlich der Berücksichtigung von Umweltfaktoren, beziehen sich auf unterschiedliche Kontaminationskontrollen, die durchgeführt wurden, und beinhalten zudem Ergebnisse mit verschiedenen Einheiten, sodass die generierten Daten und verwendeten Methoden kaum vergleichbar sind<sup>11</sup>. Bis heute fehlen genaue Daten sowohl über die Eintragspfade und Mengen von Polymeren in Böden als auch über die potentiellen Folgen auf Bodenorganismen.

Im Rahmen des von der EU innerhalb des EFRE-Programms (Europäischer Fonds für regionale Entwicklung) geförderten Verbundprojektes „iMulch“ wird daher am Beispiel von Mulchfolien untersucht, welche Einflüsse Polymere (Mikro- und Makroplastik) auf ein terrestrisches Ökosystem wie auch Drainagegewässer am Beispiel von Mulchfolien haben. iMulch soll Erkenntnisse über Emissionstreiber und -quellen, über Transportpfade und Verteilung von Polymeren auf Landwirtschaftsflächen liefern und eine Abschätzung ermöglichen, wie hoch die Belastung von landwirtschaftlich genutzten Böden mit Kunststoffen bereits ist.

Die im Zuge dieses Projekts durchgeführte Forschungsarbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Validierung einer praxisorientierten Methode zur Probenahme auf dem Feld, zur Probenaufbereitung und Analytik von Bodenproben zur Bestimmung von sichtbaren Kunststoffabfällen (Makroplastik) sowie Mikroplastik. Die Methode soll Ergebnisse zu Menge, Partikelgröße sowie Typus der Kunststoffe liefern. Sie wird anschließend auf verschiedenen landwirtschaftlich genutzten Flächen: a) konventionell und b) ökologisch bestellt, angewandt, um einen Vergleich aufstellen und eine Aussage darüber treffen zu können, inwiefern PE-Mulchfolien zu Kunststoffemissionen in der Landwirtschaft beitragen. Ziel der Thesis ist die Einschätzung der Belastung der Feldflächen durch Kunststoffemissionen und der anschließende Vergleich mit anderen Habitaten, um eine schnellstmögliche Reduzierung des Mikroplastikeintrags in terrestrische Ökosysteme zu erreichen.

## 2 Grundlagen

Im Folgenden werden Grundlagen zu Kunststoffemissionen in die Umwelt, in terrestrische Systeme (hier als Boden im mitteleuropäischen Raum) beschrieben und im Speziellen auf landwirtschaftlichen Nutzflächen dargestellt. Dabei wird insbesondere auf die verschiedenen Quellen und Eintragspfade für Kunststoffe sowie auf Kunststoffmengen und -typen eingegangen.

### 2.1 Kunststoffe in der Umwelt

Seit dem Start der Massenproduktion von Polymeren in den 1950er Jahren bis ins Jahr 2015 wurden weltweit ca. 8,3 Milliarden Tonnen Kunststoff hergestellt und 6,3 Milliarden Tonnen Plastikmüll erzeugt. Während im Jahr 1950 noch „nur“ ca. zwei Millionen Tonnen Plastik produziert wurden, betrug die weltweite Plastik-Produktion 2015 bereits rund 322 Millionen Tonnen, was einer jährlichen Wachstumsrate von ca. 8,4 % entspricht<sup>5,16,7</sup>. Abbildung 2 zeigt einen Vergleich der weltweiten mit der europäischen Kunststoffproduktion von 1950 bis 2018.

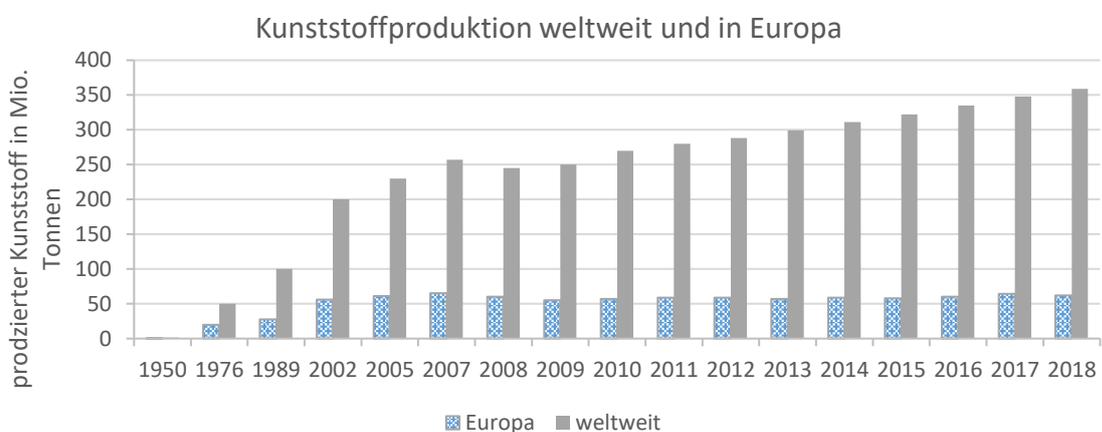


Abbildung 2: Kunststoffproduktion in Europa (blau schraffiert) sowie weltweit (grau) von 1950 bis 2018, angegeben in Millionen Tonnen (Daten von: Statista).

Während die weltweite Plastikproduktion seit der Finanzkrise 2008 wieder steigt, ist die Menge an hergestelltem Kunststoff in Europa über die letzten zehn Jahre relativ konstant geblieben. Ähnlich verhält es sich mit der aufkommenden Menge an Kunststoffabfall in Europa, bei der im letzten Jahrzehnt zwar keine großen Sprünge mehr zu verzeichnen sind, jedoch weiterhin ein stetiger Anstieg (vgl. Abbildung 3).

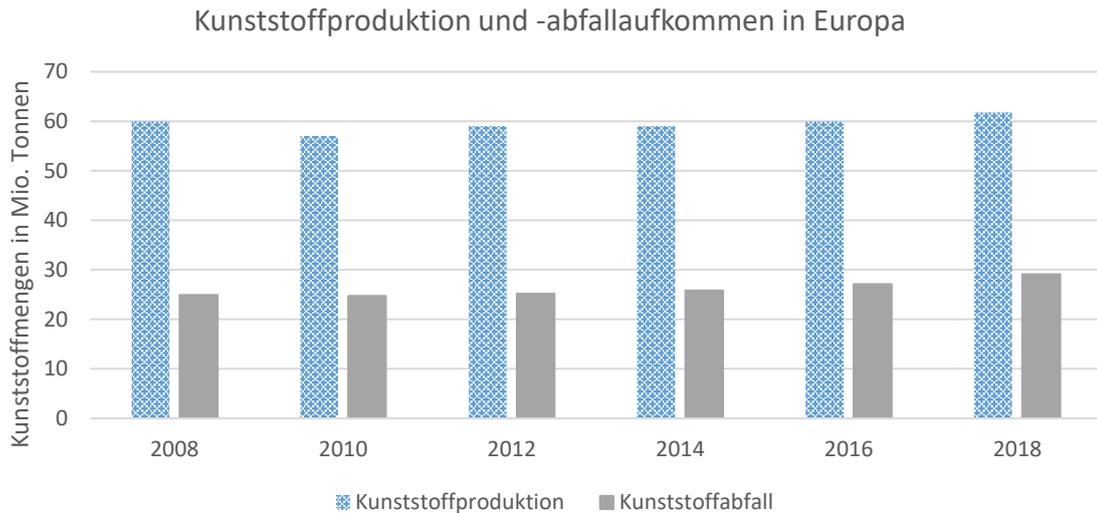


Abbildung 3: Kunststoffproduktion (blau schraffiert) und -abfallaufkommen (grau) in Europa von 2008 bis 2018, angegeben in Millionen Tonnen (Daten von: Statista); die Differenz zwischen Produktion und Abfall beruht auf der Menge, die bspw. noch in Benutzung ist oder durch unsachgemäße Entsorgung nicht als Abfall erfasst wurde.

Von der weltweit bis 2015 kumulierten Menge an Plastikabfall wurden dabei 12 % energetisch verwertet, 9 % dem Recycling zugeführt und insgesamt 79 % deponiert oder in die Umwelt gelittert <sup>5</sup>. Auch in Europa wird noch ein großer Anteil des aufkommenden Kunststoffmülls deponiert. Im Jahr 2008 waren es nach Barnes et al. noch knapp 50 % der Abfälle, was ca. 9,6 Millionen Tonnen pro Jahr entspricht <sup>2</sup>. Bereits zehn Jahre später konnte der Anteil an Kunststoffmüll, der auf Deponien landete, halbiert werden und entsprach so 2018 ca. 25 %. Ausnahmen hiervon bilden unter anderen die Länder Deutschland, Schweiz und Österreich, in denen ein Deponieverbot für thermisch unbehandelte Abfälle gilt <sup>6</sup>.

#### Kunststoffabfall und dessen Verwertung in Europa

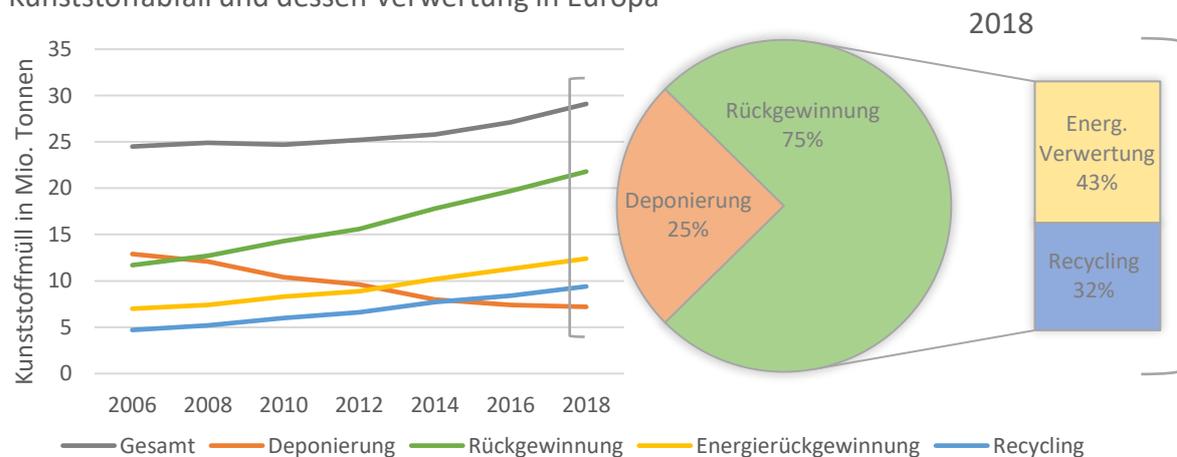


Abbildung 4: Menge an erzeugtem Kunststoffabfall in Europa und dessen Verwertungswege, angegeben in Millionen Tonnen (Daten von: Statista).

Abbildung 4 zeigt die Gesamtmenge an erzeugtem Kunststoffabfall in Europa zwischen 2006 und 2018 und stellt dabei anteilig dessen Entsorgungs- bzw. Verwertungswege mit dem Fokus auf das Jahr 2018 dar. Während 25 % des im Jahr 2018 angefallenen Kunststoffabfalls deponiert wurden, wurden 75 % rückgewonnen. Diese 75 % teilen sich dabei in die energetische sowie die stoffliche Verwertung auf, die 43% bzw. 32 % der Gesamtmenge ausmachten. Der recycelte Anteil entspricht damit rund einem Drittel des europäischen Kunststoffabfalls.

Barnes et al. stellten 2009 die These auf, dass die Gesamtheit an bislang produziertem Kunststoffabfall, sofern dieser nicht verbrannt wurde, noch immer – ob als Ganzes oder bereits zu Mikroplastik fragmentiert – in der Umwelt verweilt <sup>2</sup>. Bei anhaltenden Trends werden laut Geyer et al. bis 2050 rund 12 Milliarden Tonnen Kunststoffmüll auf Deponien oder direkt in der Umwelt angekommen sein <sup>3</sup>.

Bei Abfall-Sammel-Aktionen durch Freiwillige, die sich in den letzten Jahren etabliert haben, wurden und werden regelmäßig erschreckende Mengen an sichtbarem Kunststoffabfall (Makroplastik) aus der Umwelt geborgen. Eine Aktion des NABU Regionalverbandes Mittleres Mecklenburg (Naturschutzbund Deutschland e.V.) mit 74 freiwilligen Helferinnen und Helfern ergab an nur einem Tag (07. März 2020) im Landschaftsschutzgebiet „Peezer Bach“ stolze 250 kg Abfall – davon waren 97 % aus Kunststoff. Auf einem Uferabschnitt von 100 m Länge wurden beispielsweise insgesamt 123 Wattestäbchen zusammengetragen <sup>17</sup>. Eine 2018 publizierte Studie vom Fraunhofer Institut UMSICHT zeigte auf, dass den sichtbaren Kunststoffemissionen, dem Makroplastik, in Deutschland eine rund dreifach so große Menge an nicht-sichtbaren Kunststoffemissionen, das sogenannte „Mikroplastik“, gegenübersteht <sup>18</sup>. Bertling et al. identifizierten 2018 zehn Haupteintragsquellen von Mikroplastik in die Umwelt, darunter Reifenabrieb, Pellet-Verluste sowie Textilfasern aus Wäsche (vgl. Abbildung 5). Der Eintrag von Rohpellets in die Umwelt konnte u.a. in der Veröffentlichung von R. C. Thompson bestätigt werden, wo in Proben Kunststoff-Fragmente mit einem Gewichtsanteil von über 10 % gefunden wurden, darunter auch Rohpellets <sup>2</sup>. Der Littering-Anteil soll nach ersten Schätzungen beispielsweise in Österreich rund 0,5 % der Gesamtmenge an Kunststoffabfällen betragen <sup>6</sup>, in Deutschland mit 116.000 Tonnen pro Jahr ca. 1,9 % der rund sechs Millionen Tonnen jährlich anfallenden Kunststoffabfälle.

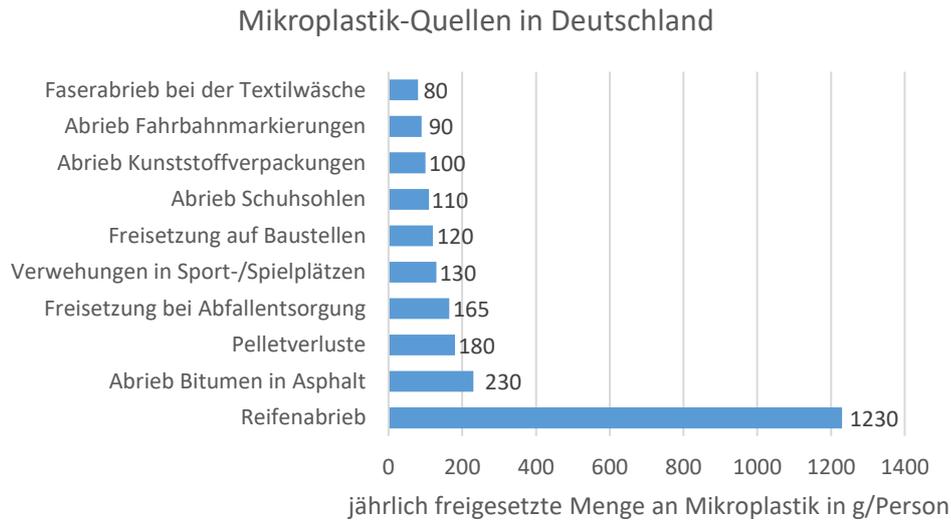


Abbildung 5: Jährlich pro Person freigesetzte Mengen an Mikroplastik in Deutschland (in g/Person) nach Freisetzungsquellen sortiert (eigene Darstellung, Daten aus Bertling et al. <sup>18</sup>).

Wie man heute weiß, gibt es unterschiedliche Quellen für Mikroplastik, und dessen Eintrag in die Umweltkompartimente Wasser, Boden und Luft geschieht auf unterschiedliche Weise (Abbildung 5). Durch Wind, Niederschläge und Strömungen in Fließgewässern können Mikroplastikpartikel und -fasern über weite Distanzen transportiert werden und gelangen so noch in die entlegensten Ecken der Welt. Mittlerweile konnte Mikroplastik nicht nur in allen Weltmeeren nachgewiesen werden, sondern auch in diversen Oberflächengewässern, Küstengebieten, Tiefseesedimenten und sogar im Polareis <sup>19</sup>.

Als Makroplastik gelangt Kunststoffabfall meist durch wilde Mülldeponien, Verwehungen und Littering in die Umwelt, während es als Mikroplastik in Form von Produktzusätzen (Kosmetik), Partikeln (Reifenabrieb) und Fasern (synthetische Textilien) häufig über den Abwasserpfad und den Wasserkreislauf in die Umwelt eingetragen wird <sup>18</sup>. Durch Wetterereignisse wie Starkregen kann Mikroplastik vom Boden ins Wasser gespült werden und somit von einem Umweltkompartiment in ein anderes gelangen <sup>8</sup>. Auch der umgekehrte Weg, vom Wasser in den Boden, ist möglich: Mikroplastik aus dem Abwasser akkumuliert in Kläranlagen überwiegend im Klärschlamm, sodass nur ein geringer Teil in Kläranlagenabläufen gefunden wurde und über Flüsse ins Meer gelangt. In Europa wird aktuell noch rund ein Drittel des anfallenden Klärschlammes als Dünger verwendet und auf landwirtschaftliche Nutzflächen aufgebracht, wodurch das im Klärschlamm enthaltene Mikroplas-

tik in den Boden übergeht <sup>1,6</sup>. In einigen Studien werden synthetische Fasern sogar mittlerweile als Langzeitindikatoren zum Nachweis der Verwendung von Klärschlamm auf Böden eingesetzt <sup>6</sup>.

### 2.2 Mikro- und Makroplastik

Obwohl das Thema „Mikro- und Makroplastik“ schon seit geraumer Zeit diskutiert wird, gibt es in der Wissenschaft bislang noch keine standardisierte, allgemeingültige Definition für diese beiden Begrifflichkeiten <sup>7</sup>. Der Begriff „Mikroplastik“ wurde im wissenschaftlichen Kontext erstmals 2004 von Thompson et al. verwendet, der in Strand-, Mündungs- und Wattsedimenten rund um das englische Plymouth Polymerpartikel und -fasern, teilweise mikroskopisch klein, entdeckte und mittels FT-IR (Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie) nachwies <sup>20</sup>. Durch Arthur et al. wurde die „Kategorie Mikroplastik“ fünf Jahre später auf Kunststoffe mit einem Durchmesser von bis zu 5 mm erweitert <sup>21</sup>, während Barnes et al. im selben Jahr eine weitergehende Unterteilung in Makro-, Meso- und Mikroplastik vornahm ( $> 20$  mm, 5-20 mm,  $< 5$  mm) <sup>2</sup>. Anzumerken ist, dass es für Mikroplastik mit 5 mm zwar eine Obergrenze aber keine Untergrenze gibt; Mikroplastik kann somit „unendlich klein“ sein. Die Obergrenze von 5 mm umfasst dabei sowohl granulartige Kunststoffrohprodukte („Resin Pellets“) als auch Kunststofffragmente, Textilfasern, Reifenabrieb und Kunststoffzusätze in Kosmetika („Microbeads“) <sup>22</sup>. Im Gegensatz zur 5 mm-Definition begrenzten Browne et al. die maximale Dimension von Mikroplastik auf 1 mm und somit auf den Mikrometerbereich <sup>23</sup>. Um die bis zu diesem Zeitpunkt in der wissenschaftlichen Literatur zu findenden diversen Definitionen von Mikroplastik zu vereinheitlichen, schlug die Europäische Kommission 2013 durch die Technical Subgroup on Marine Litter (TSG ML) der Marine Strategy Framework Directive (MSFD) eine präzisierte Definition zur europaweiten Standardisierung vor. Demnach seien Partikel, die größer als 25 mm sind, als Makroplastik zu bezeichnen, Fragmente zwischen 25 mm und 5 mm als Mesoplastik und Partikel kleiner als 5 mm als Mikroplastik. Zur weiteren Präzisierung wurden die Begriffe „Large Microplastic Particle“ (L-MPP: 1 bis 5 mm) sowie „Small Microplastic Particle“ (S-MPP:  $< 1$  mm) eingeführt <sup>24</sup>. Das Umweltbundesamt (UBA) bezieht sich in seiner Begriffserklärung auf die Definition der TSG ML, während die NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) wie auch die ECHA (European Chemicals

Agency) und der BUND (Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V.) sich lediglich auf die dimensionale Obergrenze von 5 mm beziehen<sup>8,25,26</sup>. Das Fraunhofer Institut UMSICHT dagegen hat 2018 eine Definition von Mikroplastik ohne eine Obergrenze von 5 mm veröffentlicht<sup>18</sup>. Als Mikroplastik werden hier Partikel und Fasern, als Makroplastik größere Objekte aus Kunststoff bezeichnet. Von der 5 mm-Grenze wurde dabei abgesehen, da diese als „willkürlich gesetzt“ angesehen wurde. Tabelle 1 fasst die in diesem Abschnitt aufgeführten Definitionen des Begriffs Mikroplastik chronologisch zusammen.

*Tabelle 1: Chronologische Entwicklung der Begriffsdefinition „Mikroplastik“ anhand ausgewählter Autoren bzw. Institutionen mit Anmerkungen.*

Institution/ Autor	Jahr	Definition	Anmerkungen
<b>Thompson et al.</b>	2004	~ 20 µm	Einführung des Begriffs Mikroplastik
<b>Arthur et al.</b>	2009	< 5 mm	Begriffserweiterung
<b>Browne et al.</b>	2011	< 1 mm	Mikrometerbereich
<b>TSG ML</b>	2013	> 25 mm Makroplastik 5 - 25 mm Mesoplastik 1 - 5 mm Large Microplastic Particle (L-MPP) < 1 mm Small Microplastic Particle (S-MPP)	Vorschlag der EU-Kommission zur europaweiten Standardisierung
<b>UBA</b>	2015	1 mm - 5 mm großes Mikroplastik 1 µm - 1 mm kleines Mikroplastik	Bezug auf TSG ML 2013
<b>NOAA, ECHA, BUND</b>	o. A.	Plastikteile (typischerweise) kleiner als 5 mm	
<b>Fraunhofer UMSICHT</b>	2018	Mikroplastik: Partikel und Fasern Makroplastik: größere Objekte aus Kunststoff	Keine 5 mm Begrenzung

Relativ einheitlich wird in der Literatur die Unterscheidung zwischen primärem und sekundärem Mikroplastik beschrieben. Primäres Mikroplastik entsteht bereits bei der Herstellung und gelangt als solches direkt in die Umwelt. Das Fraunhofer Institut UMSICHT unterteilt primäres Mikroplastik dabei weiterhin in zwei Typen: Typ A und Typ B. Während primäres Mikroplastik von Typ A bereits bei der Herstellung entsteht (z.B. Reibkörper in Kosmetika oder Granulate für die weitere industrielle Verarbeitung), wird solches von Typ B erst bei der Nutzung gebildet (z.B. Reifenabrieb, Fasern beim Waschen)<sup>5</sup>. Sekundäres Mikroplastik dagegen ist nicht zweckgebunden und entsteht erst durch Fragmentierung von Makroplastik – i.d.R. Abfällen – durch Verwitterung (z.B. UV-Einstrahlung, Mikroorganismen, Oxidation, mechanischer Abrieb) in der Umwelt<sup>5,7,6,1,8</sup>.

Das folgende Schaubild stellt die verschiedenen Kategorien von Mikro- und Makroplastik noch einmal zusammenfassend dar.

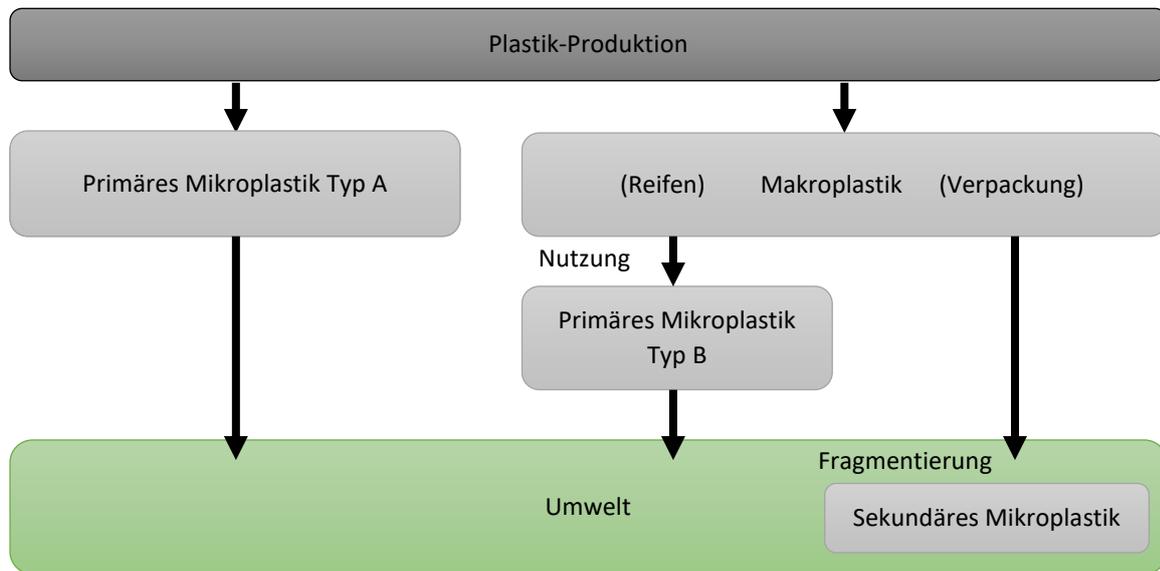


Abbildung 6: Einteilung der verschiedenen Kunststoffemissionen in primäres Mikroplastik Typ A und B, sekundäres Mikroplastik sowie Makroplastik.

### 2.3 Kunststoffe im Boden

Das Thema Kunststoffe bzw. Kunststoffemissionen in der Umwelt hat seit einigen Jahren nun die Aufmerksamkeit der breiten Öffentlichkeit erreicht. Es gibt bereits diverse Studien über Mikroplastik in aquatischen Ökosystemen, insbesondere in den Ozeanen, doch Daten zum Mikroplastik-Vorkommen in terrestrischen Ökosystemen stehen bislang nur wenige zur Verfügung <sup>11</sup>. Dabei gibt es bereits Schätzungen, dass die Kunststoffemissionen in Böden vier bis 23 mal höher sein sollen als jene im Meer <sup>9</sup>. Die geringe Datenlage kann damit zusammenhängen, dass die Extraktion und Quantifizierung von Mikroplastikpartikeln aus der komplexen organisch-mineralischen Bodenmatrix deutlich komplizierter und aufwändiger ist als aus Wasser. Daher gibt es für die Bodenuntersuchung auf Kunststoffe bisher auch noch keine allgemeingültige Standard-Methode <sup>27</sup>.

Als terrestrische Ökosysteme werden alle Ökosysteme der festen Landoberfläche bezeichnet, bei denen der Boden im Fokus steht. So umfasst diese Bezeichnung Felder, Wiesen, Wälder und auch Ufer sowie Böschungen. Der Boden, auch als Bodendecke oder Pedosphäre bezeichnet stellt dabei die Schnittstelle zwischen Litho-, Hydro-, Bio- und Atmosphäre dar. Er besteht aus einer Mischung aus organischem Material, Mineralien, Ton und Flüssigkeiten und fungiert als Lebensraum für eine Vielzahl an Bodenorganismen <sup>11</sup>.

Mikroplastikpartikel und -fasern wurden bereits in verschiedenen Bodentypen wie z. B. Boden aus Industriegebieten, Strandabschnitten sowie landwirtschaftlich genutztem Boden gefunden <sup>28</sup>. Im Südwesten Deutschlands wurden 2018 durch Piehl et al. beispielsweise  $0,34 \pm 0,36$  Mikroplastikpartikel pro Kilogramm Trockenmasse (TM) von landwirtschaftlichen Nutzflächen nachgewiesen <sup>29</sup>. Zu den Haupteintragsquellen von Kunststoffemissionen in Böden werden oftmals die bewusste, unsachgemäße Abfallentsorgung (Littering), Wetterereignisse, Reifenabrieb, Düngemittel und Agrarfolien genannt <sup>11</sup>. Diese und weitere Quellen und Eintragspfade von Mikroplastik in terrestrische Ökosysteme werden in der folgenden Tabelle 2 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2: Quellen und Eintragswege von Kunststoffen und Mikroplastik in terrestrische Ökosysteme <sup>6</sup>.

Quelle/Ursache	Beispiele	Anmerkungen
<b>Individuelle Einträge</b>	Unbehandeltes Abwasser, Littering, synthetische Textilien (Nutzung, Waschen, Trocknen)	Kunststoff-Eintrag in landwirtschaftliche Böden durch Littering auf $80 \pm 30$ t/a in der Schweiz geschätzt <sup>30</sup>
<b>Wetterereignisse</b>	Niederschläge, Verwehungen durch Wind, Hochwasser, Sturm, Erosion, atmosphärische Deposition	Oftmals Verfrachtung und Eintrag aus anderen Umweltkompartimenten (Luft, Wasser)
<b>Industrie und Infrastruktur</b>	Reifenabrieb, Lacke und Farben, Produktions-/Transportverluste, Deponien, Entsorgungsbetriebe, Kläranlagen, Baustellen	Mikroplastik-Eintrag in Böden durch Reifenabrieb in Deutschland auf rund 4.400 t/a geschätzt *
<b>Landwirtschaft</b>	Agrarfolien (Mulch-, Silage-, Schrumpffolien), Düngung mit Klärschlamm/Kompost/Gärresten oder Langzeitdüngern (Kunststoff-umhüllte Depotdünger)	Mikroplastik-Gehalt in Klärschlamm auf 1.000 bis 20.000 Partikel pro kg TM geschätzt <sup>6</sup>

\* Eigene Berechnung aufgrund des Eintrags von  $1.230 \text{ g}/(\text{cap} \cdot \text{a})$  in Deutschland <sup>18</sup>, rund 83 Mio. Einwohnern und der Transferrate von 4 % in den Boden <sup>31</sup>.

Erst einmal auf der Bodenoberfläche angekommen, können die Kunststoffpartikel in den Boden eindringen und sich so innerhalb des Bodens verteilen. Dabei können verschiedene Bodeneigenschaften sowie Aktivitäten von Bodenorganismen und landwirtschaftliche Tätigkeiten den Transportweg beeinflussen. So sind Makroporen durch Bodenorganismen, sogenannte Bioporen, Pflügen und Risse im Boden v. a. verantwortlich für den vertikalen Transport (Abwärtsbewegung), während die Bodenorganismen selbst sowie Erntearbeiten meist zur horizontalen Verbreitung der Kunststoffe beitragen <sup>10</sup>. Bodenorganismen

wie Regenwürmer könnten laut M. C. Rillig außerdem zur Entstehung von sekundärem Mikroplastik beitragen, indem sie durch Ingestion Plastikpartikel in ihren Mägen in noch kleinere Fragmente zerreiben. Zudem könnten solche Arten, die zwar nahe der Oberfläche fressen, aber vertikale Grabgänge bohren (Tief- bzw. Vertikalbohrer), die Einarbeitung von oberflächlichen Mikroplastikpartikeln in tiefere Bodenschichten begünstigen <sup>27</sup>.

Kunststoffe und Mikroplastikpartikel in terrestrischen Ökosystemen, die auf der Bodenoberfläche liegen oder bereits in tiefere Schichten gelangt sind, können weiter fragmentieren und/oder durch verschiedene Mechanismen abgebaut werden. In Bezug auf den Aspekt „Verbleib von Mikroplastik in Böden“ ist die folgende Differenzierung der möglichen Degradationswege von Kunststoffen essentiell <sup>6</sup>:

1. Physikalisch-mechanischer Abbau: Alterung, Verwitterung und Fragmentierung durch Einflüsse wie Temperatur und Druck ohne stoffliche Veränderung
2. Chemischer Abbau: Zersetzung durch Einflüsse wie pH-Wert, Salinität und UV-Strahlung zu Kohlenstoffdioxid, Wasser und Nitraten
3. Biologischer Abbau: biotischer Abbau durch Organismen bzw. Mineralisierung
  - a. Aerober Abbau zu Kohlenstoffdioxid, Wasser und Mineralsalze durch z. B. Pilze
  - b. Anaerober Abbau zu Kohlenstoffdioxid, Wasser, Methan und Mineralien durch z. B. Bakterien

Da der Großteil der für die Herstellung von Kunststoffen eingesetzten Monomere (z. B. Ethylen oder Propylen) erdölbasiert ist, sind die meisten Kunststoffprodukte quasi nicht biologisch abbaubar. Aufgrund ihrer Persistenz kann der „echte“ biologische Abbau von Kunststoffen mehrere Jahrhunderte beanspruchen. Folglich akkumulieren die Kunststoffe und fragmentieren zu Mikroplastik <sup>2</sup>. Horton et al. schätzten 2017, dass Mikroplastikpartikel aufgrund der geringen Lichteinwirkung und der gegebenen Sauerstoffbedingungen im Boden mehr als 100 Jahre fortbestehen könnten <sup>9</sup>.

## 2.4 Kunststoffe auf landwirtschaftlichen Nutzflächen

Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, werden Kunststoffe in der heutigen Zeit ubiquitär eingesetzt, so auch in der Landwirtschaft. Neben Pflanztöpfen, Trays, Paletten und Anzuchtssystemen aus Kunststoffen werden diese auch bei Hydrokulturen, Gewächshäusern und -tunneln, Wasserspeichern, Drainage- sowie unter- und oberirdischen Bewässerungssystemen verwendet. Hinzu kommen polymerbasierte Verpackungen und Gebinde für chemische Agrarprodukte wie Dünger oder Pestizide. Immer bedeutender in der Landwirtschaft werden sog. Erntekunststoffe wie Vliese, Netze sowie Folien aus Kunststoff. All diese zuvor genannten Kunststoffprodukte sind potentielle Eintragsquellen für Kunststoffe bzw. Mikroplastik auf landwirtschaftlichen Nutzflächen – zusätzlich zu den in Kapitel 2.3 aufgeführten Quellen für Mikroplastik in Böden. Im Zuge dieser Arbeit wurden eigene Hochrechnungen angestellt<sup>32,33</sup>, um den Einfluss einiger wichtiger Quellen von Mikroplastikemissionen auf landwirtschaftlichen Nutzflächen abzuschätzen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dargestellt, die auf der Grundlage verschiedener Quellen angestellt wurden.

Tabelle 3: Eintragsquellen und entsprechende Mengen an auf Agrarflächen in Deutschland emittierten Kunststoffen, angegeben in Tonnen pro Jahr.<sup>34,33</sup>

Quelle	Menge
<b>Littering und Wetterereignisse</b>	52.039 t/a <sup>35</sup>
<b>Reifenabrieb inkl. Abrieb Bitumen in Asphalt</b>	2.462 t/a <sup>18,31</sup>
<b>Düngemittel</b>	35.325 t/a <sup>36,37</sup>
<b>Mulchfolien</b>	1.708 t/a*

\* Gesamtmenge an verwendeten Mulchfolien – nicht gleichzusetzen mit Gesamtmenge an Kunststoffemissionen durch Mulchfolien.

In China konnten Zhang und Liu in einer 2018 veröffentlichten Studie Meso- und Mikroplastikpartikel in landwirtschaftlichen Böden nachweisen, bei denen sich Klärschlamm, Abwasser und Mulchfolien als Haupteintragsquellen herausstellten<sup>38</sup>. Das aus dem Abwasser stammende Mikroplastik reichert sich überwiegend im Klärschlamm der Kläranlagen an und wird durch die Verwendung als Düngemittel zurück auf die Felder geführt. In Europa wird aktuell noch rund ein Drittel des anfallenden Klärschlammes als Dünger verwendet und auf landwirtschaftliche Nutzflächen aufgebracht<sup>1,6</sup>.

Durch die regelmäßige Aufbringung von Sekundärrohstoffdüngern wie Klärschlamm kann es so zur allmählichen Akkumulation von Kunststoffen in Böden landwirtschaftlicher Nutzflächen kommen, da ihre Persistenz wesentlich höher ist als die der beabsichtigten Nährstoffe <sup>16</sup>. Tabelle 4 fasst die aktuelle rechtliche Lage bezüglich der Aufbringung von Reststoffen wie Klärschlamm, Komposten und Gärresten auf konventionell und ökologisch bewirtschafteten Nutzflächen zusammen.

Tabelle 4: Rechtliche Grundlagen zur Aufbringung von Klärschlamm, Kompost und Gärresten auf ökologisch und konventionell bewirtschafteten Flächen.

	<b>Ökolandbau</b>	<b>Konventionelle Landwirtschaft</b>
<b>Klärschlamm</b>	Der Einsatz von Klärschlamm sowie Klärschlamm-Recyclingprodukten ist im Ökolandbau derzeit nicht zugelassen.	Noch unter Auflagen (DüMV, BioAbfV, Abf-KlärV) erlaubt.
<b>Kompost</b>	Kompost aus Grünschnitt ist ohne Einschränkungen erlaubt. Kompost aus Bioabfällen nur teilweise. (Demeter - nein, Bioland, Naturland - ja). Es gelten die Vorgaben der EU-ÖkoV.	Unter Auflagen (DüMV, BioAbfV, AbfKlärV) erlaubt.
<b>Gärreste (Biogasgülle)</b>	Biogasgülle, die vollständig aus Substraten (Pflanzen, Mist, Gülle) aus Öko-Betrieben vergoren werden, können im pflanzenbaulich sinnvollen Rahmen im Öko-Betrieb verwendet werden. Dabei ist zu unterscheiden, ob die Gülle, rein aus pflanzlichen Rohstoffen, aus tierischen Exkrementen (ind. Tierhaltung nicht erlaubt) oder aus pflanzlichen und tierischen Haushaltsabfällen stammen. GVO-Freiheit ist Voraussetzung.	Unter Auflagen (DüMV, BioAbfV, AbfKlärV) erlaubt.

Eine vielversprechende Alternative für Kunststoffprodukte stellen die immer häufiger verwendeten Biokunststoffe dar, die aufgrund entsprechender Zertifikate als „kompostierbar“ betitelt werden. Nach der Europäischen Norm EN 13432 <sup>39</sup> müssen 90 % des Biokunststoffes nach einem dreimonatigen industriellen Kompostierprozess abgebaut sein, während bis zu 10 % Rückstände größer als 2 mm rechtlich erlaubt. Dies bedeutet, dass bis zu 10 % Rückstände größer als 2 mm in der Umwelt verbleiben und zu Mikroplastik zerfallen können. Hieraus ergibt sich, dass auch die als „kompostierbar“ bezeichneten Biokunststoffe durch die Aufbringung von Kompost zur Anreicherung von Mikroplastik in Böden von Agrarflächen beitragen könnten, sofern die restlichen Mikroplastikpartikel von den Mikroorganismen im Ackerboden nicht noch abgebaut werden <sup>6</sup>.

Neben der Düngung mit Klärschlamm wurden in der Publikation von Zhang und Liu auch Mulchfolien als Haupteintragsquelle identifiziert <sup>38</sup>. Dies lässt auch eine Studie der Heinrich-Böll-Stiftung von 2019 über Kunststoff-Typen auf Agrarflächen vermuten (siehe Abbildung 6).

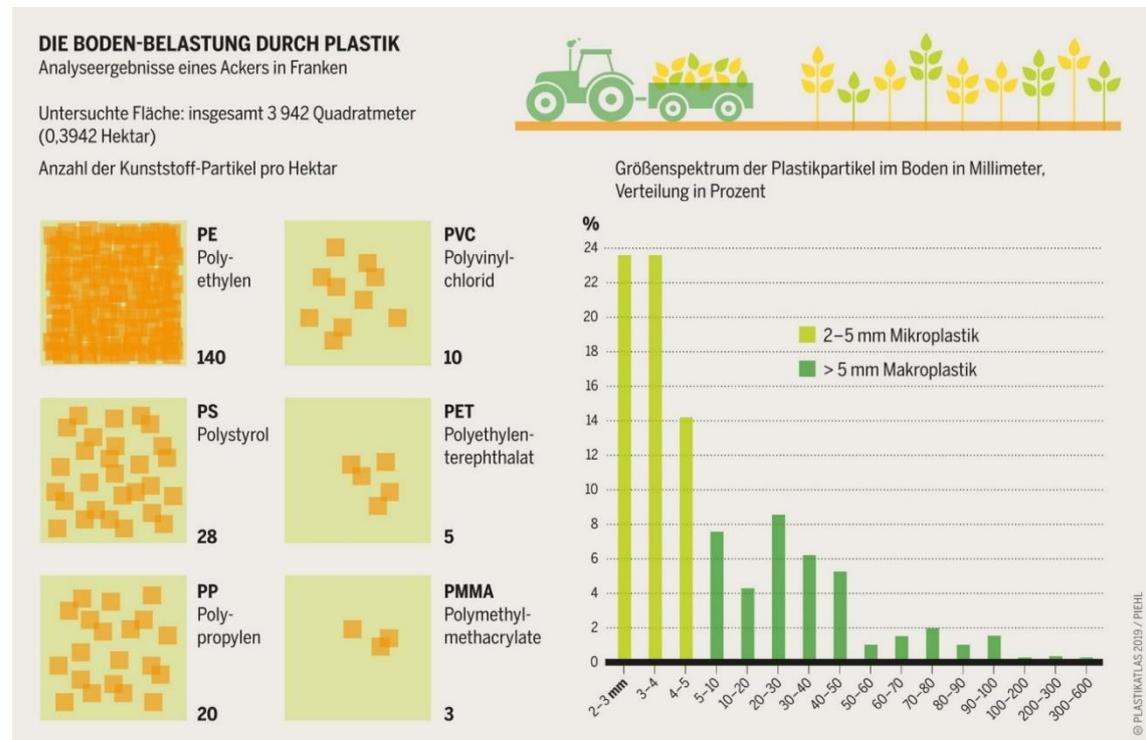


Abbildung 7: Analyseergebnisse zur Größenverteilung und zu Polymertypen von Kunststoffpartikeln auf einer Ackerfläche <sup>4</sup>.

Hier wurden 140 der 206 pro Hektar gefundenen Kunststoffpartikel dem Polymer Polyethylen (PE) zugeschrieben (vgl. Abbildung 6), was rund zwei Drittel der detektierten Kunststofffragmente entspricht. Da Mulchfolien zumeist aus eben diesem Polymer, vor allem LDPE (*low density polyethylene*), hergestellt werden, deutet dies darauf hin, dass die Mikroplastikbelastung in Agrarböden zu einem erheblichen Anteil von Mulchfolien stammen könnte.

#### 2.4.1 Mulchfolien auf landwirtschaftlichen Nutzflächen

Durch den wachsenden Bedarf an Lebensmitteln aufgrund der stetig wachsenden Weltbevölkerungszahl stützt sich die moderne Landwirtschaft auf den Gebrauch von polymerbasierten Produkten wie Kunststofffolien, im Fachjargon häufig *Agrarfolien* oder weniger

spezifisch als *Erntekunststoffe* bezeichnet. Diese werden im Gartenbau und der Landwirtschaft zum Mulchen, zur Abdeckung, als Gewächshausmaterial („Tunnel“), für Beschilde- rungen und zur Silage eingesetzt <sup>40</sup>. Als Mulchfolien werden flächige, transparente oder farbige Kunststofffolien bezeichnet (vgl. Abbildung 8), mit denen der Ackerboden abge- deckt wird. Zur Befestigung werden sie an den Rändern in den Boden eingearbeitet.



Abbildung 8: Mulchfolien (links: schwarz, rechts: schwarz-weiß mit weißer Seite obenauf liegend) auf Salatfeldern.<sup>41,42</sup>

Mulchfolien werden vor allem aufgrund der vier folgenden Funktionen eingesetzt:

- a) **Mulchen:** Regulierung der Bodenfeuchtigkeit und Temperatur, Schutz vor Erosion, Unkrautwachstum und der Verschmutzung der Pflanzen
- b) **Verfrühen:** Temperaturerhöhung durch Einsatz von schwarzen oder durchsichti- gen Mulchfolien, sogenannten Thermofolien (vgl. Tabelle 6), um das Wachstum der Pflanzen bzw. die Saatgutkeimung zu beschleunigen
- c) **Verspäten:** Temperaturenniedrigung durch Einsatz reflektierender, weißer Mulch- folien (vgl. Tabelle 6), um das Pflanzenwachstum bzw. die Saatgutkeimung zu bremsen
- d) **Schützen:** Schädlingsabwehr

Eine Erhebung der Gesellschaft für Kunststoffe im Landbau e.V. (GKL) ergab, dass die Flä- che, auf der in Deutschland im Jahr 2008 Mulchfolien eingesetzt wurden, 3.935 ha be- trug <sup>43</sup>. Zehn Jahre später waren es bereits 6.633 ha, die mit Mulchfolien bedeckt waren, was einem Anstieg um fast 70 Prozent entspricht. Der Großteil dieser Folien besteht dabei aus LDPE, einem Polyethylen mit niedriger Dichte, mehrheitlich erdölbasiert. Es gibt aber auch biobasierte und/oder bioabbaubare Folien aus Maisstärke, Milchsäure (Polylactide, PLA) und Cellulose (aus Holz), wie Abbildung 9 verdeutlicht.

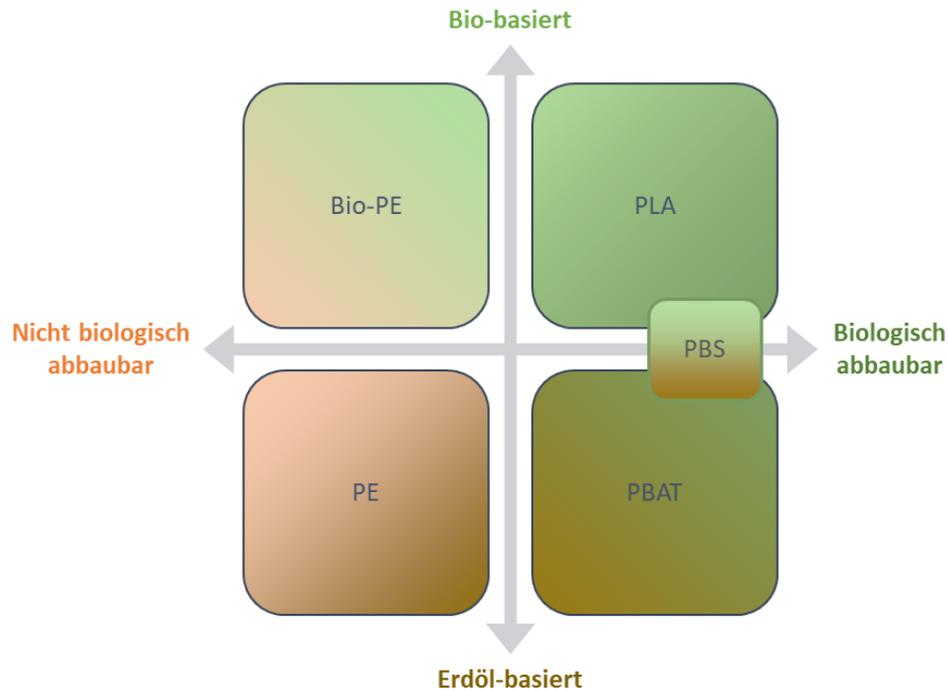


Abbildung 9: Typen von Agrarfolien kategorisiert nach erdöl- und/oder biobasiert sowie nach ihrer Bioabbaubarkeit (PBAT: Polybutylenadipat-terephthalat, PBS: Polybutylensuccinat).

PLA-basierte Mulchfolien sind oft sehr langlebig, was sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf ihre Verwendbarkeit hat: So ist die Stabilität der Folien für die Landwirte von Vorteil, was den finanziellen praktisch-technischen Aspekt betrifft – doch zersetzen sie sich aufgrund ihrer hohen Biopersistenz auch vergleichsweise langsam nach Verwendung und Einarbeitung in den Ackerboden. Mulchfolien aus Cellulose sowie Bio-PE sind bislang in der Regel noch zu kostenintensiv in der Herstellung. Bisher gibt es noch keine Mulchfolien, die ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, da ihre physikalischen Eigenschaften (wie die Reißfestigkeit) noch nicht ausreichend für den praktischen Einsatz sind. Durch die Zugabe erdölbasierter Komponenten werden Eigenschaften wie Reißfestigkeit und Elastizität verbessert und es entstehen Stoffmischungen aus nachwachsenden und fossilen Rohstoffen, sogenannte „Blends“<sup>43</sup>. Der erdölbasierte Anteil beträgt dabei in der Regel über 50 %.

Der Einsatz von Mulchfolien bringt viele ökonomische Vorteile wie höhere Erträge und frühere Ernte mit sich, die Mulchfolien heute zur gängigen Praxis haben werden lassen. Die folgende Tabelle fasst die Vor- und Nachteile von Mulchfolien zusammen und unterscheidet hierbei zwischen konventionellen und bioabbaubaren Folien:

Tabelle 5: Vor- und Nachteile von konventionell-erdölbasierten sowie biologisch abbaubaren Mulchfolien.

Typ	Vorteile	Nachteile	
Konventionell	Ökologisch	Geringere Bodenerosion oder -verdichtung, verringerte Nährstoff-Auswaschung bzw. bessere -Verfügbarkeit	Recycling/Wiederverwendung erschwert durch Verschmutzung und Verwitterung, Freisetzung von Schadstoffen wie Phthalaten
	Arbeitswirtschaftlich	Erhöhte Ernteerträge und -qualität, frühere Ernte, effizienter Wasserverbrauch, geringerer Pestizid- und Herbizideinsatz, Unkrautunterdrückung	Arbeitsintensive Bergung
	Finanziell	Geringe Anschaffungskosten	Entsorgungskosten,
Biologisch abbaubar	Ökologisch	Geringere Bodenerosion oder -verdichtung, verringerte Nährstoff-Auswaschung bzw. bessere -Verfügbarkeit, Ressourcenschonung, kein Abfall durch Einarbeitung	Gefahr der Adsorption chemischer Verbindungen wie Pestizide durch hydrophobe Eigenschaften
	Arbeitswirtschaftlich	Erhöhte Ernteerträge und -qualität, frühere Ernte, effizienter Wasserverbrauch, geringerer Pestizid- und Herbizideinsatz, Unkrautunterdrückung, Kein Arbeitsaufwand für die Bergung, zeitnahe Wiederbelegung der Kulturflächen	–
	Finanziell	Keine Kosten für die Entsorgung	Höhere Anschaffungskosten

Je nach gewünschtem Effekt, Wärmeabstrahlung (Reflexion) oder Wärmeaufnahme (Absorption), werden verschiedene Mulchfolien eingesetzt, die sich in ihrer Farbe und dementsprechend in ihren thermischen Eigenschaften unterscheiden. Dadurch beeinflussen sie das Mikroklima um die Pflanzen herum und im Boden auf unterschiedliche Weise (vgl. Tabelle 6) <sup>13</sup>.

Tabelle 6: Typen von Mulchfolien kategorisiert nach ihrer Farbe, ihren Strahlungseigenschaften und ihrem entsprechenden Einfluss auf die Bodentemperatur (tagsüber).

Farbe	Strahlungseigenschaften	Temperatureinfluss
<b>Schwarz</b>	Strahlungsundurchlässig, absorbieren die meisten Wellenlängen (sichtbar, IR) der einfallenden Sonnenstrahlung und strahlen die absorbierte Energie in Form von thermischer Energie bzw. langwelliger IR-Strahlung wieder ab	+ 2,8 °C in 5 cm Tiefe und + 1,7 °C in 10 cm Tiefe
<b>Durchsichtig/ farblos</b>	Absorbieren wenig Sonnenstrahlung, lassen 85-95 % der einfallenden Strahlung abhängig von ihrer Dicke und Opazität hindurch (Treibhauseffekt)	+ 4,4-7,8 °C in 5 cm Tiefe und + 3,3-5,0 °C in 10 cm Tiefe
<b>Weiß, weiß- schwarz, silber-reflek- tierend</b>	Reflektieren einen Großteil der einfallenden Sonnenstrahlung	- 1,1 °C in 2,5 cm Tiefe und - 0,4 °C in 10 cm Tiefe

Der Verbleib der Mulchfolien hängt von den Abbaueigenschaften des Materials ab, aus dem diese hergestellt wurden. Nach der Verwendung von nicht biologisch abbaubaren Folien werden diese idealerweise vom Ackerboden geborgen und entsprechend entsorgt. Mikroplastikfragmente, die beispielsweise durch Verwitterung während der Nutzung der Mulchfolien entstanden sind, können, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, durch verschiedene Bodeneigenschaften, landwirtschaftliche Tätigkeiten und Mikroorganismen in tiefere Bodenschichten transportiert werden. Bioabbaubare Mulchfolien können dagegen in den Boden durch z.B. Pflügen eingearbeitet werden und sollen sich dann bis zur nächsten Saison abgebaut haben.

Die Kombination aus maschineller Bearbeitung, Kultivierung, Erntearbeiten und Mikroplastik-Eintragswegen stellen für den Boden von landwirtschaftlichen Nutzflächen eine potentielle Gefährdung dar und rücken ihn damit in den Fokus aktueller Studien <sup>10</sup>.

### 2.5 Analytische Methoden zur Bestimmung von Kunststoffen (Aktueller Stand der Technik)

Im folgenden Kapitel werden die derzeit angewandten analytischen Methoden zur Bestimmung von Kunststoffen, insbesondere von Mikroplastik, in Böden dargestellt. Dabei wird der aktuelle Stand der Technik betrachtet und auf die einzelnen Teilschritte der Probenahme, der Aufbereitung bzw. Extraktion sowie der Detektion eingegangen.

### 2.5.1 Probenahme

Die richtige Ausführung der Probenahme ist für den Erfolg der weiteren Analyse der Proben und vor allem für die Aussagekraft der Analysenergebnisse von essentieller Bedeutung. Im Fokus sollte dabei immer die Repräsentativität der Probe stehen. Um diese gewährleisten zu können, sind einige Aspekte zu berücksichtigen:

a) Der Zeitpunkt der Probenahme:

Im Idealfall erfolgt die Probenahme immer zur gleichen Jahreszeit, vorzugsweise im Herbst oder Frühling. Zu beachten ist hier, dass die Proben nicht bei extrem nassem bzw. trockenem Boden und nicht unmittelbar nach erfolgter Düngung genommen werden sollten.

b) Die Anzahl der Probenahmestellen <sup>37</sup>:

Diese orientiert sich an der Größe der zu beprobenden Fläche. Bei Flächen größer als 10.000 m<sup>2</sup> (entspricht 1 ha) sollten diese in mindestens zehn Teilflächen eingeteilt werden. Pro Teilfläche sollten 15 bis 25 Einzelproben gezogen und zu einer Mischprobe zusammengefasst werden. Bei Testfeldern mit einer Fläche zwischen 500 und 10.000 m<sup>2</sup> sollten mindestens drei Teilflächen beprobt werden und bei kleineren Flächen wird davon abgesehen Teilflächen zu bilden.

c) Die Tiefe der Beprobung <sup>37</sup>:

Diese richtet sich nach der Nutzung des Bodens. Bei Böden des Ackerbaus und von Nutzgärten ist eine Beprobungstiefe von 0 bis 30 cm relevant, die in der Landwirtschaft dem typischen, sogenannten Bearbeitungshorizont entspricht. Ausnahme bilden hier beispielsweise Spargelfelder, bei denen eine Tiefe von bis zu 90 cm beprobt werden sollte.

d) Die Wahl des Probenahmegerätes bzw. der Probenahmetechnik <sup>37</sup>:

Diese orientiert sich neben der wirtschaftlichen Verhältnismäßigkeit des Verfahrens vor allem an der benötigten Probenmenge bzw. dem benötigten Volumen, der Größe der zu untersuchenden Kunststoffpartikel und den jeweiligen Bodeneigenschaften der Testfläche. Als Beispiele für manuelle Verfahren seien hier der Pürckhauer (siehe Abbildung 10), Handdrehbohrer und Stechzylinder genannt.



Abbildung 10: Pürckhauer, als Probenahmegerät für die Mikroplastikproben verwendet (mit roter Markierung für die Einstichtiefe).

### 2.5.2 Aufbereitung (Extraktion)

Nach der Probenahme erfolgt üblicherweise die Aufbereitung der Feldprobe zu einer Laborprobe anhand einer Grobsortierung und Trockensiebung mit Sieben verschiedener Maschenweiten<sup>37</sup>. Die folgende Tabelle gibt einige Richtwerte für die Laborprobe wieder, bezogen auf die einzelnen Korngrößenfraktionen von Bodenproben:

Tabelle 7: Richtwerte für die Laborprobe bezüglich der verschiedenen Korngrößenfraktionen und deren erforderlicher Mengen bzw. Volumina an Feinboden (nach Braun et al.<sup>37</sup>).

Korngrößenfraktion	Volumen	Masse
< 1 mm	0,5 L	250 g
< 2 mm	1,0 L	500 g
< 5 mm	2,5 L	1250 g

Anschließend können verschiedene Methoden und Techniken eingesetzt werden, um die zu untersuchenden Polymerpartikel aus der komplexen Bodenmatrix zu *extrahieren*. Zwei Aspekte stehen dabei im Fokus der *Extraktion*: Zum einen die Abtrennung der Kunststoffpartikel und -fasern von den Mineralbestandteilen des Bodens (der Anorganik) durch Dichteseparation und zum anderen die Entfernung der organischen Matrix mittels chemischer und/oder enzymatischer Verfahren.

#### a) Abtrennung der Anorganik:

Zur Entfernung von mineralischen Partikeln hoher Dichte wie Sande und Tone werden die Bodenproben in einem geeigneten Trennmedium definierter Dichte suspendiert<sup>1</sup>. Durch gravimetrische Trennung, auch Dichtentrennung oder -separation genannt, sammeln sich Partikel mit einer geringeren Dichte als die der Lösung auf deren Oberfläche, während schwerere Partikel absinken und so abgetrennt werden können. Als Trennmedium finden sich in der Literatur neben destilliertem bzw. Trinkwasser vor allem gesättigte Salzlösungen (z. B. NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, NaI, Natriumpolywolframat STP, CaCl<sub>2</sub>, KBr), die auf eine Dichte von

1,2 bis 1,8 g/cm<sup>3</sup> eingestellt werden und die meisten handelsüblichen Polymere abtrennen können <sup>1</sup>. Eine Übersicht der von Primpke et al. untersuchten Trennmedien ist in Tabelle 8 dargestellt <sup>1</sup>. Potentiell kritische Parameter bei der Verwendung gesättigter Salzlösungen sind die Viskosität und der pH-Wert der Lösung, sowie die statische Aufladung der Partikel <sup>37</sup>. Zudem weisen die meisten Gebrauchskunststoffe selten die gleiche Dichte auf wie ihr entsprechendes Rohpolymer. Dies kann einerseits an der Zugabe diverser Additive bei der Herstellung und Verarbeitung der Kunststoffe liegen und andererseits durch den Verbleib in der Umwelt hervorgerufen werden (Dichteerhöhung durch Biofilm-Anlagerung, Dichteerniedrigung durch Abbauprozesse) <sup>6</sup>.

Tabelle 8: Dichte verschiedener Polymere und Trennmedien sowie deren Vor- und Nachteile <sup>6,11,44</sup>.

Trennmedium				Polymere	
Name	Dichte in g/cm <sup>3</sup> *	Vorteile	Nachteile	Dichte <sup>45</sup> in g/cm <sup>3</sup>	Name
<b>Wasser</b>	1,0	Günstig, ungefährlich, einfache Handhabung	nur PP, PE und PU-Schaum	0,01-0,09 0,92-0,96 0,90-1,00	<b>PU-Schaum</b> <b>PE</b> <b>PP</b>
<b>NaCl</b>	1,2	Günstig, ungefährlich, einfache Handhabung	Nur PP, PE, PS und z. T. PA	1,03-1,05 1,00-1,20	<b>PS</b> <b>PA</b>
<b>KBr</b>	1,3	Günstig, relativ ungefährlich	Kein PVC, PET	1,00-1,25	<b>PU (ungeschäumt)</b>
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	1,3	Günstig, relativ ungefährlich	Kein PVC, PET, hohe Reaktivität (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,16-1,20	<b>PMMA</b>
<b>NaI</b>	1,5**	Auch PVC, PET, PMMA	Teuer, gewässergefährdend, hohe Reaktivität (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,20-1,40 1,38-1,40	<b>PVC</b> <b>PET</b>
<b>STP</b>	1,4-2,5	Auch PVC, PET, PMMA	Sehr teuer, giftig		
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	1,6-1,7	Günstig	giftig		

\*einer 30 %-igen Lösung bei 20 °C; \*\*Wert für eine 40-50 %-ige Lösung

#### b) Abtrennung der Organik:

Um die Messergebnisse bezüglich des Partikelgewichts und der -anzahl nicht zu verfälschen und die instrumentelle Detektion des Polymertyps zu ermöglichen, wird die organische Matrix der Bodenproben durch chemische und/oder enzymatische Verfahren zersetzt <sup>46</sup>. Hierbei wird die spezielle Beständigkeit (Persistenz) der Kunststoffe gegenüber

chemisch-physikalischem und biologischem Abbau (siehe Kapitel 1) im Vergleich zu den organischen Störstoffen ausgenutzt.

Durch den Einsatz verschiedener Enzyme können organische Bodenbestandteile wie Proteine, Cellulose, Lignin, Insektenpanzer und Fette gezielt zersetzt werden. Jedes Enzym benötigt dabei spezielle Bedingungen (pH-Wert, Temperatur, Reaktionszeit), die oftmals die Kombination mehrerer Enzyme verhindern<sup>6</sup>. Zudem ist der Einsatz von Enzymen vergleichsweise kostenintensiv und erfordert häufig längere Einwirkungszeiten<sup>37</sup>. Dem gegenüber steht die sehr schonende Abtrennung der organischen Matrix von den davon in der Regel nicht angegriffenen Polymerpartikeln<sup>37</sup>.

Zu den chemischen Verfahren zählen der Einsatz verschiedener Säuren und Laugen, von Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sowie die Verwendung der sogenannten Fentons Reagenz (schwefelsaure Mischung aus Eisen(II)-sulfat und Wasserstoffperoxid). All diese Chemikalien sind dabei deutlich aggressiver gegenüber der Stabilität der zu untersuchenden Kunststoffe<sup>6</sup> und bergen die Gefahr, diese ebenfalls anzugreifen und im schlimmsten Fall zu zersetzen (v. a. bei zusätzlichem Erhitzen)<sup>46</sup>. Primpke et al. haben in einer Studie von 2017 die Stabilität verschiedener Polymere gegenüber typischen Lösemitteln untersucht. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen sind in Tabelle 9 dargestellt:

Tabelle 9: Polymerstabilität gegenüber verschiedenen Chemikalien zur Entfernung der organischen Bodenmatrix (nach Primpke et al., 2017)<sup>1</sup>.

Chemikalie	Polymerstabilität						
	PE	PP	PS	PA	PETG	PVC	PC
Konz. HCl	■■■■	■■■■	■■■■	■■■	■■■	■■■	■■■
Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	■■■	■■■	■■■	■■■	■■■	■■■	■■■
Konz. HNO <sub>3</sub>	■■■	■■■	■■■	■■■	■■■	■■■	■■■
NaOH 30 %	■■■■	■■■■	■■■■	■■■■	■■■	■■■	■■■
KOH 30 %	■■■■	■■■■	■■■■	■■■	■■■	■■■	■■■
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %	■■■■	■■■■	■■■■	■■■	■■■■	■■■■	■■■■
NaClO 12,5 % Cl	■■■	■■■	■■■■	■■■	■■■	■■■	■■■

Legende: ■■■■ = sehr gut, ■■■■ = gut, ■■■■ = eingeschränkt, ■■■■ = Zersetzung

Ergänzend hierzu haben Tagg et al. in ihre Studie festgestellt, dass die Polymere PE, PP, PVC und Nylon (PA) sich stabil gegenüber der Fentons Reagenz verhalten<sup>47</sup>.

## 2.5.3 Detektion

Nach erfolgreicher Aufbereitung der Proben und Extraktion der Polymerpartikel können je nach Fragestellung verschiedene Parameter bestimmt werden. So kann beispielsweise die Partikelanzahl durch spezielle Partikelzählverfahren (Licht- oder Laserstreuung) oder Auszählen unter dem Lichtmikroskop ermittelt werden und die Partikelmasse bzw. deren Menge durch gravimetrische Bestimmung (Wägung) erfasst werden. Oftmals wird eine Vorsortierung unter dem Licht- bzw. Elektronenmikroskop in Kunststoff oder Nicht-Kunststoff vorgenommen <sup>6</sup> und die potentiellen Polymere je nach Form, Farbe und Oberflächenbeschaffenheit in folgende Kategorien eingeteilt: Fragment, Faser, Folie, (PU-) Schaum, und Kugeln <sup>11</sup>. Zudem können die so gefundenen Kunststoffpartikel bestimmten Größenklassen zugeschrieben werden, die in Tabelle 10 dargestellt sind. Die Bestimmung der Partikelgröße(n) kann am einfachsten durch mehrstufiges Sieben mit definierten Maschenweiten (Siebturm, Luftstrahlsieb) bzw. Filtrieren mit definierten Filterporengrößen durchgeführt werden. Möglich ist auch die Verwendung eines Kaskaden-Impaktors oder eines sog. „Mastersizers“ sowie das Ausmessen unter dem Lichtmikroskop. Letzteres ist jedoch vergleichsweise arbeitsintensiv und auf eine gewisse Partikelanzahl und -größe beschränkt <sup>6</sup>.

Tabelle 10: Größenklassifizierung gefundener Polymerpartikel nach Braun et al. <sup>37</sup>.

Bezeichnung	Partikelgrößenklassen (in $\mu\text{m}$ )	Masse eines individuellen Partikels (in mg) *
<b>Großes Mikroplastik</b>	5.000 – 1.000	14,13
	1.000 - 500	0,221
<b>Mikroplastik</b>	500 - 100	0,014
	100 - 50	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	50 - 10	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	10 - 5	$2,2 \cdot 10^{-7}$
	5 - 1	$1,4 \cdot 10^{-8}$

\*Annahme: Dichte von 1 g/ml.

Bei der Verwendung von rein bildgebenden (mikroskopischen) Verfahren zur Identifizierung von Polymerpartikeln kann es jedoch schnell zu Fehlinterpretationen kommen, so dass diese mit anderen, im Folgenden dargestellten Verfahren kombiniert werden sollten <sup>37</sup>. Zur Verifizierung, ob es sich tatsächlich um Kunststoff handelt, und zur Bestimmung des Polymertyps stehen bislang verschiedene Detektionsmethoden zur Verfügung: a) spektroskopisch, b) thermoanalytisch und c) chemisch.

- a) Spektroskopische Verfahren (Spektr.): Erfassung von Merkmalen der spezifischen chemischen Struktur von Polymeren, Zuordnung mittels Referenzspektren, v. a. Infrarot- und Raman-Spektroskopie.
- b) Thermoanalytische Verfahren (Therm.): Pyrolyse der Probe unter inerten Bedingungen, Detektion der spezifischen Zersetzungsprodukte der einzelnen Polymere.
- c) Chemische Verfahren (Chem.): Aufschluss der Probe, Detektion spezifischer Polymerfragmente oder Elemente.

Braun et al. haben 2018 eine Studie veröffentlicht, in der die verschiedenen Detektionsmethoden hinsichtlich ihrer Vorteile und Grenzen sowie die möglichen Ergebnisparameter verglichen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammenfassend dargestellt <sup>37</sup>.

Tabelle 11: Technische Parameter und Grenzen der einzelnen Detektionsverfahren nach Braun et al. <sup>37</sup> (P/P = Partikelanzahl pro Probe, NWG = Nachweisgrenze, für die Abkürzungen der Verfahren, siehe Abkürzungsverzeichnis).

		m in	max. P/P	Messzeit*	Untere NWG	Probenvorbereitung für Messung
Spektr.	μ Raman	ng - μg	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>5</sup>	h - d	1 – 10 μm	auf Filter
	μ FTIR (trans)	ng - μg	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>5</sup>	d	20 μm	auf spez. Filter
	μ ATR-FTIR	mg	1	min	25 – 50 μm	isolierte Partikel
	ATR-FTIR/ -Raman	mg	1	min	500 μm	isolierte Partikel
	NIR	mg	n. A.	min	1%	auf Filter
Therm.	Py-GC-MS	μg	n. A.	h	0,5 – 2,5 μg	isolierte Partikel
	TED-GC-MS	mg	n. A.	h	0,5 – 2,5 μg	Filtrat / mit Filter
Chem.	ICP-MS	mg	n. A.	min	ppm	Filtrat

\* inkl. Probenvorbereitung

Tabelle 12: Ergebnisparameter der einzelnen Detektionsmethoden nach Braun et al. <sup>37</sup> (für die Abkürzungen der Verfahren, siehe Abkürzungsverzeichnis; OF = Oberfläche).

		<b>Polymer- typ</b>	<b>Additiv- sorte</b>	<b>OF (che- misch)</b>	<b>Alterungs- zustand</b>	<b>Anzahl, Größe, Form</b>	<b>Massen- bilanzen</b>
<b>Spektr.</b>	<b>μ Raman</b>	ja	Pigmente	ja	OF Oxidation	ja	nein
	<b>μ FTIR (trans)</b>	ja	nein	nein	nein	ja	nein
	<b>μ ATR-FTIR</b>	ja	nein	ja	OF Oxidation	ja	nein
	<b>ATR-FTIR</b>	ja	nein	ja	OF Oxidation	ja	nein
	<b>NIR</b>	ja	nein	ja	nein	nein	nein
<b>Therm.</b>	<b>Py-GC-MS</b>	ja	ja	nein	OF Oxidation	nein	nein
	<b>TED-GC-MS</b>	ja	nein	nein	nein	nein	ja
<b>Chem.</b>	<b>ICP-MS</b>	nur Reifen- abrieb	nein	nein	nein	nein	ja

Die für diese Forschungsarbeit zu untersuchenden Parameter (Polymertyp, Partikelanzahl, -menge und -größe) werden alle bis auf die Partikelmenge von den spektroskopischen Methoden abgedeckt. Die Masse der gefundenen Kunststoffpartikel kann jedoch relativ einfach, wie zuvor bereits erwähnt, gravimetrisch bestimmt werden. Für größere Partikel (> 500 μm) können diese einzeln mittels ATR-FTIR bestimmt werden, während kleinere Partikel mit Hilfe von μ („Mikro“) Raman- oder μ FTIR-Spektroskopie untersucht werden können. Die spektroskopischen Methoden bieten zudem durchweg den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu den thermoanalytischen und chemischen Detektionsverfahren allesamt nicht invasiv sind und die Proben im Anschluss noch für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Bei der Anwendung der spektroskopischen Methoden gilt es Störsubstanzen zu beachten, die vor der Messung so effektiv wie möglich entfernt werden sollten. Hinsichtlich der Analyse von Polymerpartikeln mittels Raman-Spektroskopie sei hier die Auto-Fluoreszenz der organischen Matrix zu nennen, die die Signale der Analyten überlagern kann. Diese kann zwar durch den Einsatz energiearmer Laser reduziert werden, jedoch wird dadurch auch die Signalstärke der Polymere minimiert <sup>44</sup>. Im Gegensatz dazu ist es bei der FTIR-Spektroskopie essentiell, die Proben wasserfrei zu halten, um Überlagerungen der gefragten Signale zu vermeiden <sup>44</sup>. Die zumeist verwendeten Aluminiumoxidfilter sind dabei zu vernachlässigen, da diese nur in einem sehr kleinen Wellenlängen-Bereich absorbieren und die Messung dementsprechend wenig stören <sup>6</sup>.

### 3 Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Bestimmung von Kunststoffen auf und in landwirtschaftlichen Nutzflächen

#### 3.1 Material und Methodik

In dem folgenden Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Entwicklung der analytischen Methode beschrieben und erläutert. Dabei wird sowohl auf die Probenahme auf den Testfeldern als auch auf die Aufbereitung der Proben und die Detektionsmethoden eingegangen.

##### 3.1.1 Probenahme

Bei der am 19. Juni 2020 erfolgten Probenahme wurden fünf unterschiedliche Testfelder beprobt (Feld A bis Feld E). Die für die Probenahme verwendeten Materialien und Utensilien sind in Tabelle 13 einzusehen und die im Vorfeld erstellten und während der Probenahme ausgefüllten Probenahme-Formblätter im Anhang (siehe Kapitel 6.1) zu finden. Beispielhaft ist auf den folgenden beiden Seiten (S. 28 f.) das Probenahme-Protokoll von Feld A dargestellt.

*Tabelle 13: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Probenahme.*

<b>Material</b>	<b>Verwendungszweck</b>
<b>Pürckhauer</b>	Probenahmegerät zur Probenahme der Bodenproben
<b>1 L-Braunglasflaschen</b>	Probenahmegefäß für die Bodenproben (Mikroplastik), Transport und Lagerung
<b>Aluminiumfolie</b>	Abdeckung der Braunglasflaschen statt des Kunststoffdeckels, Kontaminationsschutz
<b>Probenahme-Tüten</b>	Probenahmebehältnis für Makroplastik-Proben

Die Mikroplastik-Bodenproben wurden mit Hilfe eines Pürckhauers entnommen und unmittelbar in Braunglasflaschen gefüllt, die mit Aluminiumfolie für den Transport und die Lagerung im Kühlraum abgedeckt wurden. Vor der jeweiligen Beprobung wurde die Größe des Testfeldes abgeschätzt und ein Probenahmemuster festgelegt, nach dem anschließend die Proben gezogen wurden. Als Vergleichsmuster wurden zusätzlich Makroplastikproben, falls vorhanden, von Hand aufgelesen. Die Probenahme erfolgte nach den in Kapitel 2.5.1 erläuterten Kriterien mit Ausnahme der Beprobungstiefe. Diese wich von den für den Ackerbau und Nutzgärten üblichen 30 cm auf Empfehlung der Landwirte um 10 cm ab und betrug somit 20 cm (Bearbeitungshorizont).

## Formblatt: Bodenprobenahme Mikroplastik

<b>Ort, Datum, Uhrzeit</b>	Feld A, 19.06.2020, 11:00 Uhr
<b>Mitarbeiter</b>	Hannah Brenner, Ralf Bertling
<b>Witterungsbedingungen</b>	Wetter: sonnig bis leicht bewölkt, UV-Index 4,7 Temperatur: 19 °C Windrichtung: NW Relative Feuchte: 64 %

### 1. Standortdaten:

<b>Betrieb: Name/Adresse</b>	anonym
<b>Größe des Testfeldes</b>	ca. 2.000 m <sup>2</sup>
<b>Standortbeschreibung</b>	<input checked="" type="checkbox"/> konventionell <input type="checkbox"/> ökologisch  aktuelle Kultur: Grasland  Fruchtfolge/Feldhistorie: Konventionelle Grünfläche ca. 1965 bis 1975 Apfelanbau, ca. 1975 bis 1995 intensiver Freilandgemüseanbau, ca. 1995 bis 2008 Apfelanbau, ab 2008, Erdbeeren im Wechsel mit Gründüngung und Ackerbau.  Düngung (Menge, Intervalle): <input type="checkbox"/> Klärschlamm <input type="checkbox"/> Kompost <input type="checkbox"/> Gärreste <input type="checkbox"/> Kunstdünger Grünkomposte und Klärschlamm wurden in den vergangen 30 Jahren nicht eingesetzt.  Verwendung von Agrarfolien (Art, Menge, Intervalle, Entsorgung): <input checked="" type="checkbox"/> Ja: Mulchfolien (PE) <input type="checkbox"/> Nein
<b>Lageskizze</b>  (Angrenzende Flächen/ Straßen, Ränder, evtl. Bewässerungssysteme ...)	<p>Das Diagramm zeigt eine Draufsicht auf das Testfeld. In der Mitte befindet sich ein rechteckiges Feld A, das mit grünem Gras besät ist und durch eine rote Rahmenlinie hervorgehoben ist. Links und rechts von Feld A sind zwei Folientunnel (Feld B) dargestellt, die als weiße, halbkugelförmige Strukturen auf dem Boden stehen. Die gesamte Anlage ist von einem hellgrünen Bereich umgeben, der als 'Geteerter Weg' beschriftet ist. Die Beschriftungen 'Folientunnel' und 'Feld A' sind im Diagramm zu sehen.</p>

**2. Probenahme Mikroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	Pürckhauer <input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	1L-Braunglasflaschen, mit Aluminiumfolie abgedeckt
<b>Anzahl der Teilflächen</b>	3 (TF 1 bis TF 3)
<b>Probenanzahl je Teilfläche</b> (15-25 Einzelproben)	5 – 8
<b>Beprobungstiefe</b>	0 – 20 cm
<b>Probenahmemenge (Feuchtgewicht)</b>	644 g
<b>Probenahmeart</b>	<input type="checkbox"/> Einzelproben <input checked="" type="checkbox"/> Mischproben
<b>Probenahmemuster (Skizze)</b>	<p>Das Diagramm zeigt drei übereinander gestapelte Teilflächen (TF 1, TF 2, TF 3). In jeder Teilfläche sind Probenahmestellen durch ein Kreuzchen (⊗) markiert. In TF 1 sind 8 Stellen markiert, in TF 2 sind 5 Stellen und in TF 3 sind 5 Stellen markiert. Ein Legende zeigt ein Kreuzchen (⊗) als Probenahmestelle.</p>

**3. Probenahme Makroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input type="checkbox"/> Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	händisch <input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	Probenahmebeutel (aus Kunststoff)

### 3 Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Bestimmung von Kunststoffen auf und in landwirtschaftlichen Nutzflächen

#### 3.1.2 Aufbereitung (Extraktion)

##### 3.1.2.1. Probenvorbereitung

Die für die Probenvorbereitung verwendeten Materialien und Utensilien sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 14: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Probenvorbereitung.

Material	Herstellerangaben	Verwendungszweck
Präzisionswaage	PS 4500/C/2 (Genauigkeit: 0,1 g) von RADWAG	gravimetrische Bestimmung der Probenmasse
Trockenschrank	von BINDER	Trocknung der feldfrischen Bodenproben
Metallwanne		Probenbehälter für die Trocknung im Trockenschrank
Sieb 5 mm	Prüfsieb von HAVER & BOECKER nach Din 4188	Siebschnitt zur Differenzierung zwischen Makro- und Mikroplastik
Sieb 2 mm	Analysensieb von RETSCH nach DIN 4188 oder DIN-ISO 3310/1	Siebschnitt für den Erhalt der Feinbodenfraktion
Pinzette		Aussortierung organischer Probenbestandteile
Teilungskreuz		Kegeln und Vierteln
Handschaufel		Kegeln und Vierteln
Braunglasflaschen		Probengefäß für die Lagerung der verjüngten Bodenproben (Mikroplastik)
Aluminiumfolie		Abdeckung der Braunglasflaschen, Kontaminationsschutz
Magnetrührer	RH basic 2 von IKA	Aufschlammung
Magnetrührstab		Aufschlammung
Becherglas		Probengefäß für die Aufschlammung
Sieb 500 µm	Analysensieb von RETSCH nach DIN 4188 oder DIN-ISO 3310/1	Teil der Siebkaskade für die Nasssiebung nach Aufschlammung
Sieb 100 µm	Analysensieb von RETSCH nach DIN 4188 oder DIN-ISO 3310/1	Teil der Siebkaskade für die Nasssiebung nach Aufschlammung
Sieb 63 µm	Analysensieb von RETSCH nach DIN 4188 oder DIN-ISO 3310/1	Teil der Siebkaskade für die Nasssiebung nach Aufschlammung

Im Anschluss an die erfolgte Probenahme wurden die Feldproben für die darauffolgende Extraktion vorbereitet. Hierzu wurden die Mischproben (MP) der einzelnen Teilflächen (TF) je Testfeld, falls vorhanden, vereint und gewogen, um das Feuchtgewicht der Feldproben zu bestimmen (vgl. Tabelle 15). Nach der Trocknung im Trockenschrank bei 80 °C für mindestens 12 Stunden bis zur Gewichtskonstanz und erneuter Wägung konnte so der Wassergehalt sowie die Trockenmasse (TM) der Bodenproben berechnet werden.

Tabelle 15: Durch Wägung ermitteltes Feucht- und Trockengewicht sowie entsprechender Wassergehalt für die Feldproben A bis E.

	Feld A	Feld B	Feld C	Feld D	Feld E
<b>Feuchtgewicht in g</b>	644	623	773	511	267
<b>Trockenmasse in g</b>	590	534	672	436	233
<b>Wassergehalt in %</b>	9	17	15	17	15

Wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, erfolgte die Aufbereitung der Feldprobe zu einer Laborprobe anhand einer Grobsortierung und Trockensiebung mit Sieben verschiedener Maschenweiten. Dabei wurde als erstes ein Sieb mit einer Maschenweite von 5 mm eingesetzt, um potentielle Makroplastikpartikel von der für die weiteren analytischen Untersuchungen relevanten Mikroplastikfraktion zu trennen. Im Anschluss wurde ein Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm verwendet, um die für Bodenuntersuchungen übliche Feinbodenfraktion (< 2 mm) zu erhalten. Zudem wurden größere organische Bestandteile mit einer Pinzette aussortiert. Die Ergebnisse der Wägung der erhaltenen Siebschnitte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 16: Ergebnisse der Trockensiebung der Feldproben mit den Siebschnitten 5 mm und 2 mm.

m in g	Feld A	Feld B	Feld C	Feld D	Feld E	Anmerkung
> 5 mm	1,0	0,6	8,1	50,4	10,2	Makroplastik
< 5 mm	589,3	533,2	663,6	389,0	222,7	Mikroplastik
> 2 mm	5,1	1,0	5,8	125,8	54,5	Mikroplastik
< 2 mm	584,2	531,9	656,4	267,6	167,7	Mikroplastik

Wie in Tabelle 7 zuvor angegeben, erfüllen die Proben der Felder A bis C den Richtwert von mindestens 500 g der Feinbodenfraktion (< 2 mm) für eine Laborprobe. Die Probenmasse der Felder D und E fällt jeweils geringer aus.

Im nächsten Schritt wurden die Proben der Feinbodenfraktionen der einzelnen Felder durch die Methode „Kegeln und Vierteln“<sup>48</sup> homogenisiert und zugleich aliquotiert. Dies geschieht, indem die Probe zu einem Kegel aufgetürmt und anschließend mit Hilfe eines Teilungskreuzes in vier Viertel aufgeteilt wird. Je zwei gegenüberliegende Viertel werden vereint und zu einem neuen Kegel geformt. So reduziert sich die Probenmenge immer weiter. Dieser Vorgang, die sogenannte Verjüngung, kann beliebig oft wiederholt werden – entweder bis die gewünschte Anzahl an Teilproben oder bis die gewünschte Teilprobenmasse erreicht ist (vgl. Abbildung 11). In diesem Fall wurde auf eine Masse von je 100 g

verjüngt, sodass für die Testfelder A und B fünf, für Feld C sechs, für Feld D vier und für Feld E zwei Teilproben und je eine Restprobe erhalten wurden.

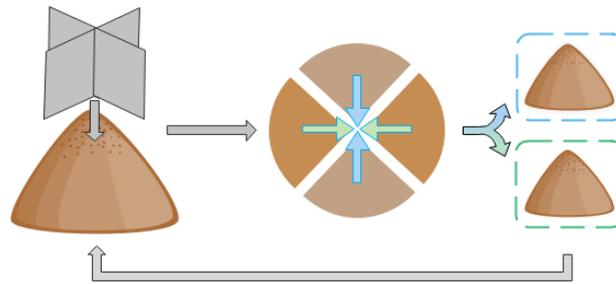


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Methode „Kegeln und Viertel“ zur Homogenisierung und Verjüngung von Bodenproben.

Die zuvor beschriebene Probenvorbereitung bis zur Verjüngung in die Teilproben ist zusammenfassend in folgendem Probenplan abgebildet. Die Teilprobe Feld A.01 ist farblich hervorgehoben, da diese zur weiteren Methodenentwicklung verwendet wurde.

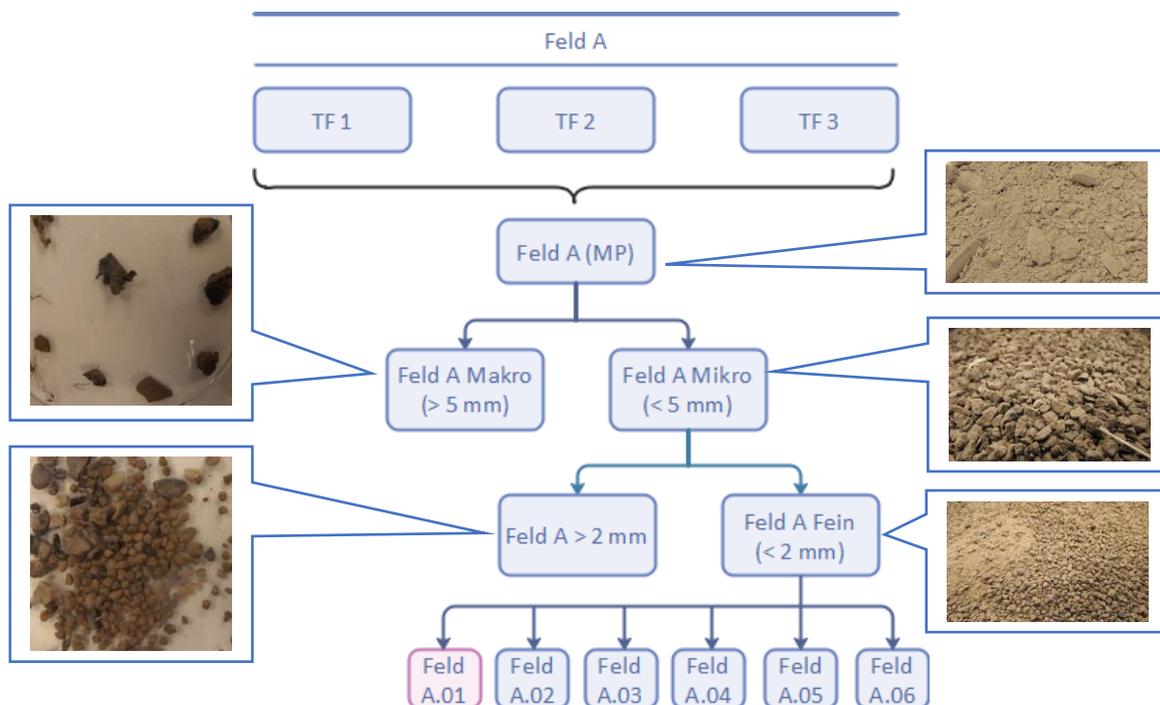


Abbildung 12: Probenplan am Beispiel von Feld A zur Probenvorbereitung der einzelnen Feldproben.

Um zu überprüfen, ob die Proben nach der Trockensiebung für die weitere Extraktion bereits ausreichend fein gekörnt sind, wurde eine Probe der Feinbodenfraktion (< 2 mm) in VE-Wasser auf einem Magnetrührer für drei Stunden aufgeschlämmt und im Anschluss über eine Siebkaskade (500 µm – 100 µm – 63 µm) gegeben. Dieser Versuch ergab, dass die Aufschlammung sehr gut für das Aufbrechen des leicht gekörnten Feinbodens geeignet ist, sodass dies in der folgenden Methodenentwicklung berücksichtigt wurde.

## 3.1.2.2. Versuche zur Entwicklung der Extraktionsmethode

Die für die Probenaufbereitung (Extraktion) verwendeten Materialien und Utensilien sind in der folgenden Tabelle einzusehen.

Tabelle 17: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Probenextraktion.

Material	Herstellerangaben	Verwendungszweck
<b>Präzisionswaage</b>	PS 4500/C/2 (Genauigkeit: 0,1 g) von RADWAG	gravimetrische Bestimmung der Probenmasse
<b>Analysenwaage</b>	Entris von SARTORIUS	
<b>Aluminiumfolie</b>		Abdeckung der Braunglasflaschen, Kontaminationsschutz
<b>Magnetrührer</b>	RH basic 2 von IKA	Aufschlammung
<b>Magnetrührstab</b>		Aufschlammung
<b>Becherglas</b>		Probengefäß für die Aufschlammung
<b>Glastrichter</b>		Überführungshilfe von Becherglas in Scheidetrichter
<b>100 ml-Scheidetrichter</b>		Gefäß zur Dichttrennung
<b>Büchnertrichter mit Dichtungsringen und Saugflasche</b>		Vakuumfiltration
<b>Vakuumpumpe</b>	Chemie-Pumpstand PC 3004 VARIO SELECT von VAKUUBRAND	Vakuumfiltration
<b>Filterpapier</b>	Qualitativ Filterpapier 415 von VWR (Partikelretention 12-15 µm)	Probenträger für MP-Partikel
<b>Pasteurpipette</b>		Benetzung des Probenfilters mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Petrischale</b>		Probenbehältnis für Filterpapier
<b>Vibrationssiebmaschine</b>	AS 200 control von RETSCH	Klassierung des Referenz-MPs
<b>Siebe: 1000 µm, 500 µm, 300 µm, 100 µm, 63 µm, 45 µm, 20 µm</b>	Analysensieb von RETSCH nach DIN 4188 oder DIN-ISO 3310/1	Teil der Siebkaskade für die Trockensiebung des Referenz-MPs
<b>Chemiekalien:</b>		
<b>Natriumchlorid</b>	Marken Jodsatz von BAD REICHENHALLER	Dichttrennung
<b>Natriumiodid</b>	ACS, Reag. Ph Eur for analysis; Lot: B1459223 731 von MERCK	Dichttrennung
<b>Natrium-Polywolframat</b>	$\rho = 2,00 \text{ g/cm}^3 \pm 0,02$ ; Lot: 0819 von TC-TUNGSTEN COMPOUNDS	Dichttrennung
<b>Wasserstoffperoxid 30 %</b>	Lot: K52196687 005 von MERCK	Oxidation

Für die Mikroplastik-Extraktion aus der Feinbodenfraktion von Bodenproben mit anschließender Detektion wurde der folgende Methodenentwurf entwickelt, der in Abbildung 13 schematisch dargestellt ist:

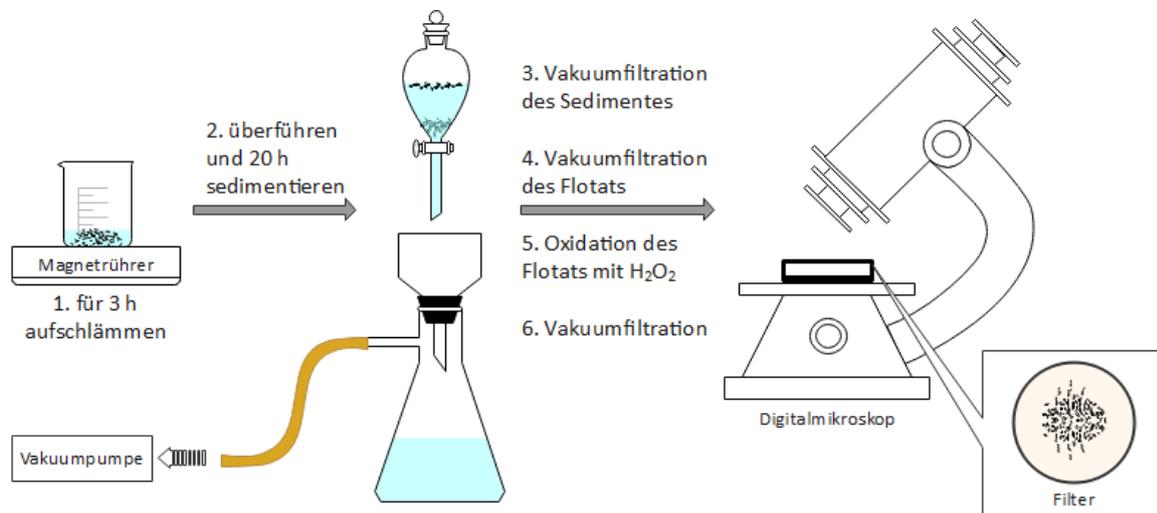


Abbildung 13: Schematische Darstellung des ersten Methodenentwurfs zur Mikroplastik-Extraktion aus Bodenproben.

Der erste Versuchsdurchgang (V01) mit dieser Methode sollte die Praktikabilität der Methode testen und einen ersten Eindruck über die Effektivität der Extraktion geben. Hierfür wurde ca. 1 g der Feinbodenfraktion der Probe A.01 eingewogen und in ca. 25 ml einer gesättigten Natriumiodid-Lösung (mit einer Dichte von ca.  $\rho=1,5 \text{ g/cm}^3$ ) für eine Dauer von drei Stunden auf einem Magnetrührer (Stufe 2) aufgeschlämmt. Anschließend wurde die Suspension mit weiteren 25 ml Natriumiodid-Lösung in einen Scheidetrichter überführt. Nach zwanzig Stunden war die Sedimentation ausreichend (vgl. Abbildung 14) und eine deutliche Phasentrennung in Sediment und Flotat erkennbar.

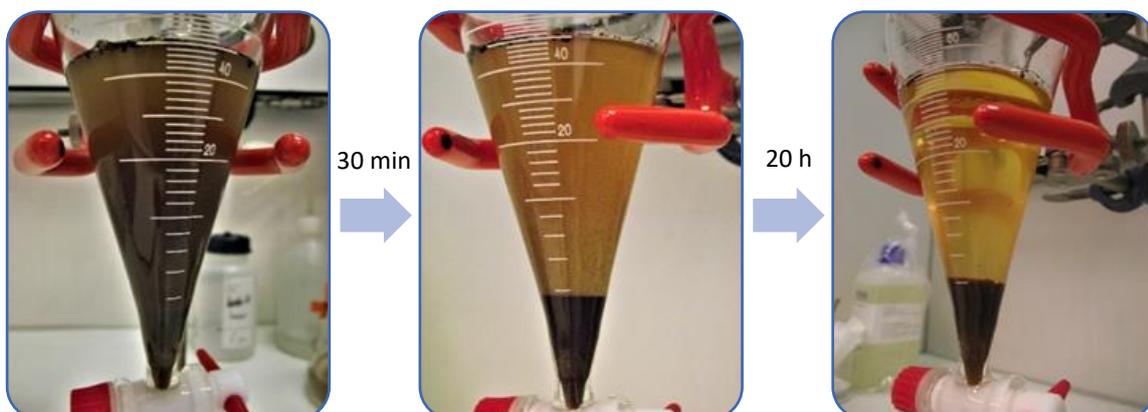
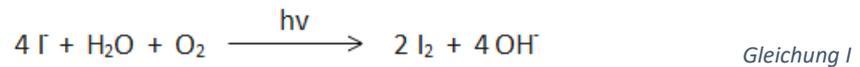


Abbildung 14: Fotografische Dokumentation des Sedimentationsfortschrittes in Natriumiodid-Lösung.

Als nächster Schritt wurde erst das Sediment, dann das Flotat über einen Büchnertrichter mit Saugflasche und je einem Filterpapier vakuumfiltriert. Der Filter der Schwimmphase wurde des Weiteren mit ca. 5 ml Wasserstoffperoxid-Lösung (30 %) benetzt. Nach 18 h Reaktionszeit wurde erneut vakuumfiltriert und das Ergebnis unter dem Digitalmikroskop (siehe Kapitel 3.1.3.1) betrachtet.



Dabei fiel auf, dass die Verfärbung des Filterpapiers, die durch die Reduktion der Natriumiodid-Lösung unter Licht- und Lufteinwirkung zu elementarem Iod hervorgerufen worden war (vgl. Reaktionsgleichung I), deutlich durch den Oxidationsschritt mittels Wasserstoffperoxid abgeschwächt worden war. Dies verbesserte die Sicht unter dem Mikroskop deutlich.

a) Versuche zur Wahl des Trennmediums:

Als nächstes wurde untersucht, welches Trennmedium für die Abtrennung der anorganischen Probenbestandteile von verschiedenen Polymerpartikeln mittels Dichteseparation am besten geeignet ist. Dafür wurden zwei Versuchsreihen mit Referenz-Mikroplastikpartikeln als Dotierungsversuche durchgeführt. Bei Versuchsreihe A wurde Mikroplastik aus PE-Mulchfolie, bei Versuchsreihe B Mikroplastik aus Polyamid (PA) eingesetzt. Kenndaten zu den beiden polymeren Materialien, die von Fraunhofer UMSICHT zur Verfügung gestellt wurden, sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Herstellerangaben sowie Details zur Mikroplastikherstellung für die Referenzpolymere.

	PE-Mulchfolie	PA
<b>Bezeichnung</b>	Mulchfolie 10x1,2 m schwarz	VESTAMID® LX9057 orange E20081
<b>Hersteller/Marke</b>	FLORASELF	VESTAMID
<b>Farbe</b>	schwarz	orange
<b>Polymertyp</b>	Polyethylen	Polyamid 12
<b>Dichte</b>	k. A. *	1,08 g/cm <sup>3</sup>
<b>Verarbeitung zu Mikroplastik</b>	Ultrazentrifugalmühle (unter wiederholter Stickstoff-Kühlung)	Krygenmühle: Gothic: 6750 1/min T(out): -20°C

\*üblicherweise ca. 0,93 g/cm<sup>3</sup>

Die beiden Referenz-Mikroplastikproben wurden mit Hilfe einer Vibrationssiebmaschine für die weitere Verwendung klassiert. Die Siebkaskade bestand dabei aus Sieben der folgenden Maschenweiten: 1 mm/ 0,5 mm/ 0,3 mm/ 0,1 mm/ 63 µm/ 45 µm/ 20 µm. Die Ergebnisse der Korngrößenverteilung sind in der nachstehenden Abbildung beispielhaft für die Polyamid-Referenzprobe dargestellt.

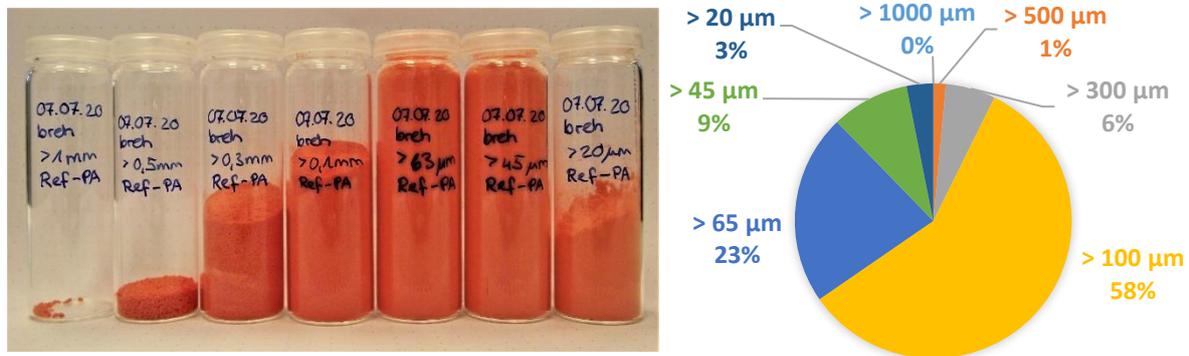


Abbildung 15: Korngrößenverteilung des Referenzmikroplastiks Polyamid 12 (links: Foto der erhaltenen Proben; rechts: Kreisdiagramm mit prozentualen Anteilen der einzelnen Korngrößenfraktionen).

Mit Hilfe der Versuchsreihen A und B wurde die Trennschärfe von drei verschiedenen Salzlösungen – Natriumchlorid (NaCl), Natriumiodid (NaI) und Natrium-Polywolframat (STP) – mittels Dotierung der Bodenproben geprüft. Dazu wurden jeder Bodenprobe ( $m = 1 \text{ g}$ ) fünf Partikel des Referenz-Polymeres der Korngrößenfraktion  $> 0,5 \text{ mm}$  und 10 mg der Fraktion  $> 63 \text{ µm}$  beigefügt. Mit diesem Ansatz wurde die Methode wie in Abbildung 13 dargestellt durchgeführt. Die Trennschärfe der verschiedenen Trennmedien wurde auf verschiedenen Wegen bestimmt: Die **Wiederfindungsrate der fünf Partikel der Korngrößenfraktion  $> 0,5 \text{ mm}$**  wurde durch Auszählen auf dem Filter der Schwimmphase bestimmt und betrug für alle Dotierungsversuche **100 %**. Beispielhaft zeigt Abbildung 16 das Ergebnis für die Dotierung mit PA 12 in Natriumiodid.

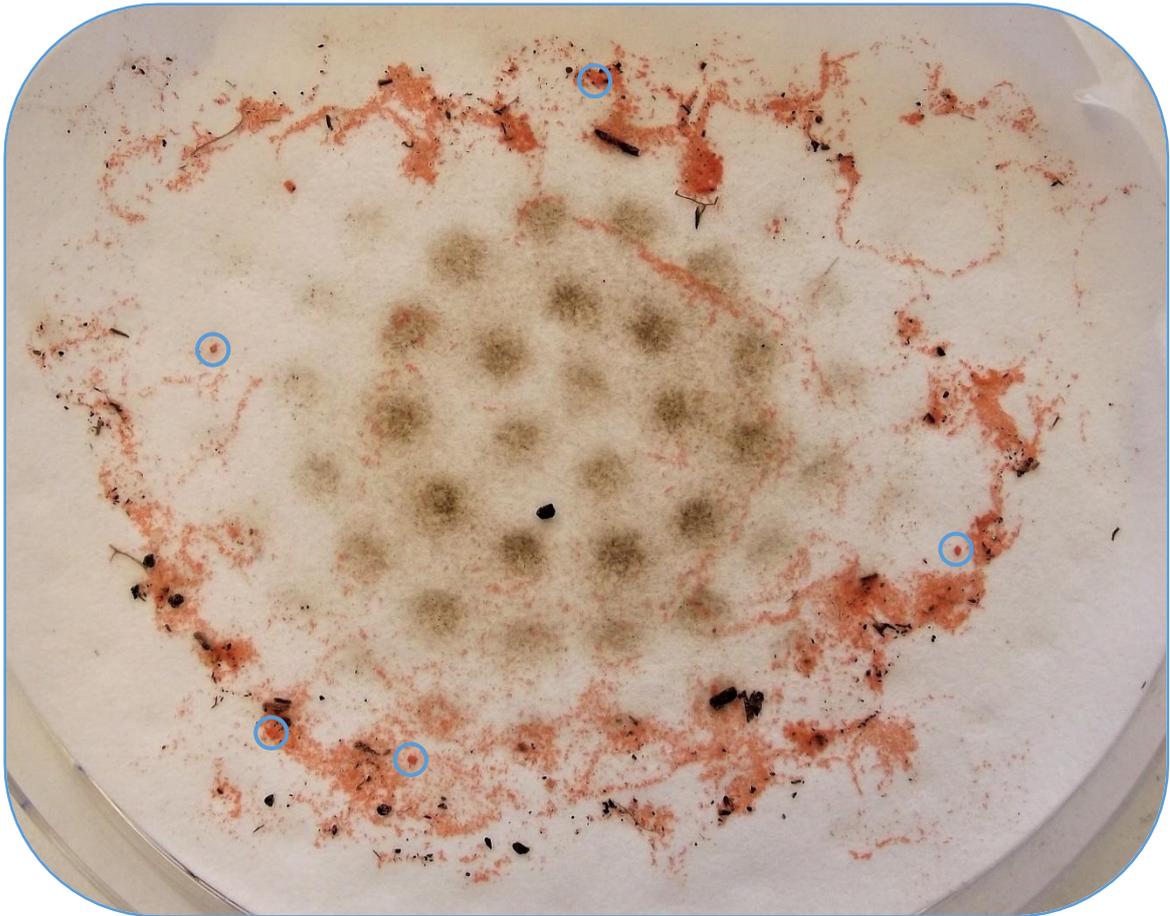


Abbildung 16: Filter der Schwimmphase des Dotierungsversuches mit PA 12 als Referenzpolymer und NaI als Trennmedium (blaue Kreise markieren die fünf Partikel > 0,5 mm).

Für die Auswertung der Fraktion > 63  $\mu\text{m}$  wurde zuerst auf jedem Filter der Sinkphase eine Zählfläche bestimmt und ausgezählt, wie viele Partikel des Referenz-Mikroplastiks hier sichtbar sind. In Abbildung 17 ist dies beispielhaft für die Versuchsreihe B dargestellt.

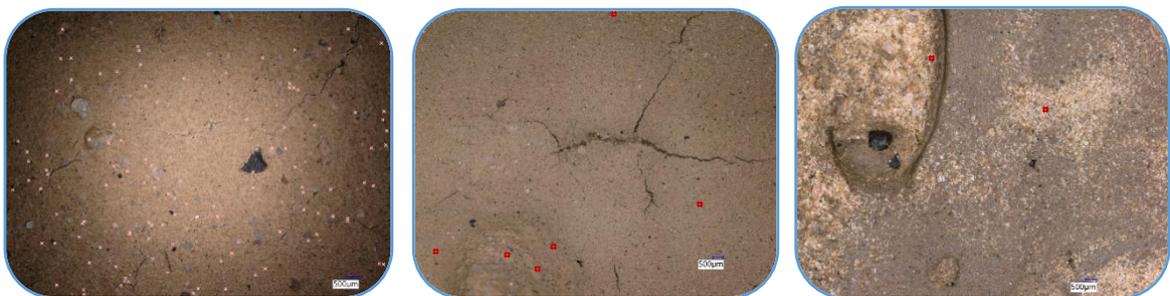


Abbildung 17: Zählflächen der Sediment-Filter der Versuchsreihe B (PA 12) der Trennmedien NaCl, NaI und STP (von links nach rechts) mit rosafarbenen bzw. roten Punkten zur Markierung der Polymerpartikel.

Tabelle 19 fasst die Ergebnisse der Auszählung der beiden Dotierungsreihen A und B zusammen.

### 3 Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Bestimmung von Kunststoffen auf und in landwirtschaftlichen Nutzflächen

Tabelle 19: Ergebnisse der Auszählung des im Sediment zurückgebliebenen Mikroplastiks der zwei Dotierungsreihen A und B mit den Referenzpolymeren PE-Mulchfolie und PA 12 in den Trennmedien NaCl, NaI und STP.

Referenz-Polymer	NaCl	NaI	STP
PE-Mulchfolie	42 Partikel	3 Partikel	2 Partikel
PA 12	112 Partikel	6 Partikel	2 Partikel

Die Auszählung ergab, dass die Trennleistung in Natriumiodid und Natrium-Polywolframat deutlich schärfer ausfiel als in Natriumchlorid (vgl. Tabelle 19). Die Trennschärfe von NaI und STP lag weiterhin mit einer Differenz von einem PE-Mulchfolienpartikel bzw. vier PA-Partikeln in der gleichen Größenordnung. Unter Berücksichtigung der Kosten für die beiden Salze (rund 220 €/kg für NaI <sup>49</sup> und 610 €/kg für STP <sup>50</sup>) wurde sich für Natriumiodid als Trennmedium entschieden. Um auch hier die Wiederfindungsrate zu ermitteln, wurde diese auf dem Filter der Schwimmphase gravimetrisch unter Zuhilfenahme von Probenblindwerten bestimmt (siehe Tabelle 20). Der Probenblindwert stellt hier den Messwert bzw. das Messsignal einer Blindprobe dar, die sowohl alle Reagenzien (hier: NaI-Lösung und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) als auch die Probenmatrix (hier: Boden) ohne den Analyten (hier: Referenzpolymere) enthält. Dieser wurde in Dreifachbestimmung inklusive Mittelwertbildung und der Berechnung der Standardabweichung ermittelt.

Tabelle 20: Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung der Masse der Probenblindwerte sowie der Dotierungsversuche mit PE-Mulchfolie und PA 12 und der daraus resultierenden Wiederfindungsrate (WFR).

	Probenblindwert			PE	PA 12	
	1	2	3			
m (Boden) in g	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	m (Boden) in g
Leergewicht in g*	15,158	15,040	14,966	15,134	15,167	Leergewicht in g*
Vollgewicht in g*	15,187	15,068	14,999	15,173	15,205	Vollgewicht in g*
m (Flotat) in g	0,028	0,028	0,033	0,039	0,038	m (Flotat) in g
Mittelwert in g	0,030			0,010	0,009	m (Ref-MP) in g
Standardabweichung in g	± 0,003			0,010	0,010	m (Ref-MP, eingesetzt) in g
				<b>97%</b>	<b>86%</b>	<b>WFR</b>

\*bezieht sich auf das Gesamtgewicht von Probenfilter und Petrischale.

Mit Hilfe des so erhaltenen Mittelwertes für den Probenblindwert aus Tabelle 20 konnte anschließend die jeweilige Wiederfindungsrate der Versuchsreihen A und B wie folgt berechnet werden: Die jeweilige Masse der Schwimmphase [m (Flotat)] wurde durch Wägung der Filter vor (Leergewicht) und nach der Versuchsdurchführung (Vollgewicht) und anschließender Differenzbildung aus Voll- und Leergewicht bestimmt. Um die Masse des

jeweiligen Referenz-Mikroplastiks [m (Ref-MP)] auf dem Filter der Schwimmphase zu erhalten, wurde der zuvor berechnete Probenblindwert vom Gesamtgewicht des Flotats subtrahiert. Unter Berücksichtigung der eingesetzten Masse an Referenz-Mikroplastik [m (Ref-MP, eingesetzt)] konnte so die Wiederfindungsrate (WFR) bestimmt werden. Für die Mulchfolienpartikel aus Polyethylen betrug die Wiederfindungsrate in Natriumiodid 97 %, während sich für die Partikel aus Polyamid eine Rate von 86 % ergab. Die deutlich geringere Wiederfindungsrate von PA 12 ist durch die eingeschränkte Beständigkeit dieses Polymers gegenüber dem Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid zu erklären (vgl. Tabelle 9).

b) Versuche zum Einsatz des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid:

Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Oxidation der organischen Probenbestandteile durch Wasserstoffperoxid am effektivsten ist, wurde eine weitere Versuchsreihe in Natriumiodid durchgeführt, bei der die Zeit und Temperatur als Parameter variiert wurden. Für den ersten Versuch wurde eine Einwirkungszeit von einem Tag bei Raumtemperatur, für den zweiten Versuch drei Tage ebenfalls bei Raumtemperatur und für den dritten Versuch fünf Stunden bei 50-70 °C gewählt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung veranschaulicht:

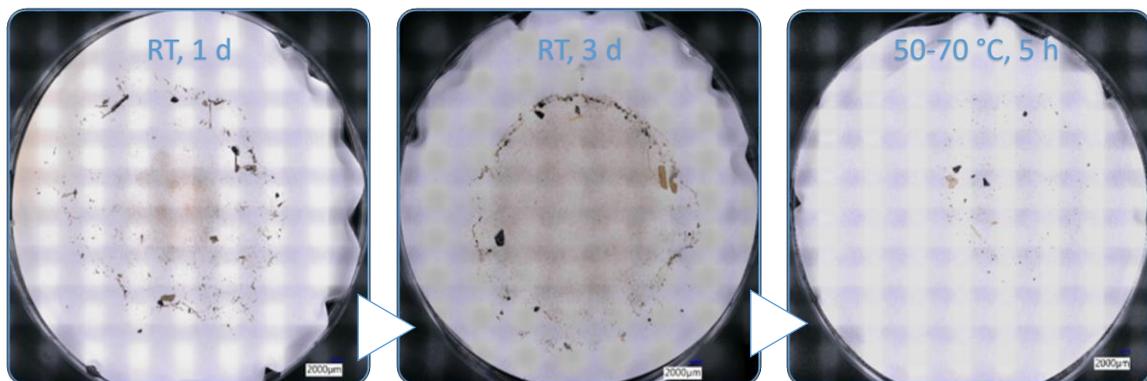


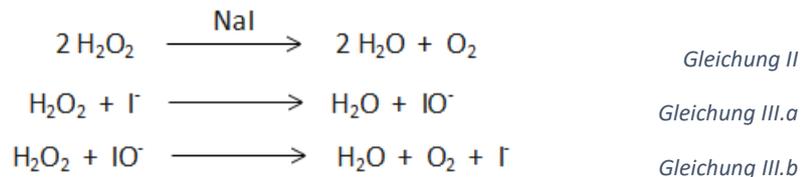
Abbildung 18: Flotat-Filter der Versuchsreihe zur Effektivität des Oxidationsmittels (von links nach rechts: RT für 20 h, RT für 3 d, 50-70 °C für 5 h).

Wie aus Abbildung 18 ersichtlich, ist für die Oxidation der organischen Bestandteile der Bodenproben die Zufuhr von Hitze erforderlich. Bei Raumtemperatur ist nach ca. einem Tag keine augenscheinlich erkennbare Abnahme der organischen Partikel festzustellen. Nach drei Tagen Einwirkungszeit verändert sich die Farbe der Partikel von dunkelbraun zu

hellbraun bis gelblich, doch erst durch Erhitzen der Probe kommt die Oxidationsreaktion in Gang und die Anzahl der organischen Bestandteile wird deutlich erkennbar reduziert.

c) Versuche zur Methodenverkürzung:

Um die Möglichkeit zu überprüfen, die Arbeitsschritte 4 bis 6 (vgl. Abbildung 13) zusammenzufassen, wurden zwei weitere Versuche durchgeführt. Zunächst sollte überprüft werden, inwiefern sich die erwartete katalytische Wirkung von Natriumiodid auf die Disproportionierungsreaktion von Wasserstoffperoxid auswirkt. Dazu wurde die Schwimmphase nach der Vakuumfiltration des Sedimentes in einen Erlenmeyerkolben überführt. Anschließend wurde vorsichtig Wasserstoffperoxid zugegeben, was eine stark exotherme Reaktion hervorrief, die in der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben ist:



Natriumiodid fungiert hier als Katalysator in der Disproportionierungsreaktion von Wasserstoffperoxid zu Wasser und elementarem Sauerstoff. Dies führt dazu, dass bei einer zu hohen Konzentration an Natriumiodid das zugeführte Wasserstoffperoxid durch die Katalyse stark verbraucht und nicht mehr für die gewünschte Oxidation der organischen Probenbestandteile zur Verfügung steht.

Um diesen negativen Effekt zu umgehen und die stark exotherme Reaktion von Natriumiodid und Wasserstoffperoxid zu verhindern bzw. abzuschwächen, wurde im nächsten Versuch auf einen Verdünnungsschritt zurückgegriffen. Bei der Verdünnung der Salzlösung, die mit einer Herabsenkung ihrer Dichte einhergeht, sollte überprüft werden, ob dies zum Verlust von Mikroplastikpartikeln durch erneute Sedimentation führt. Dazu wurden nach der Vakuumfiltration des Sediments ca. 25 ml VE-Wasser, d. h. mehr als das doppelte Volumen der verbleibenden Schwimmphase, in den Scheidetrichter zugegeben. Nach erneuter dreistündiger Sedimentation wurde erst das Sediment des Verdünnungsschrittes vakuumfiltriert und im Anschluss die Schwimmphase. Die drei Filter (Sediment, Sinkphase des Verdünnungsschrittes und Flotat) wurden unter dem Digitalmikroskop betrachtet und potentielle Mikroplastikpartikel in die Kategorien *Faser*, *PE-Kugel (Microbead)*, *Fragment*

und *Folie* eingeteilt. Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 21: Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der drei Filter des Verdünnungsversuches.

Filterprobe	Fasern	PE-Kugeln	Fragmente	Folien
<b>Sediment</b>	2	0	0	0
<b>Verdünnung</b>	3	4	4	0
<b>Flotat</b>	12	5	11	0

Aufgrund der Tatsache, dass auf dem Filter des Verdünnungsschrittes potentielle Mikroplastikpartikel und -fasern unter dem Digitalmikroskop beobachtet wurden, wird die vorher erwartete Dichtereduktion der Salzlösung und der damit verbundene Mikroplastikverlust als bestätigt angesehen. Dies führte zur Verwerfung der Idee, die Schritte 4 bis 6 des Methodenentwurfes zusammenfassen zu können, und es wurde zum ursprünglichen Methodenentwurf (siehe Abbildung 13) zurückgekehrt.

### 3.1.3 Detektionsmethoden

Als letzter Teil der Methodenentwicklung wurden verschiedene Geräte und Verfahren zur Detektion der zuvor aus einer Bodenprobe extrahierten Mikroplastikpartikel untersucht. Neben der am Institut zur Verfügung stehenden Kombination aus Digitalmikroskopie und ATR-FTIR-Spektroskopie wurde sich zusätzlich mit der Fluoreszenz- sowie der Raman-Mikroskopie beschäftigt.

#### 3.1.3.1 Digitalmikroskopie

Die Materialien und Utensilien, die für die Detektion mittels Digitalmikroskopie verwendet wurden, sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 22: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Detektion mittels Digitalmikroskopie.

Material	Herstellerangaben	Verwendungszweck
<b>Digitalmikroskop</b>	VHX-6000 von KEYENCE	Detektion von Größe, Form, Farbe und Partikelanzahl
<b>Probenfilter</b>		

Mit Hilfe der Digitalmikroskopie wurden die Ergebnisse der Extraktionsmethode während ihrer Entwicklungsphase, wie zuvor beschrieben, untersucht und bewertet. Neben der morphologischen Kategorisierung in *Faser*, *Fragment*, *Microbead* und *Folie*, konnten hier Parameter wie die Partikel- und Fasergröße, die Farbe und Form sowie deren Anzahl optisch bestimmt werden. Ein paar ausgewählte Beispielaufnahmen sind in Abbildung 19 dargestellt.

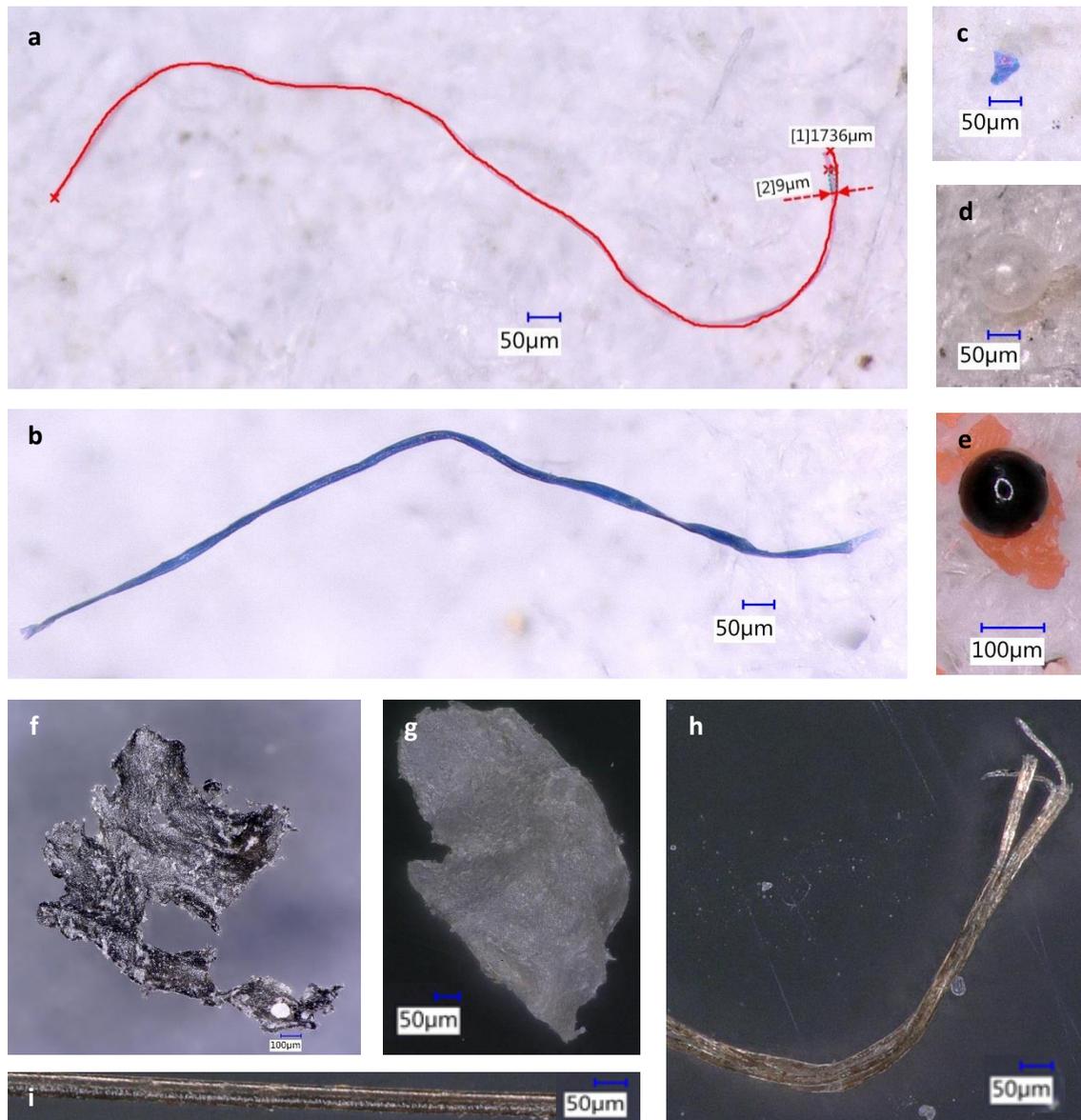


Abbildung 19: Beispielaufnahmen mit dem Digitalmikroskop. a-e als potentielle Funde von Mikroplastik in einer Bodenprobe (a und b: Fasern, c: Fragment, d und e: Microbeads); f-i als Referenzbilder (f: PE-Mulchfolie, g: Hautschuppe, h: Baumwollfaser, i: Haar).

### 3.1.3.2. ATR-FTIR-Spektroskopie

In Tabelle 23 sind die für die Detektion mittels ATR-FTIR-Spektroskopie verwendeten Materialien zusammengefasst.

Tabelle 23: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Detektion mittels ATR-FTIR-Spektroskopie.

Material	Herstellerangaben	Verwendungszweck
ATR-FTIR-Spektroskop	Vertex 70 von BRUKER	Detektion des Polymertyps
Pinzette		Partikel- und Faser-Picking
Probenfilter		

In Ergänzung zur Digitalmikroskopie wurde das ATR-FTIR-Spektrometer (mit Golden Gate-Diamant-ATR-Einheit, Auflösung:  $4\text{ cm}^{-1}$ , 16 Scans pro Probe) zur Bestimmung des Polymertyps von mit Hilfe des Mikroskops gefundenen potentiellen Mikroplastikpartikeln und -fasern eingesetzt. Mittels einer Pinzette können hier Partikel und Fasern auf dem Probenfilter ausgewählt und auf der ATR-Einheit des IR-Spektroskops platziert werden. Die Nachweisgrenze aus der Literatur von  $> 500\ \mu\text{m}$  (vgl. Tabelle 11)<sup>37</sup> konnte in den durchgeführten Versuchen bestätigt werden. Partikel, die kleiner waren, konnten nicht mehr mit der Pinzette gepickt, auf die ATR-Einheit übertragen und somit nicht als Polymer verifiziert werden.

Für die Identifizierung potentieller Polymerpartikel und -fasern wurden Spektren von verschiedenen Referenzpolymere aufgenommen, um diese mit den später aufgenommenen Spektren der Proben zu vergleichen. Die Spektren der Referenzpolymere sind in Anhang 6.2 einzusehen. Nach Aufnahme der Spektren wurde mit Hilfe der Software OPUS 7.8 eine Basislinienkorrektur vorgenommen (Straight Lines, Additional concave rubber-band correction with 6 iterations).

### 3.1.3.3. Fluoreszenzmikroskopie

Die für die Detektion mittels Fluoreszenzmikroskopie verwendeten Materialien und Chemikalien sind in der folgenden Tabelle einzusehen.

### 3 Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Bestimmung von Kunststoffen auf und in landwirtschaftlichen Nutzflächen

Tabelle 24: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Detektion mittels Fluoreszenzmikroskopie.

Material	Herstellerangaben	Verwendungszweck
<b>Fluoreszenzmikroskop</b>	OLYMPUS BH2-RFCA (mit Netzteil BH2-RFL-T3, Objektiv und Filterblock BP490 und BP545)	Detektion von Kunststoffen
<b>Pasteurpipette</b>		Verdünnungsreihe der Nilrot-Lösung, Benetzung der Probenfilter
<b>Messkolben 250 mL und 50 mL</b>		Verdünnungsreihe der Nilrot-Lösung
<b>Probenfilter</b>		
<b>Chemikalien:</b>		
<b>Nilrot</b>	reinst, Charge: 270293182 von CARL ROTH	Fluoreszenzmarker
<b>Methanol</b>	≥ 99 %, zur Synthese, Charge: 073196323 von CARL ROTH	Lösungsmittel
<b>Chloroform</b>	≥ 99 %, zur Synthese, Charge: 080293233 von CARL ROTH	Lösungsmittel

Laut der 2017 veröffentlichten Studie von Ernie-Cassola et al. ist es möglich, mit Hilfe des aus der Zellbiologie bekannten Fluoreszenzfarbstoffes Nilrot (siehe Abbildung 20) Mikroplastikpartikel in Umweltproben zu detektieren und zu quantifizieren<sup>51</sup>. In ihrer Studie verwendeten Ernie-Cassola et al. Sedimentproben eines Sandstrandes in England. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit sollte überprüft werden, ob sich ihre Methode auch auf Bodenproben und die darin potentiell enthaltenen Kunststoffspuren anwenden lässt.

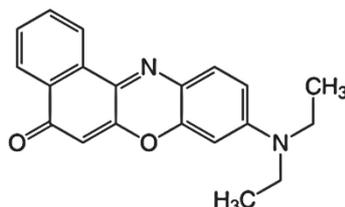


Abbildung 20: Strukturformel des Fluoreszenzfarbstoffes Nilrot.

Dafür wurde in Anlehnung an das von Ernie-Cassola et al. veröffentlichte Methodenprotokoll zunächst eine methanolische Lösung des Farbstoffes Nilrot mit einer Konzentration von 1 µg/ml hergestellt. Mit dieser Lösung wurden Partikel und Fasern der bereits zuvor für die IR-Spektroskopie verwendeten Referenzpolymere benetzt. Nach einer zehnminütigen Einwirkungszeit im Dunkeln wurden die Filter, die als Träger für Kunststoffpartikel und -fasern dienen, unter dem Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst:

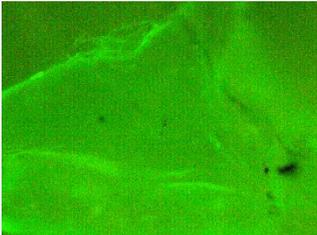
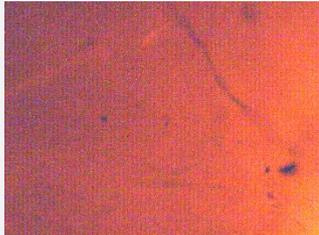
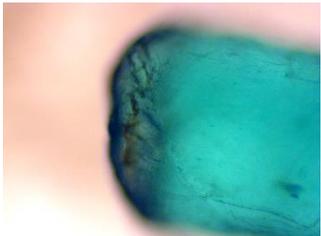
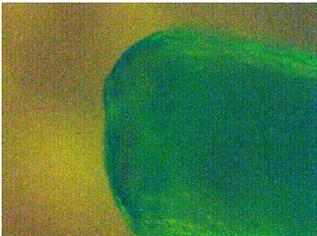
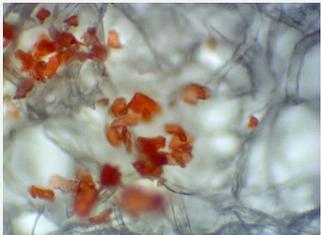
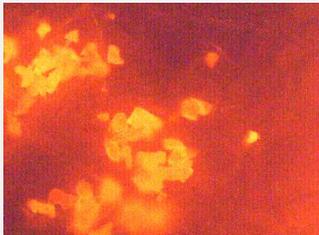
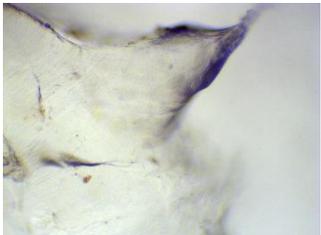
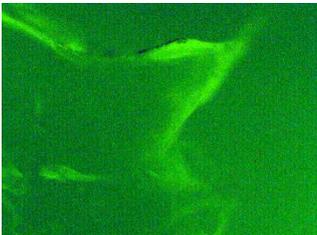
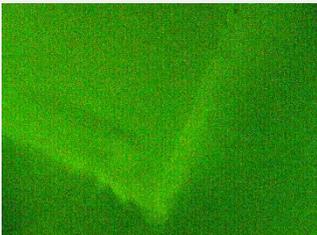
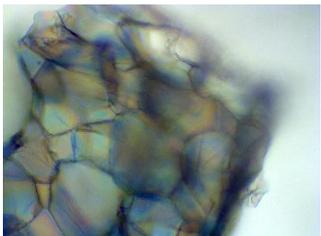
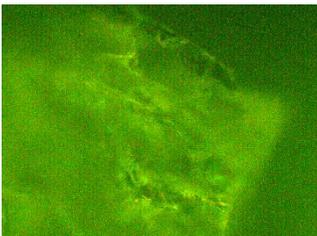
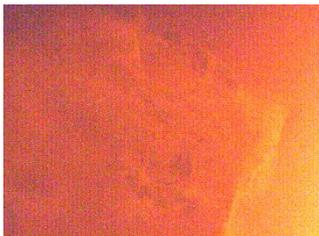
	Hellfeld	Fluoreszenz BP 490	Fluoreszenz BP 545
<b>LDPE</b>			
<b>Nylon</b>			
<b>PA 12</b>			
<b>PP</b>			
<b>PS</b>			
<b>Styropor</b>			

Abbildung 21: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop von verschiedenen Referenz-Polymeren auf Cellulose-Filtern, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.

Wie aus Abbildung 21 ersichtlich, konnte mit dem Filterblock BP 490 bei allen untersuchten Referenzpolymeren eine unterschiedlich stark ausgeprägte Fluoreszenz beobachtet werden, mit dem Filterblock BP 545 lediglich bei dem Referenzpolymer PA 12, das zuvor bereits für die Dotierungsversuche eingesetzt wurde. Diese Tendenzen stimmen mit den Erkenntnissen von Erni-Cassola et al. überein.

Zusätzlich zu den Referenzpolymeren wurde die Methode mit Partikeln aus Autoreifen, als Modellsubstanz für Reifenabrieb TWP (*Tire Wear Particles*), bzw. Partikeln aus Reifen- und Straßenabrieb TRWP (*Tire and Road Wear Particles*) sowie schwarzer PE-Mulchfolie getestet, deren Nachweis für diese Forschungsarbeit von Bedeutung wäre. Die Betrachtung mit dem Fluoreszenzmikroskop ergab weder für die Partikel aus Reifen- bzw. Reifen-/Straßenabrieb noch für jene aus PE-Mulchfolie eine erkennbare Fluoreszenz. Diese Ergebnisse können somit als falsch negativ bezeichnet werden und sind in Abbildung 22 zusammenfassend dargestellt.

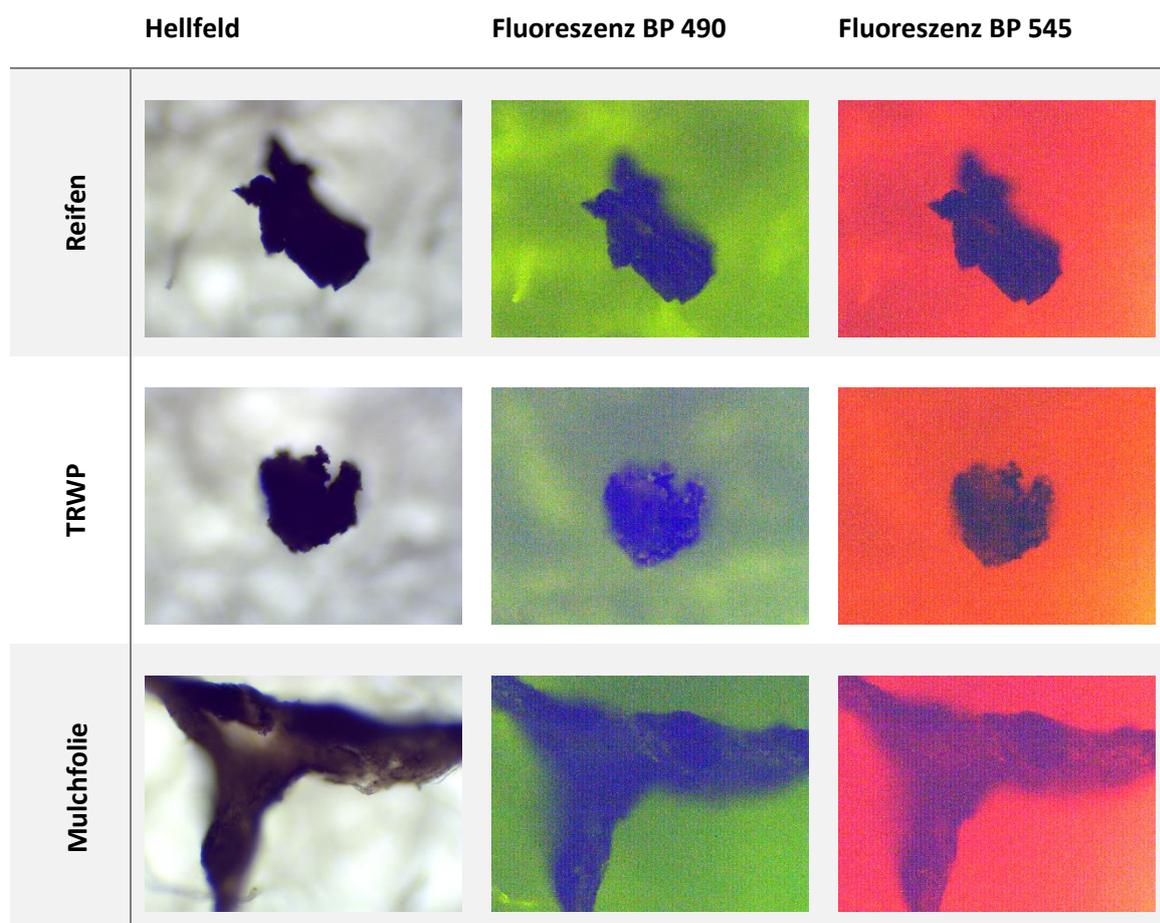


Abbildung 22: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop von Reifen- und Straßenabrieb sowie Mulchfolie-Partikel auf Cellulose-Filtern, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.

Um sicherzustellen, dass die Methode keine falsch positiven Ergebnisse durch fluoreszierende organische Partikel liefert, die zuvor nicht vollständig mit Hilfe des Oxidationsmittels zersetzt wurden, wurden auch diese mit dem Farbstoff behandelt und unter dem Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Wie in Abbildung 23 zu sehen, fluoreszierte keiner der untersuchten pflanzlichen Probenbestandteile, was sich mit den Ergebnissen von Erni-Cassola et al. deckt.

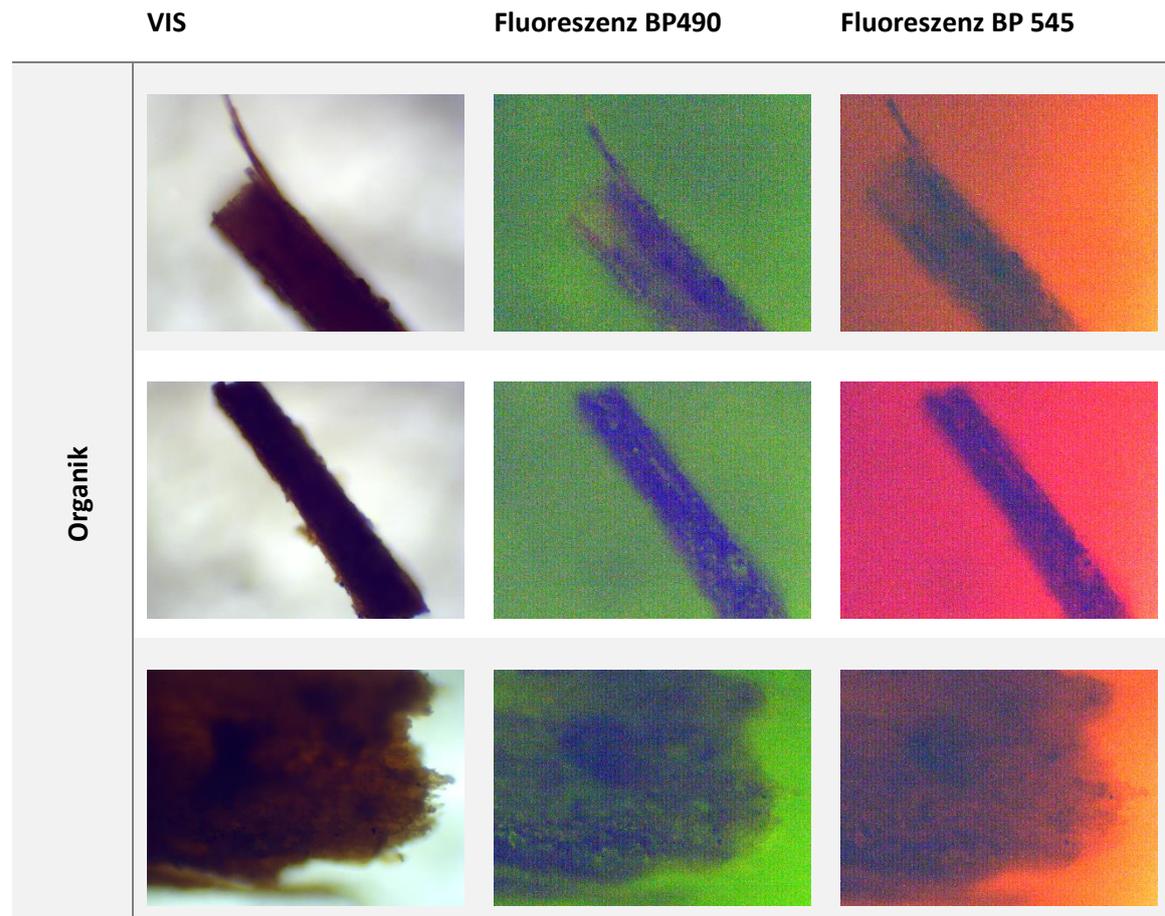


Abbildung 23: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop von verschiedenen organischen Probenbestandteilen auf Cellulose-Filtern, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.

Aufgrund der Lösungsmittelabhängigkeit der Emissionsintensität von Nilrot, die bei polaren Lösungsmitteln tendenziell abnimmt, wurde dieselbe Versuchsreihe in Chloroform erneut getestet. Dies führte jedoch zu vergleichbaren Ergebnissen, was die Intensität der Fluoreszenz der einzelnen Partikel aus Kunststoff oder pflanzlichen Probenbestandteilen betrifft. Hinzu kommt die vergleichsweise geringere Stabilität einzelner Polymersorten ge-

genüber Chloroform als Lösungsmittel: Die Partikel aus Polystyrol bzw. expandiertem Polystyrol lösten sich in Chloroform, während sie in Methanol stabil waren. Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe in Chloroform sind in Anhang 6.4 einzusehen.

Im Anschluss an die beiden Versuchsreihen in Methanol und Chloroform wurde ein Probenfilter mit Realprobe (Feld A.01) mit der methanolischen Nilrot-Lösung behandelt und unter dem Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Eine Aufnahme eines Ausschnittes des Filters ist beispielhaft in Abbildung 24 dargestellt.

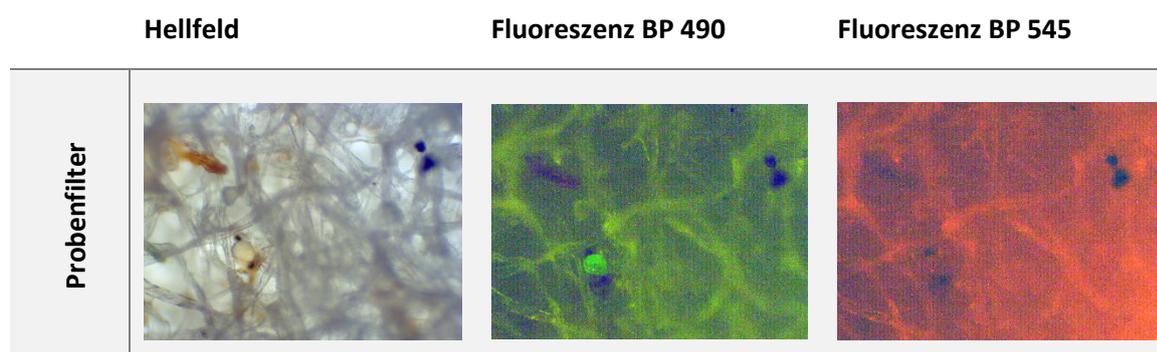


Abbildung 24: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop eines Ausschnittes von einem Cellulose-Filter mit Probe A.01, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.

Die obigen Aufnahmen zeigen einen hellen, kugelförmigen Partikel, der in grün unter dem Fluoreszenzmikroskop mit dem Filterblock BP 490 fluoresziert, mit dem Filterblock 545 dagegen keine Fluoreszenz zeigt. Die anderen dunkleren Partikel, die in dem Ausschnitt zu sehen sind, wurden nicht durch den Fluoreszenzfarbstoff Nilrot markiert.

#### 3.1.3.4. Raman-Mikroskopie

Als eine weitere Detektionsmethode wurde die Raman-Mikroskopie zur Analyse von Bodenproben auf Mikroplastik untersucht. Die Messungen wurden extern zum einen von Björn Fischer (FISCHER GmbH), Partner im Projekt iMulch, und zum anderen von Lukas Pschylenk (Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Detektionstechnologien, IDT) durchgeführt. Die für die Detektion mittels Raman-Mikroskopie verwendeten Materialien sind in der folgenden Tabelle einzusehen.

Tabelle 25: Materialien und Utensilien mit entsprechendem Verwendungszweck für die Detektion mittels Raman-Mikroskopie.

Material	Herstellerangaben	Verwendungszweck
<b>FISCHER GmbH:</b>		
Raman-Mikroskop	alpha300 R von WITEC	Detektion des Polymertyps
<b>Probenfilter</b>		
<b>IDT:</b>		
Raman-Mikroskop	SENTERRA II von BRUKER	Detektion des Polymertyps
<b>Probenfilter</b>		
<b>Referenzpolymere</b>		

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Messungen durch Björn Fischer zusammengefasst: Es wurde eine Bodenprobe von Feld A.01 untersucht, indem zunächst eine Segmentierung der Filteroberfläche in 25 Sektoren a 15x15 mm durchgeführt wurde (vgl. Abbildung 25). Anschließend wurde Segment 4 zufällig ausgewählt und eine Partikelgrößenverteilung mittels digitaler Bildbearbeitung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle und Abbildung dargestellt:

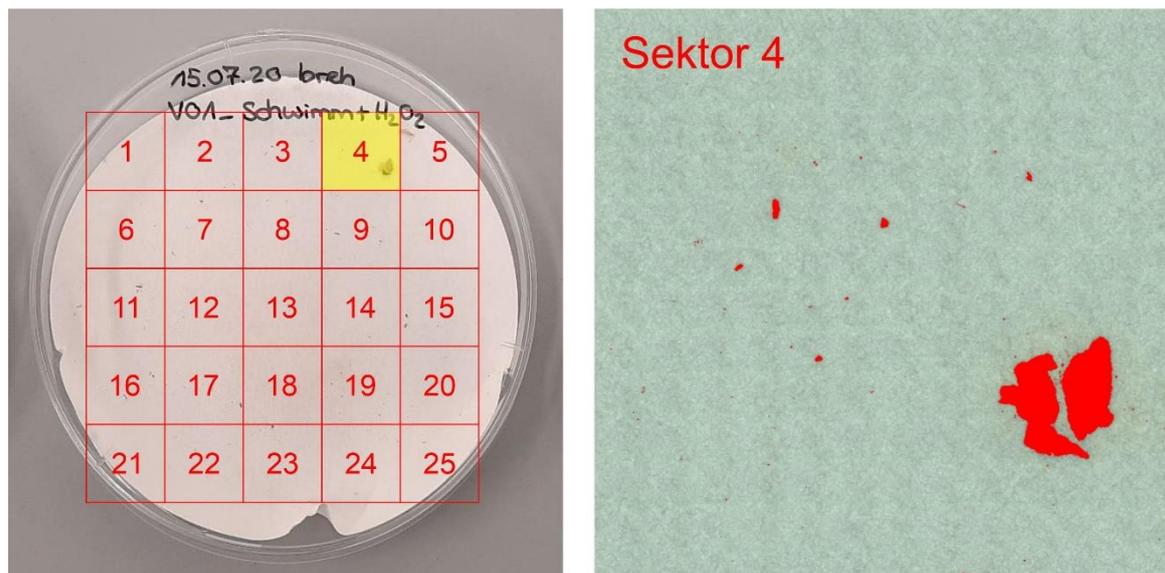


Abbildung 25: Segmentierung der Filteroberfläche in 25 Segmente (15x15 mm) und Aufnahme des für die Partikelgrößenbestimmung ausgewählten Segmentes 4.

Tabelle 26: Partikelgrößenverteilung von Segment 4 mittels Raman-Mikroskop und digitaler Bildbearbeitung.

<b>Durchmesser</b>	<b>15-25</b>	<b>25-50</b>	<b>50-75</b>	<b>75-100</b>	<b>100-150</b>	<b>150-200</b>
<b>in <math>\mu\text{m}</math></b>						
<b>Anzahl</b>	48	30	2	0	1	2
<b>Durchmesser</b>	<b>200-400</b>	<b>400-600</b>	<b>600-1000</b>	<b>1000-1500</b>	<b>1500-2000</b>	<b>Summe</b>
<b>in <math>\mu\text{m}</math></b>						
<b>Anzahl</b>	2	0	0	1	1	87

Im Anschluss daran wurden die hier beobachteten Partikel mittels Raman-Mikroskopie auf ihre Identität hin untersucht. Messungen ergaben, dass es sich bei 45 der insgesamt 87 gefundenen Partikeln um kohlenstoffhaltige Partikel handelt (vgl. Abbildung 26).

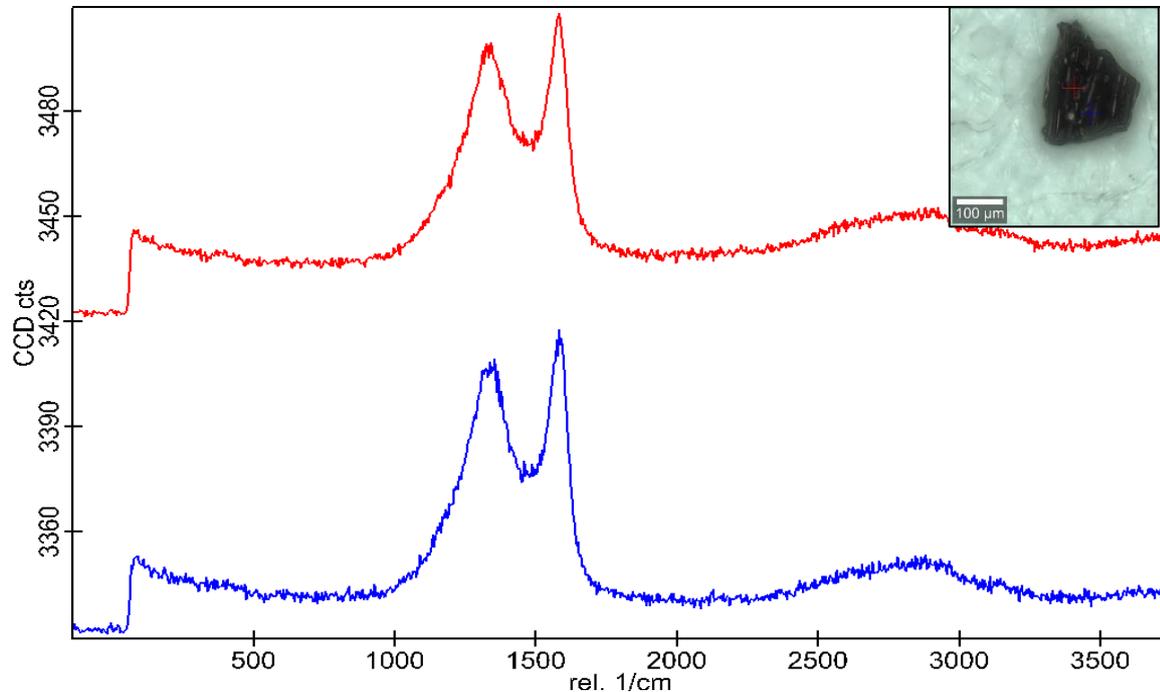


Abbildung 26: Raman-Spektrum und mikroskopische Aufnahme eines Kohlepartikels (rotes und blaues Spektrum an zwei verschiedenen Stellen auf dem Partikel gemessen).

Weiterhin konnten 34 Lignin-haltige Partikel als Pflanzenreste identifiziert werden (siehe Abbildung 27), während zwei Partikel unbekanntes mineralischen Ursprungs sind (Abbildung 28).

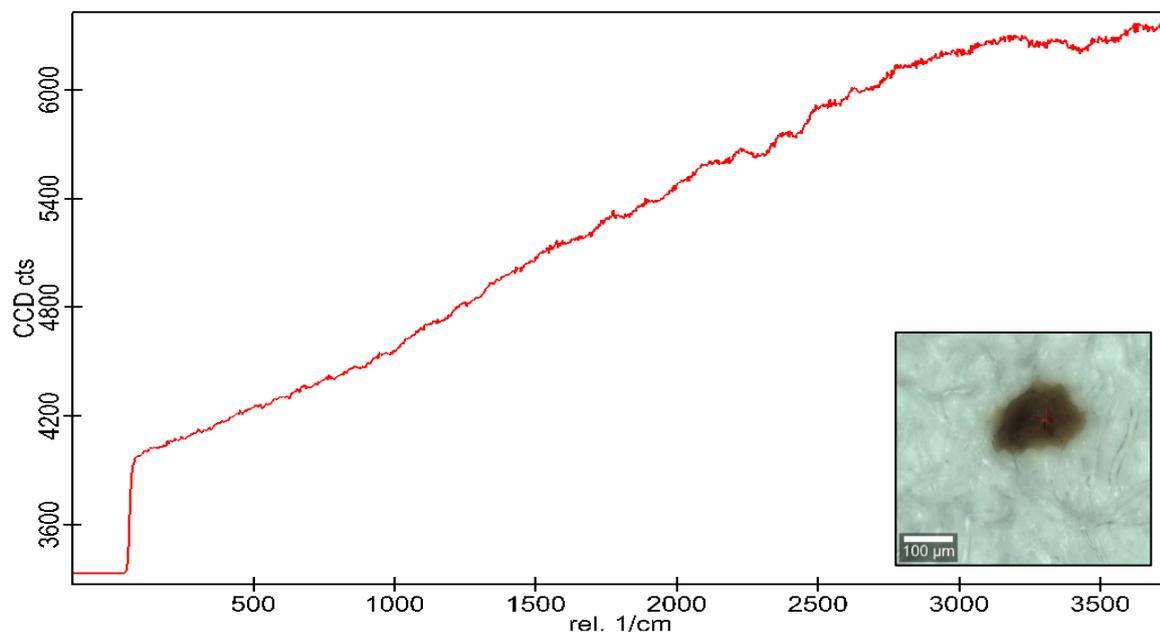


Abbildung 27: Raman-Spektrum und mikroskopische Aufnahme eines Lignin-haltigen Partikels.

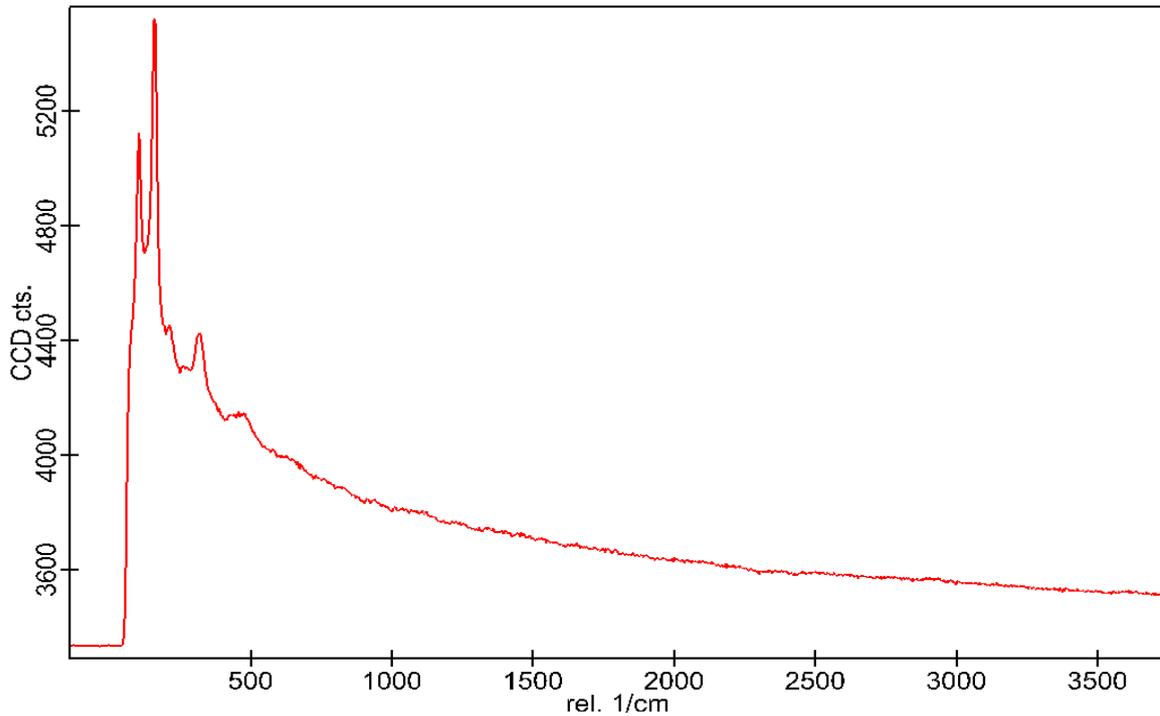


Abbildung 28: Raman-Spektrum eines mineralischen Partikels unbekanntes Ursprungs.

Neben vier Cellulose-Partikeln (vgl. Abbildung 29), die vermutlich vom Filtermaterial stammen, wurden zudem zwei Partikel aus Graphen identifiziert (siehe Abbildung 30). Dementsprechend konnte keiner der in Segment 4 gefundenen 87 Partikel einem Kunststofftyp zugeordnet werden.

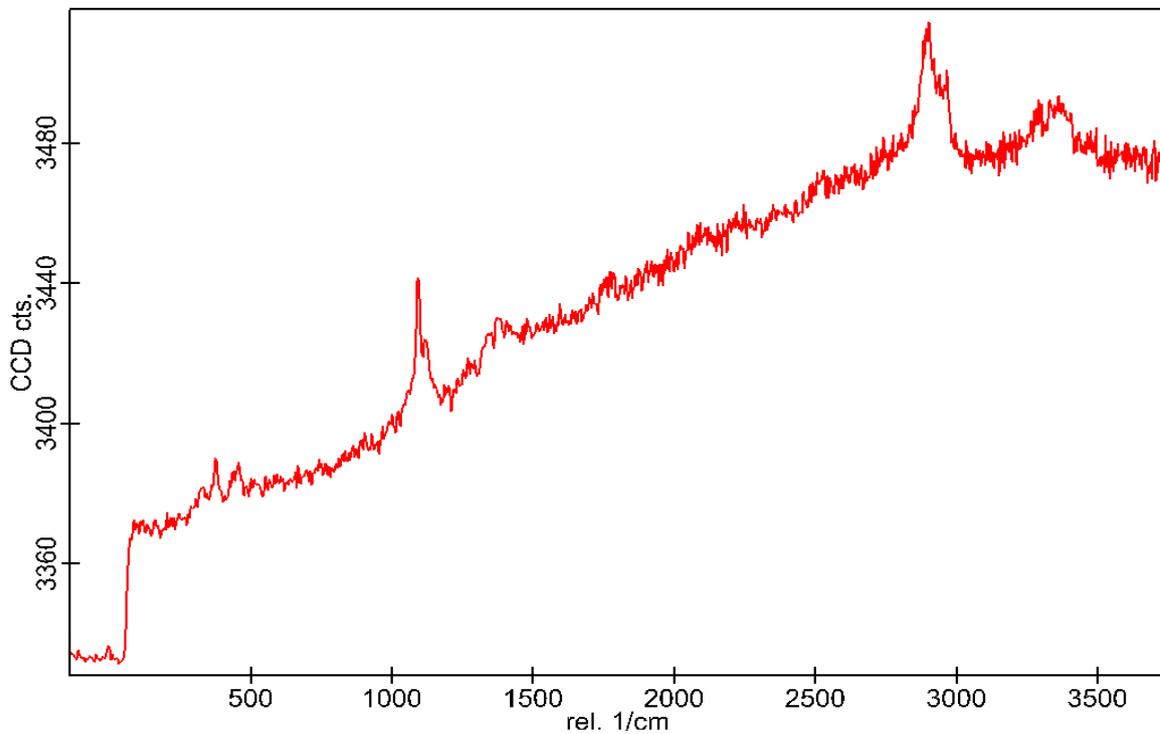


Abbildung 29: Raman-Spektrum eines Cellulose-Partikels.

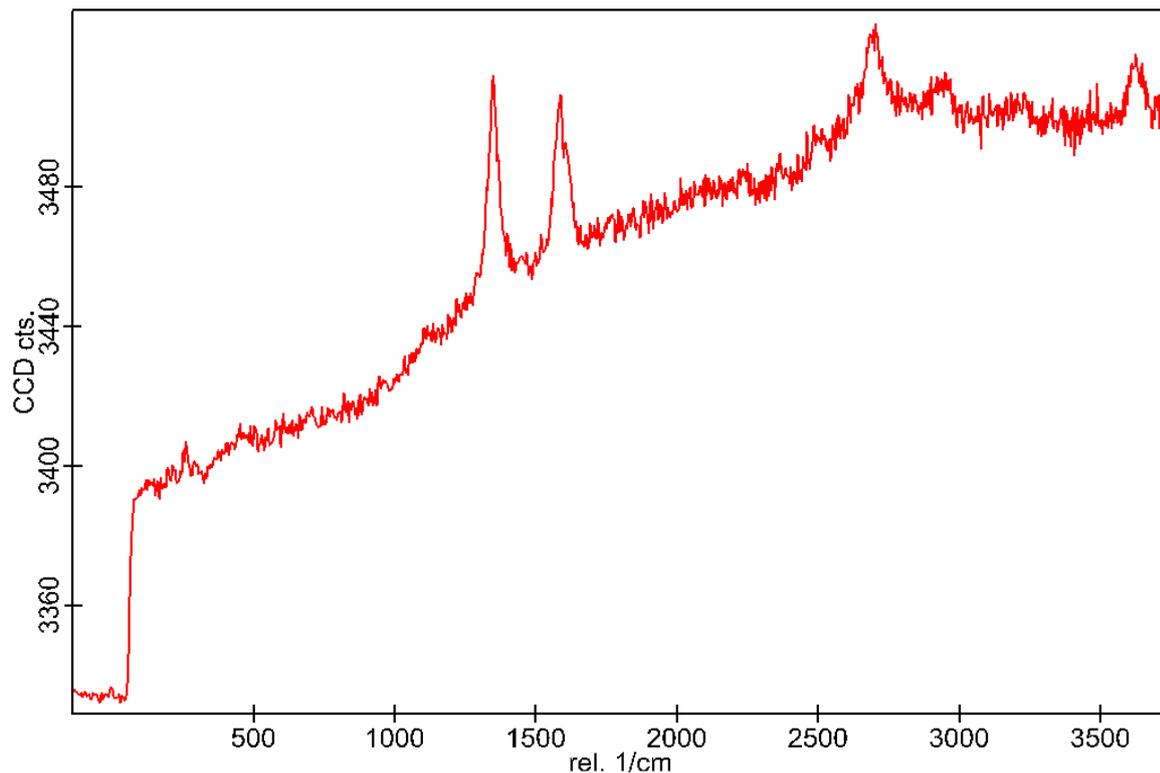


Abbildung 30: Raman-Spektrum eines Partikels aus Graphen.

In Kooperation mit dem Institut für Detektionstechnologien (IDT) und der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg wurden von Lukas Pschyklenk Raman-Messungen an den bereits zuvor eingesetzten und mit dem ATR-FTIR-Spektrometer analysierten Referenzpolymeren als Ergänzung zu den Probenmessungen von Björn Fischer durchgeführt. Die Raman-Spektren sind in Anhang 6.3 einzusehen. Die Messungen wurden mit einem 532 nm-Laser und einer 50-fachen Vergrößerung aufgenommen. Die Integrationszeit betrug dabei zehn Sekunden bei fünf Koadditionen.

#### 3.1.3.5. Vergleich der untersuchten Detektionsmethoden

Die im Rahmen dieser Forschungsarbeit untersuchten Detektionsmethoden werden nun im Folgenden bezüglich ihrer Vor- und Nachteile, ihrer Potentiale und Grenzen gegenübergestellt. Tabelle 27 stellt diese zusammenfassend dar.

Tabelle 27: Gegenüberstellung der Potentiale und Grenzen der verschiedenen getesteten Detektionsmethoden.

Detektionsmethode	Potentiale	Grenzen
Digitalmikroskopie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Optische Einteilung in Kunststoff vs. Nicht-Kunststoff</li> <li>• Morphologische Kategorisierung in Faser, Fragment, PE-Kugel („Microbead“), Folie</li> <li>• Größe, Farbe, Anzahl bestimmbar</li> <li>• NWG: 15-20 µm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vergleichsweise fehleranfällig (subjektive Einschätzung)</li> <li>• Messzeit: min - h</li> <li>• Keine Bestimmung der Masse, des Polymertyps</li> </ul>
ATR-FTIR-Spektroskopie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polymertyp von Partikeln &gt; 500 µm durch „Picking“ bestimmbar</li> <li>• Messzeit: min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NWG: 500 µm</li> <li>• Keine Bestimmung der Masse, Größe, Farbe</li> <li>• Messung isolierter Partikel</li> </ul>
Raman-Mikroskopie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Morphologische Kategorisierung in Faser, Fragment, PE-Kugel („Microbead“), Folie</li> <li>• Größe, Farbe, Anzahl bestimmbar</li> <li>• Polymertyp (durch Abscannen auch von kleineren Partikeln)</li> <li>• NWG: 15 µm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Messzeit: h - d</li> <li>• Keine zerstörungsfreie Methode</li> <li>• Keine Bestimmung der Masse</li> </ul>
Fluoreszenzmikroskopie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vergleichsweise spezifische Unterscheidung zwischen Kunststoff und Organik</li> <li>• Morphologische Kategorisierung in Faser, Fragment, PE-Kugel („Microbead“), Folie</li> <li>• Größe, Farbe, Anzahl bestimmbar</li> <li>• NWG: 15-20 µm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Für die vorliegende Partikelzahl bzw. Filtergröße vglw. impraktikabel, da nicht automatisiert</li> <li>• Kein Anfärben von Partikeln aus PE-Mulchfolie und Reifenabrieb</li> <li>• Keine Bestimmung des Polymertyps</li> <li>• Messzeit: min - h</li> </ul>

Die untere Nachweisgrenze ergibt sich hier aus der Porengröße der Cellulose-Filter, die bei der Extraktion verwendet wurden. Bei der ATR-FTIR-Spektroskopie konnte die untere Nachweisgrenze von 500 µm, die Braun et al. in ihrer Studie 2018 veröffentlichten <sup>37</sup>, bestätigt werden. Dies ist ein stark limitierender Faktor für diese Detektionsmethode, wenn man die Partikelgrößenverteilung, die beispielhaft für Feld A mittels digitaler Bildbearbeitung bestimmt wurde, berücksichtigt. Aus Tabelle 26 geht hervor, dass 85 der 87

Partikel, sprich 98 % der untersuchten Partikel kleiner als 500 µm sind und dementsprechend nicht mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie auf ihren Polymertyp hin untersucht werden können. Hinzu kommt, dass nur isolierte Partikel und nicht, wie bei den anderen untersuchten Methoden, ganze Filter oder Filterausschnitte analysiert werden können. Ein großer Vorteil ist dagegen die vergleichsweise kurze Messzeit der ATR-FTIR-Spektroskopie. In Kombination mit der Digitalmikroskopie können neben dem Polymertyp auch Parameter wie die Farbe, Form, Größe und Anzahl der Partikel bestimmt werden. Lediglich die Masse der Partikel kann mit dieser Methodenkombination nicht bestimmt werden.

Mit Hilfe der Raman-Mikroskopie sind die gleichen Parameter bestimmbar bzw. nicht bestimmbar wie mit der Kombination aus Digitalmikroskopie und ATR-FTIR-Spektroskopie. Der Vorteil ist in diesem Fall, dass die Bestimmung dieser Parameter in einem Schritt ohne das „Picking“ der Partikel möglich ist und somit der Polymertyp auch von Partikeln kleiner als 500 µm identifizierbar ist. Die untere Nachweisgrenze kann dementsprechend auf 15 µm herabgesetzt werden. Ein großer Nachteil der Raman-Mikroskopie ist allerdings die relativ lange Messzeit und die Tatsache, dass diese Methode durch den Laser nicht zerstörungsfrei ist und die Partikel nach der Messung demzufolge meist nicht mehr für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Was die Fluoreszenzmikroskopie betrifft, so sind auch hier die Farbe, Form, Größe und Anzahl der Partikel bestimmbar, während die Masse, wie schon bei den zuvor genannten Methoden, nicht ermittelt werden kann. Doch im Gegensatz zur ATR-FTIR-Spektroskopie und auch Raman-Mikroskopie ist es mit der Fluoreszenzmikroskopie bislang nicht möglich, den Polymertyp zu bestimmen. Stattdessen liefert diese Detektionsmethode eine vergleichsweise spezifische Unterscheidung zwischen organischen Probenbestandteilen und Kunststoffen. Bei dem am Institut zur Verfügung stehenden Gerät handelt es sich um ein älteres Modell, das noch keine Funktion des automatisierten Abscannens der Filter oder Filterausschnitte bereitstellt, was die Anwendung vergleichsweise impraktikabel gestaltet und zu einer längeren Messzeit führt. Hinzu kommt, dass die Fluoreszenzmarkierung mit Nilrot bislang noch nicht für Partikel aus schwarzer PE-Mulchfolie oder Reifen- und Straßenabrieb erfolgreich war.

## 3.1.4 Zusammenfassung der finalen Methode

Die gesamte Methode, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit entwickelt wurde, mit den einzelnen Schritten der Probenahme, Probenvorbereitung, Extraktion und Detektion ist in dem folgenden Fließschema zusammenfassend dargestellt.

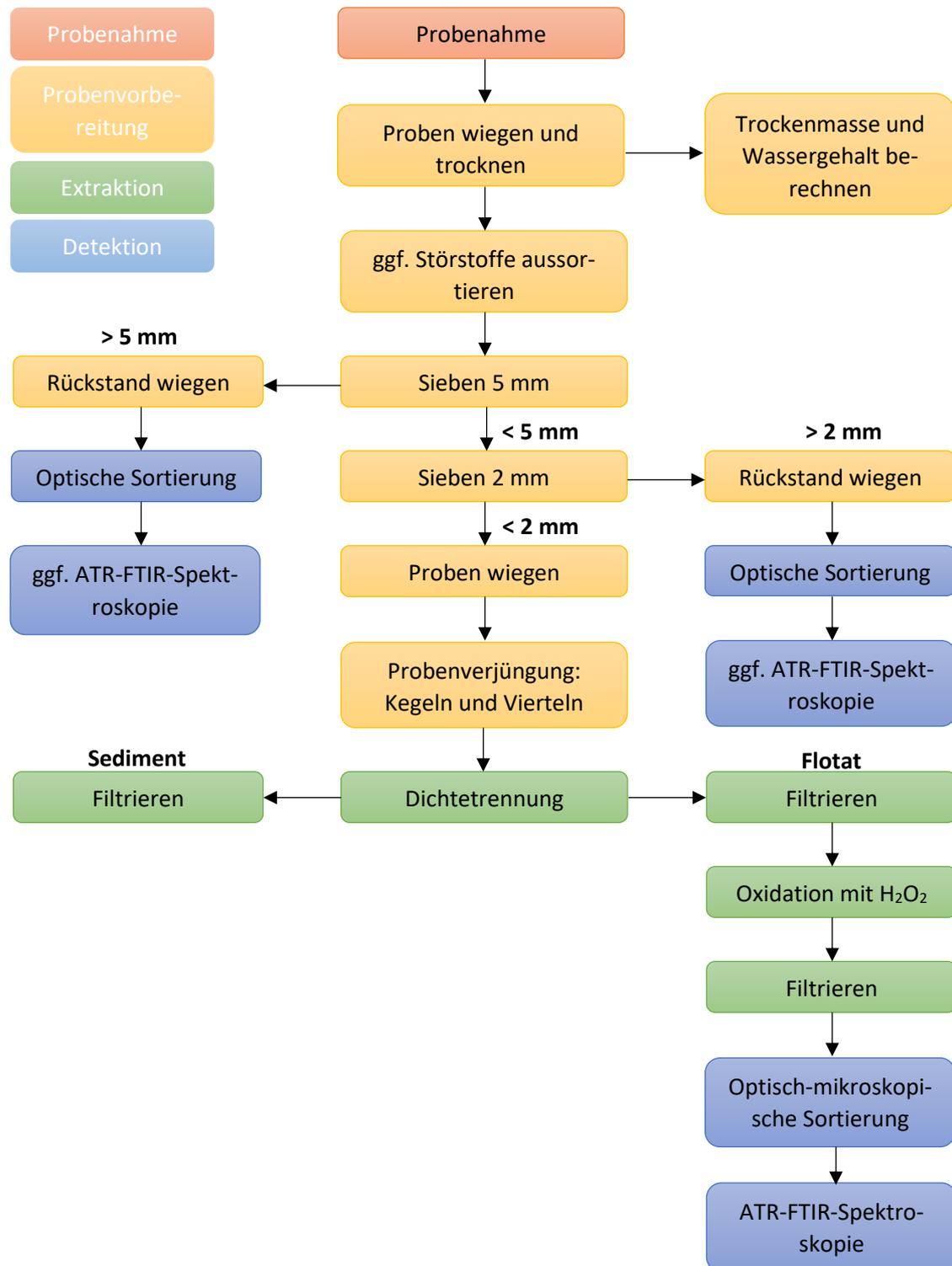


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Workflows der finalen Methode zur Bestimmung von Makro- und Mikroplastik in Bodenproben landwirtschaftlicher Nutzflächen.

Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Argumentation und der am Institut zur Verfügung stehenden Messgeräte (Digitalmikroskop, ATR-FTIR-Spektrometer und Fluoreszenzmikroskop) wird für die Untersuchung der fünf beprobten landwirtschaftlichen Nutzflächen die Methodenkombination aus Digitalmikroskopie und ATR-FTIR-Spektroskopie zur Detektion eingesetzt.

### 3.1.5 Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminationen

Aufgrund der ubiquitären Präsenz von Mikroplastik in unserer Umgebung ist es bei der qualitativen sowie quantitativen Analyse von Proben auf Kunststoffemissionen von essentieller Bedeutung, die Kontamination von außen so gering wie möglich zu halten bzw. diese zu kontrollieren. Nur so ist es möglich, valide Ergebnisse insbesondere in Bezug auf die Quantität von Mikroplastikemissionen zu erzielen. Zu den Kriterien, die hierbei zu beachten sind, zählen präventive Maßnahmen, die zur Vermeidung bzw. Verringerung von Kontaminationen getroffen werden können, aber auch *Kontrollproben* zur Überprüfung der getroffenen Maßnahmen. Die präventiven Maßnahmen können des Weiteren nach potentiellen Kontaminationsquellen eingeteilt werden: die Kontamination durch die *Ausführenden*, die *Arbeitsumgebung*, die verwendeten *Chemikalien*, *Lösungen* und *Materialien*. Die im Rahmen dieser Forschungsarbeit durchgeführten Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminationen mit Mikroplastik sind im Folgenden beschrieben:

- Kontamination durch die *Ausführenden*: Es wurde darauf geachtet, dass die ausführenden Personen ausschließlich Laborkittel und Kleidung aus reiner Baumwolle oder Leinen tragen. Zudem wurden entweder Nitrilhandschuhe verwendet oder die Hände vor Beginn der Arbeiten gründlich gewaschen.
- Kontamination durch die *Arbeitsumgebung*: Alle Proben wurden mit Urgläsern oder Aluminiumfolie abgedeckt, sobald sie nicht bearbeitet bzw. in Gebrauch waren, um den Eintrag von Kunststoffpartikeln und -fasern durch atmosphärische Deposition zu verhindern.
- Kontamination durch *Chemikalien*, *Lösungen* und *Materialien*: Wenn möglich wurde auf die Verwendung von Materialien aus Kunststoff verzichtet und diese durch Glas oder Metallutensilien ersetzt; falls dies nicht ohne weiteres möglich

war, wurde eine Kontrollprobe untersucht, bei der das Utensil mit VE-Wasser gespült wurde und dieses filtriert und unter dem Digitalmikroskop auf potentielle Mikroplastikemissionen untersucht wurde. Alle Glas- und Metallutensilien wurden vor Verwendung mit VE-Wasser gespült.

- Untersuchung von *Kontaminationskontrollproben*: Zur Überprüfung der oben aufgeführten präventiven Maßnahmen wurden verschiedene sogenannte Nullproben (auch Blindproben genannt) oder Negativkontrollen mit der entwickelten Extraktionsmethode durchgeführt: mit VE-Wasser, mit Natriumiodid-Lösung (Reagenzien-Blindwert) und mit der umgebenden Raumluft. Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der jeweiligen Filter sind in Tabelle 28 und Abbildung 32 zusammengefasst. Als Vergleichsproben wurden Haare und Hautschuppen unter dem Digitalmikroskop betrachtet (siehe Abbildung 19). Zusätzlich wurden die Filter mit dem Fluoreszenzfarbstoff Nilrot angefärbt und dem Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Hier konnte eine fluoreszierende Aktivität bei den vornehmlich auf dem Filter der Umgebungsluft zu findenden gelben, geraden Fasern festgestellt werden, bei den restlichen Funden nicht. Bei der späteren Untersuchung der fünf Feldproben wurden die Ergebnisse der Blindwert-Reihe berücksichtigt und die Probenergebnisse durch Subtraktion normalisiert.
- Positivkontrollen: Dotierungsversuche mit Referenzpolymeren

Tabelle 28: Ergebnisse der Versuchsreihe der Negativkontrollproben.

Filterprobe	Fasern	PE-Kugeln	Fragmente	Folien	Sonstige
<b>VE-Wasser</b>	1x blau	0	0	0	0
	3x blau-schwarz				
<b>Nal-Lösung</b>	5x schwarz	0	0	0	0
	2x blau				
	1x gelb/gerade				
<b>Raumluft</b>	2x blau	0	0	0	2x
	3x blau-schwarz				Hautschuppe
	17x schwarz/gerade				
	12x gelb/gerade				

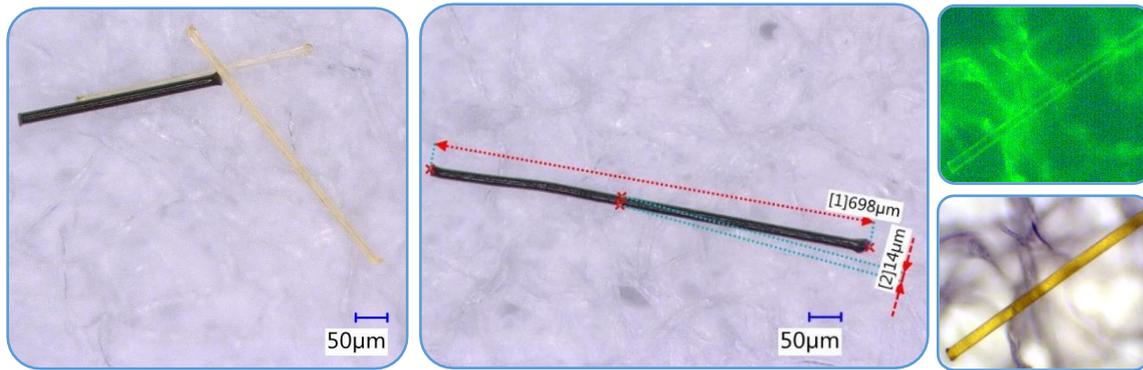


Abbildung 32: Beispielhafte Aufnahme mit dem Digitalmikroskop von einer schwarzen, geraden und zwei gelben, geraden Fasern (links und Mitte) und einer gelben Faser unter dem Fluoreszenzmikroskop nach Anfärben mit Nilrot (rechts) auf dem Filter der Raumluft-Kontaminationskontrollprobe.

## 3.2 Untersuchung von fünf ausgesuchten Feldflächen

### 3.2.1 Beschreibung der Feldflächen und der Feldhistorie

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden fünf verschiedene Feldflächen beprobt, um diese mit der zuvor entwickelten und in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Analyse­methode auf potentielle Mikroplastikemissionen zu untersuchen. Es standen zwei konventionell bewirtschaftete Flächen (Feld A und Feld B) und drei ökologisch bewirtschaftete Felder (Felder C, D und E) zur Verfügung. Die beiden konventionellen Testfelder werden seit dem Jahr 2008 im Wechsel für den Anbau von Erdbeeren in regelmäßiger Rotation mit Grün­düngung und Ackerbau verwendet. Feld A befand sich zum Zeitpunkt der Probenahme in der Phase der Gründüngung, während auf Feld B Erdbeeren angebaut wurden. Auf beiden Feldern wurden in der Vergangenheit und werden aktuell PE-Mulchfolien eingesetzt. Die dritte Testfläche, Feld C, dient derzeit als Trennstreifen zwischen einem Hanf- und einem Haferfeld und trägt aktuell keine Frucht. Feld C wurde zuvor, wie auch die Felder D und E, ökologisch bewirtschaftet. Die Felder D und E dienen dem ökologischen Apfelanbau, wobei ersteres an einem Wirtschaftsweg gelegen ist und letzteres sich in unmittelbarer Nähe einer Hauptstraße befindet. Weitere Details zu den einzelnen Testfeldern, wie Informati­onen zur Bodenart, dem Bodentyp und der Feldhistorie sind in Tabelle 29 zusammenge­fasst.

Tabelle 29: Feldparameter zu den einzelnen Testfeldern A bis E.

Testfeld	Funktion	Bodenart	Bodentyp	Feldhistorie	Aktuelle Frucht	Umfeld
<b>Feld A</b>	Grünfläche	schluffiger Lehm (uL)	Parabraunerde	Konventionelle Grünfläche ca. 1965 bis 1975 Apfelanbau, ca. 1975 bis 1995 intensiver Freilandgemüseanbau, ca. 1995 bis 2008 Apfelanbau, ab 2008 Erdbeeren im Wechsel mit Gründüngung und Ackerbau.	Gras	Erdbeerfelder
<b>Feld B</b>	Anbaufläche	schluffiger Lehm (uL)	Parabraunerde	Konventioneller Erdbeeranbau mit Mulchfolie, ca. 1965 bis 1975 Apfelanbau, ca. 1975 bis 1995 intensiver Freilandgemüseanbau, ca. 1995 bis 2008 Apfelanbau, ab 2008 Erdbeeren im Wechsel mit Gründüngung und Ackerbau.	Erdbeeren	Grünflächen, Erdbeerfelder
<b>Feld C</b>	Trennstreifen	lehmiger Sand (IS)	Parabraunerde	Ökologische Anbaufläche ca. 1965 bis 1995 Apfelanbau, ab 1995 ackerbauliche Nutzung.	keine	Hafer- und Hanffeld
<b>Feld D</b>	Anbaufläche	Lehm	Braunerde	Apfelanbau in der letzten Generation	Äpfel	Nähe Naturhof, Wirtschaftsweg
<b>Feld E</b>	Anbaufläche	Lehm	Braunerde	Apfelanbau in der letzten Generation	Äpfel	Nähe Hauptstraße (B56). Zwischen Schotterplatz, Pflaster und Grünflächen.

Was potentielle Quellen und Eintragspfade von Mikroplastik betrifft (vgl. Tabelle 30), sind zunächst die PE-Folien zu nennen, die auf den Feldern A und B zum Einsatz kommen und während der Probenahme auch als Folienreste deutlich erkennbar waren (siehe Abbildung 33). Auf den anderen drei Testflächen wurden diese jedoch nicht eingesetzt. Zudem wurden in den letzten Jahren auf keinem der insgesamt fünf Felder Grünkomposte oder

3 Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Bestimmung von Kunststoffen auf und in landwirtschaftlichen Nutzflächen

Klärschlamm zur Düngung aufgebracht. Zur Aufbringung von Gärresten liegen keine Informationen vor. Auf den Apfelfeldern D und E werden Gummibänder und Netze aus Kunststoff verwendet – Bruchstücke der Netze waren deutlich als solche zu erkennen (siehe Abbildung 33). Des Weiteren kommen hier auch rotierende Kunststoffbürsten zur Unkrautentfernung zum Einsatz. Aufgrund der direkten Nähe von Feld E zur Hauptstraße, könnte es zusätzlich zu erhöhten Mikroplastikemissionen durch Reifen- und Straßenabrieb gekommen sein.

Tabelle 30: Feldparameter über potentielle Mikroplastik-Quellen für die einzelnen Testfelder A bis E.

Testfeld	Mulchfolien	Klärschlamm*	Kompost	Gärreste	Sonstige Erntekunststoffe	Anmerkungen
<b>Feld A</b>	ja, ausschließlich PE-Folien	Grünkomposte und Klärschlamm wurden in den vergangenen 30 Jahren nicht eingesetzt.				außer Betrieb, tlw. Folienreste aus Vorjahren und verwehte Folienreste auf dem Feld
<b>Feld B</b>	ja, ausschließlich PE-Folien					in Betrieb, tlw. Folienreste aus Vorjahren
<b>Feld C</b>	nein					gefräster Streifen zwischen Hafer- und Hanffeld; in den Vorjahren kein Einsatz von Mulchfolien
<b>Feld D</b>	nein	nein	nein	n. b.	Netze, Gummibänder	Rotierende Kunststoffbürsten zur Unkrautentfernung
<b>Feld E</b>	nein	nein	nein	n. b.	Netze, Gummibänder	Rotierende Kunststoffbürsten zur Unkrautentfernung

## 3.2.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse, die durch Anwendung der zuvor entwickelten und beschriebenen Methode (3.1.4) erzielt wurden, beschrieben.

Auf zwei der fünf beprobten Felder (Feld A und D) wurden beispielhaft für die eingesetzten Hilfsmittel aus Kunststoff (Mulchfolie und Stütznetze) Makroplastik-Fragmente auflesen (siehe Abbildung 33), deren Maße genommen und der Polymertyp mit Hilfe des ATR-FTIR-Spektrometers (vgl. Abbildung 34) bestimmt.

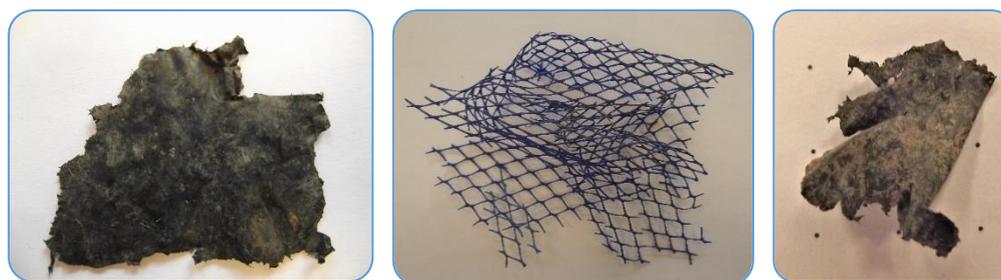


Abbildung 33: Makroplastik-Funde, links PE-Mulchfoliefragment von Feld A (5,6 x 4,2 cm); mittig Fragment eines Stütznetzes von Feld D (16,6 x 13,5 cm); rechts PE-Mulchfoliefragment in der Siebfraction > 5 mm von Feld A (1,4 x 1,0 cm).

Das bei der Probenvorbereitung der Feldprobe A in der Siebfraction > 5 mm gefundene Makroplastik-Fragment der eingesetzten Mulchfolie wurde ebenfalls mittels IR-Spektroskopie untersucht und mit Hilfe des aufgenommenen Referenzspektrums als Polyethylen identifiziert (vgl. Abbildung 33 und Abbildung 34). Die Wellenzahlen (englisch: wavenumber) der dem Polyethylen zuzuordnenden Signale aus den jeweiligen Spektren sind in der folgenden Tabelle zusammenfassend dargestellt:

Tabelle 31: Signale der dem PE zuzuordnenden Spektren der Makroplastik-Funde und des Vergleichsspektrums der PE-Mulchfolie.

	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$			
<b>Stütznetz</b>	2916,9	2850,1	1471,5	717,2
<b>Mulchfolie (groß)</b>	2918,9	2851,1	1470,8	716,5
<b>PE-Mulchfolie (Referenz)</b>	2916,5	2849,5	1471,9	717,8
<b>Mulchfolie (klein)</b>	2915,5	2849,4	1471,1	717,3

Die restlichen Signale, die im Spektrum des großen (rot) und kleinen Mulchfolie-Fragmentes (gelb) zu sehen sind, können von an der Folie haftenden Verunreinigungen stammen.



Die mittels Digitalmikroskopie als potentielles Mikroplastik gefundenen Partikel sind detailliert in Tabelle 40 (Anhang 6.5) nach ihrer Kategorisierung aufgelistet. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Tabelle 32 und Abbildung 35 dargestellt und bereits hinsichtlich der durchgeführten Blindproben normalisiert worden.

Tabelle 32: Gemittelte Werte von mittels Digitalmikroskopie gefundenem potentiellen Mikroplastik inkl. Standardabweichung pro g Bodenprobe für die Feld A bis E.

Feld	Fasern	Fragmente	PE-Kugeln	Folie
A	6,7 ± 1,7	2,7 ± 1,2	1,7 ± 1,7	0,3 ± 0,5
B	5,0 ± 1,4	2,3 ± 1,9	3,7 ± 3,8	1,3 ± 1,2
C	9,0 ± 2,2	0,3 ± 0,5	3,3 ± 2,6	0,3 ± 0,5
D	6,7 ± 1,2	1,0 ± 0,8	2,3 ± 0,9	0,3 ± 0,5
E	6,3 ± 3,4	0,7 ± 0,9	5,3 ± 2,1	0,7 ± 0,9

Potentielle Mikroplastik-Funde in 1 g Bodenprobe

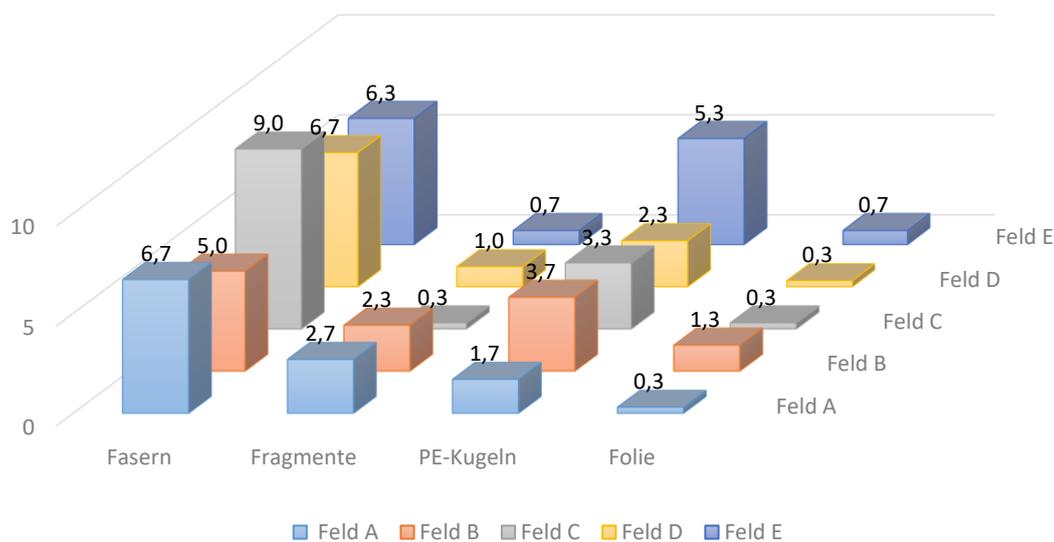


Abbildung 35: Verteilung der in 1 g Bodenprobe der Felder A bis E mittels Digitalmikroskopie gefundenen potentiellen Mikroplastikpartikel, sortiert nach Fasern, Fragmenten, Kugeln und Folie.

Zusätzlich wurde die jeweilige Partikelgröße mit Hilfe der Software des Digitalmikroskops bestimmt und daraus die Partikelgrößenverteilung der potentiellen Mikroplastik-Funde ermittelt. Beispielhaft ist die Partikelgrößenverteilung für Feld A pro Gramm Bodenprobe in der folgenden Abbildung und der dazugehörigen Tabelle 33 dargestellt:

### 3 Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Bestimmung von Kunststoffen auf und in landwirtschaftlichen Nutzflächen

Tabelle 33: Partikelgrößenverteilung der mittels Digitalmikroskopie gefundenen Mikroplastikpartikel pro g Bodenprobe von Feld A.

	Faser	Fragment	Kugel	Folie
> 5.000 µm	0,3	0,0	0,0	0,0
5.000-1.000 µm	3,3	0,0	0,0	0,0
1.000-500 µm	1,0	0,0	0,0	0,3
500-100 µm	2,0	0,0	0,7	0,0
100-50 µm	0,0	0,7	0,3	0,0
50-10 µm	0,0	2,0	0,7	0,0
10-5 µm	0,0	0,0	0,0	0,0
5-1 µm	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Σ</b>	<b>6,7</b>	<b>2,7</b>	<b>1,7</b>	<b>0,3</b>

Partikelgrößenverteilung der potentiellen Mikroplastik-Funde von Feld A

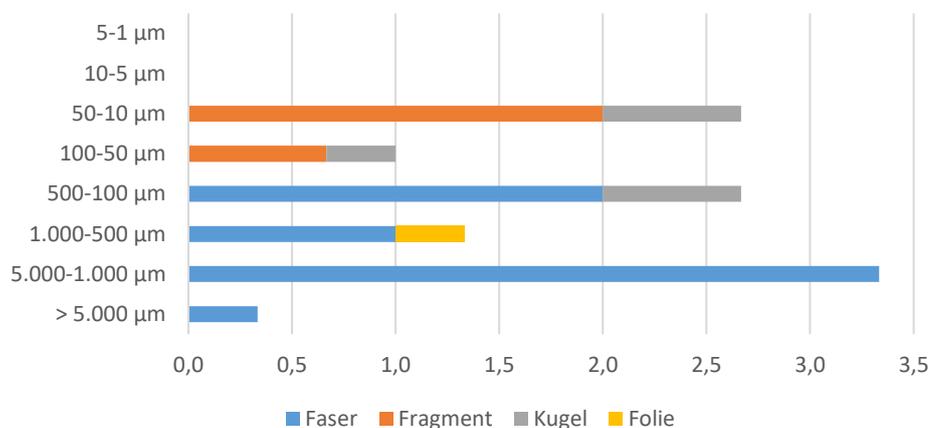


Abbildung 36: Partikelgrößenverteilung der potentiellen Mikroplastik-Funde von Feld A pro g Bodenprobe.

Die hier beispielhaft für Feld A dargestellte Partikelgrößenverteilung zeigt, dass lediglich 44 %, sprich weniger als die Hälfte der potentiellen Mikroplastik-Partikel, die untere Nachweisgrenze der ATR-FTIR-Spektroskopie von 500 µm überschreiten. Davon sind insgesamt 93 % der Kategorie *Faser* zugeordnet. Die angegebene Größe der Fasern bezieht sich auf deren Länge, während ihr Durchmesser durchschnittlich 15 µm beträgt, was das Greifen mit der Pinzette stark erschwerte. Die wenigsten *Fragmente* überschritten die Nachweisgrenze, im Falle von Feld A war keines groß genug. Auch die gefundenen *Kugeln* (potentielle *Microbeads*) lagen unterhalb der Nachweisgrenze von 500 µm und konnten somit nicht mittels ATR-FTIR-Spektroskopie verifiziert werden. Dagegen konnten einige wenige potentielle *Folien*-Fragmente mit Hilfe des ATR-FTIR-Spektrometers untersucht und dem Polymer Polyethylen mit Hilfe des Vergleichsspektrums der Referenz-Mulchfolie zugeordnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 und der zugehörigen Tabelle 34 dargestellt.

### 3.2 Untersuchung von fünf ausgesuchten Feldflächen

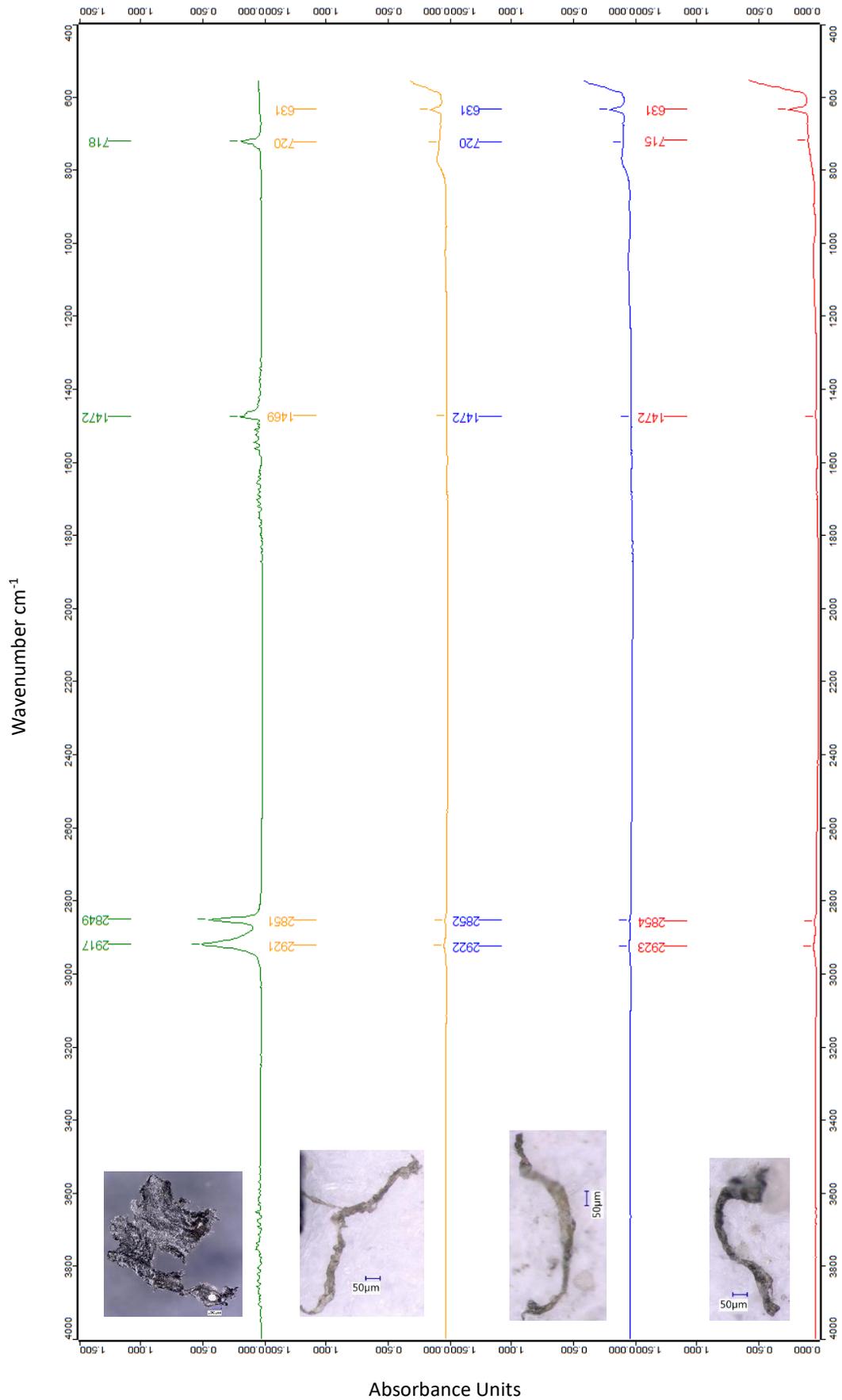


Abbildung 37: IR-Spektren der drei Mikroplastik-Funde (von oben nach unten - gelb: Folie von Feld C, blau: Folie von Feld B, rot: Folie von Feld B) und der Referenz-Mulchfolie aus PE (grün/oben).

### 3 Entwicklung und Erprobung einer Methode zur Bestimmung von Kunststoffen auf und in landwirtschaftlichen Nutzflächen

Tabelle 34: Signale der dem PE zuzuordnenden Spektren der Mikroplastik-Funde und des Vergleichsspektrums der PE-Mulchfolie.

	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$				
<b>PE-Mulchfolie (Referenz)</b>	2916,5	2849,5	1471,9	717,8	-
<b>Folie (Feld C)</b>	2920,7	2851,4	1469,0	720,1	630,8
<b>Folie (Feld B)</b>	2921,9	2852,0	1472,2	720,3	630,6
<b>Folie (Feld B)</b>	2923,2	2853,9	1471,6	714,6	630,6

Das Signal bei der Wellenzahl  $631 \text{ cm}^{-1}$ , das bei allen drei Spektren der Mikroplastik-Funde auftritt, stammt vom Hintergrund (vgl. Abbildung 48) und ist somit vernachlässigbar.

Die Intensität der Signale hängt bei der IR-Spektroskopie von der Konzentration bzw. von der Schichtdicke, die der Lichtstrahl passiert, ab und wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gleichung IV}$$

Dabei steht E für die Extinktion oder Abschwächung des Lichtstrahls (auch Absorbanz genannt),  $\varepsilon$  für den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten (stoffspezifische Größe), c für die Konzentration der Probe und d für die Schichtdicke bzw. die Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe. Dementsprechend nimmt die Intensität der Signale eines IR-Spektrums ab, je geringer die Konzentration der Probe bzw. je kürzer die Weglänge durch die Probe ist. Die vergleichsweise geringe Signalintensität bei den Messungen der Mikroplastikpartikeln könnte daher durch die Tatsache zu erklären sein, dass die gemessenen Partikel sehr klein waren und nur einen Bruchteil der Oberfläche des ATR-Kristalls bedeckten.

### 3.2.3 Hochrechnung von Emissionskoeffizienten für die erhaltenen Ergebnisse

Von den insgesamt drei als Polyethylen identifizierten Mikroplastikpartikeln wurden zwei Partikel auf konventionell bewirtschafteten Nutzflächen gefunden und ein Partikel auf ökologischen Nutzflächen. Um diese Ergebnisse nun als Emissionskoeffizienten (Gewicht pro Fläche, z. B. g/ha) für die gesamte landwirtschaftlich genutzte Fläche in Deutschland angeben zu können, wurden die folgenden Annahmen und Berechnungen angestellt:

Mit dem durchschnittlichen Gewicht von 0,221 mg pro Partikel der Größenklasse 1.000-500 µm (vgl. Tabelle 10), der die gefundenen Partikel zuzuordnen sind, lässt sich die Partikelanzahl in die Partikelmasse näherungsweise umrechnen.

Durch Multiplikation der Anzahl der entnommenen Proben pro Feld mit der Kreisfläche des Pürckhauers als Probenahmegerät ( $A = r^2 \cdot \pi = 0,75 \text{ cm}^2 \cdot \pi = 1,8 \text{ cm}^2$ ) kann die insgesamt pro Testfeld beprobte Fläche berechnet werden. Summiert man anschließend die Partikelgewichte sowie die beprobten Flächen jeweils für die konventionell (Felder A und B) und die ökologisch bewirtschafteten Testfelder (Felder C bis E) auf und bildet den Quotienten daraus, erhält man das Ergebnis als ersten Emissionskoeffizienten in der Einheit g/m<sup>2</sup>.

Um die so erhaltenen Koeffizienten auf ganz Deutschland hochzurechnen, benötigt man die gesamte landwirtschaftlich genutzte Fläche in Deutschland (181.652 km<sup>2</sup>)<sup>32</sup> sowie die Anteile, die konventionell und ökologisch bewirtschaftet werden. Laut UBA wurden im Jahr 2018 insgesamt 7,3 % der gesamten landwirtschaftlich genutzten Fläche (LNF) in Deutschland ökologisch bewirtschaftet<sup>52</sup>. Dies entspricht einer Fläche von 13.261 km<sup>2</sup>. Der Rest entfällt dementsprechend auf die konventionelle Landwirtschaft und beträgt somit 168.291 km<sup>2</sup>. Durch Multiplikation der so ermittelten Flächenwerte mit den jeweiligen Emissionskoeffizienten kann so näherungsweise die Belastung der landwirtschaftlich genutzten Böden durch Mikroplastik aus PE-Mulchfolie bestimmt werden. Die Hochrechnungen der im Rahmen dieser Forschungsarbeit generierten Ergebnisse ergeben eine dreifach höhere Belastung der konventionell bewirtschafteten Flächen (0,76 t/km<sup>2</sup>) gegenüber den ökologischen Agrarflächen (0,26 t/km<sup>2</sup>). Bezieht man das Verhältnis von konventionellen zu ökologischen Flächen in Deutschland mit in die Berechnungen ein, lässt dies vermuten, dass mittlerweile rund 130.000 Tonnen Mikroplastik (5-0,5 mm) aus PE-

Mulchfolie (MuFo) auf den konventionell genutzten Agrarflächen in Deutschland angekommen sein könnten. Die ökologisch bewirtschafteten Nutzflächen in Deutschland wären demnach mit rund 3.500 Tonnen belastet. Die Ergebnisse der Hochrechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 35: Parameter für die und Ergebnisse aus den Hochrechnungen der erhaltenen Mikroplastik-Funde bezogen auf die Partikelmasse.

	Feld	Partikel Anzahl	Masse mg	Probenahmestellen	beprobte Fläche m <sup>2</sup>	Emissionskoeffizient			MuFo-MP auf LNF in D t
						mg/m <sup>2</sup>	g/ha	t/km <sup>2</sup>	
konventionell	A	0	0,000	18	0,0032				
	B	2	0,442	15	0,0027				
	Σ	2	0,442	33	0,0059	76	7,6·10 <sup>2</sup>	0,76	13·10 <sup>4</sup>
ökologisch	C	1	0,221	15	0,0027				
	D	0	0,000	22	0,0039				
	E	0	0,000	11	0,0019				
	Σ	2	0,221	48	0,0085	26	2,6·10 <sup>2</sup>	0,26	0,35·10 <sup>4</sup>

Sieht man von der Umrechnung in die Partikelmasse ab, können die Ergebnisse auch als Emissionskoeffizienten in der Form Anzahl pro Fläche angegeben werden. Ebenso kann eine Angabe in der Form Anzahl pro kg Trockenmasse (TM) erfolgen, indem die Masse der verwendeten Bodenproben miteinbezogen wird. Die entsprechenden Emissionskoeffizienten sind in der folgenden Tabelle 36 einzusehen.

Tabelle 36: Ergebnisse aus den Hochrechnungen der erhaltenen Mikroplastik-Funde bezogen auf die Partikelanzahl.

		Partikelanzahl		
		*	pro kg TM	pro ha
konventionell	Feld A	0		
	Feld B	2		
	Σ	2	333	3,4·10 <sup>6</sup>
Ökologisch	Feld C	1		
	Feld D	0		
	Feld E	0		
	Σ	1	111	1,2·10 <sup>6</sup>
Σ		3	200	2,1·10 <sup>6</sup>

\* In je 3 g Bodenprobe

## 3.2.4 Einschätzung der Kunststoffbelastung von landwirtschaftlichen Nutzflächen

## 3.2.4.1 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Studien

Bislang ist die Datenlage zu Eintragsraten und entsprechenden Emissionskoeffizienten für die Verwendung von Mulchfolien auf landwirtschaftlichen Nutzflächen noch relativ gering. Kalberer et al. führten 2019 eine Stoffstromanalyse zu Kunststoffen in der Schweizer Landwirtschaft durch und schätzen die jährlich ausgebrachte Kunststoffmenge auf insgesamt 16.000 Tonnen, wovon ca. 160 Tonnen im Boden verbleiben sollen. Dies entspricht einer Emissionsrate von rund einem Prozent. Die in ihrer Studie angegebenen Werte für die Eintragsraten basieren auf produktspezifischen und lokalen Expertenmeinungen. Kalberer et al. unterscheiden zwischen Mulchfolien aus Polyethylen und Bio-Mulchfolien und geben für beide Varianten eine Eintragsrate von 0,1 bis 1 % an. Da der Einsatz von PE-Mulchfolien allerdings fast dreimal so hoch wie der von Bio-Mulchfolien ist, fällt dementsprechend der geschätzte jährliche Emissionskoeffizient der PE-Mulchfolien deutlich höher aus als der der Bio-Variante ( $2.000 \pm 2.000 \text{ g}/(\text{ha}\cdot\text{a})$  bzw.  $800 \pm 700 \text{ g}/(\text{ha}\cdot\text{a})$ ).<sup>30</sup>

Eine Erhebung der GKL von 2018 ergab für den Einsatz von Agrarfolien im Obst- und Gemüsebau in Deutschland eine Fläche von ca. 16.000 ha bzw. 40.000 ha, was rund 28 % der gesamten für den Obst- und Gemüsebau verwendeten Fläche entspricht. Laut dieser Studie emittieren Mulchfolien 0,5 bis 1,2 Tonnen Mikroplastik jährlich in den Boden, was einem Emissionskoeffizienten von 40 bis 17 g/ha/a entspricht. Laut Blanke werden aufgrund der fehlenden Datenlage „willkürlich“ Eintragsraten zwischen 1-5 % geschätzt.<sup>53</sup>

Tabelle 37: Vergleich der Emissionskoeffizienten verschiedener extrapolativer Studien mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen.

Kunststoffprodukt	verwendete Menge in t/a	Eintragsrate in %	erwarteter absoluter Eintrag	Emissionskoeffizient in g/(ha·a)
<b>Schweiz</b> Kalberer et al. (2019)				
PE-Mulchfolien	300 ± 100	0,1–1 %	0,3–3 t/a	2000 ± 2000
Biomulchfolien	80 ± 30	0,1–1 %	0,08–0,8 t/a	800 ± 700
<b>Deutschland</b> GKL (Blanke, 2020)				
(Mulch-)Folien	30.000 ha (0,2 % der LNF)	-	0,5-1,2 t/a	40-17
<b>Deutschland</b> Ergebnisse dieser Forschungsarbeit				
PE-Mulchfolie			133.500 t *	konventionell: 760 g/ha * ökologisch: 260 g/ha *

\* keine jährlichen Raten, sondern hochgerechnete derzeitige Mengen

Die Ergebnisse und Hochrechnungen dieser Forschungsarbeit beruhen im Gegensatz zu den oben aufgeführten Studien von Kalberer et al. und der GKL nicht auf Erhebungen der eingesetzten Mengen an Mulchfolien, sondern stützen sich auf die experimentell ermittelten Daten über die gefundenen Mikroplastikmengen. Daher ist hier keine Angabe der Emissionskoeffizienten pro Jahr möglich, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse stark erschwert. Tabelle 38 stellt die Ergebnisse dreier experimenteller Studien denen dieser Forschungsarbeit gegenüber:

*Tabelle 38: Vergleich der Emissionskoeffizienten verschiedener experimenteller Studien mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen.*

Studie	Partikelanzahl/kg TM	Anmerkungen
<b>Piehl et al. (2018, Deutschland)</b> <sup>29</sup>	0,34±0,36	Partikelgröße von 5-1 mm untersucht; ATR-FTIR
<b>Zhang und Liu (2018, China)</b> <sup>38</sup>	18.760 (gesamt), davon ca. 750 Folien	Partikelgröße von 10-0,05 mm untersucht (92 % Fasern, 4% Folien); Sezier-Mikroskop
<b>Corradini et al. (2020, Chile)</b> <sup>54</sup>	540±320	Partikel 2-0,04 mm untersucht; $\mu$ FTIR
<b>Ergebnisse dieser Arbeit</b>	200±400	Partikel 5-0,5 mm untersucht; ATR-FTIR

Betrachtet man die Ergebnisse von Piehl et al., die weniger als einen Partikel pro Kilogramm Trockengewicht gefunden haben, ist zu beachten, dass die hier untersuchten Partikel eine Größe von 5 bis 1 mm hatten. Die mittels ATR-FTIR-Spektroskopie verifizierten Mikroplastik-Funde dieser Forschungsarbeit waren allesamt kleiner als 1 mm. Diesen Größenbereich deckt die Studie von Piehl et al. nicht ab. Würde man die Ergebnisse dieser Arbeit für den von Piehl et al. untersuchten Bereich angeben, lägen diese in einer vergleichbaren Größenordnung (0 Partikel/kg TM, für 5-1 mm).

Die Ergebnisse einer Untersuchung von Agrarflächen in Chile von Corradini et al. liegen in einem ähnlichen Bereich wie die hier bestimmten Ergebnisse, sind jedoch aufgrund der deutlich niedrigeren unteren Nachweisgrenze der Detektionsmethode etwas höher.

Zhang und Liu haben in ihrer Studie im Gegensatz zu den anderen hier betrachteten Studien auch Makroplastikpartikel in ihre Untersuchungen und Ergebnisse integriert (Partikelgröße von 10 bis 0,05 mm), geben aber zusätzlich an, dass 95 % ihrer Funde kleiner als 1 mm waren. Wie bei Corradini et al. (0,04 mm) liegt auch hier (0,05 mm) die untere Nach-

weisgrenze deutlich unterhalb der dieser Forschungsarbeit (0,5 mm), was eine Begründung für die höheren Ergebnisse sein kann. Von großer Bedeutung für die Interpretation der Ergebnisse ist die verwendete Detektionsmethode: Zhang und Liu stützen die Ergebnisse ihrer Studie auf eine rein mikroskopische Detektion der Partikel, ohne diese mit Hilfe einer spektroskopischen Nachweismethode zu verifizieren.

#### 3.2.4.2 Vergleich der Ergebnisse zu Mikroplastik in und auf landwirtschaftlichen Nutzflächen mit anderen Umweltkompartimenten

In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse dieser Forschungsarbeit zur Mikroplastikbelastung von landwirtschaftlichen Böden mit der Belastung anderer Umweltkompartimente verglichen. Dabei wird sowohl auf Mikroplastik in Binnengewässern als auch in den Meeren eingegangen.

Tabelle 39: Vergleich der Ergebnisse dieser Studie mit anderen Umweltkompartimenten.

Studie	Umweltkompartiment	Ergebnis	Anmerkungen
<b>Ergebnisse dieser Arbeit</b>	Boden (LNF)	210 Mio. P/km <sup>2</sup> bzw. 46 kg/km <sup>2</sup>	Partikelgröße von 5-0,5 mm untersucht; ATR-FTIR
<b>Mani et al. (2015, Deutschland)</b> <sup>55</sup>	Binnengewässer (Oberflächenwasser)	Rheinmessstelle Rees 3,9 Mio P/km <sup>2</sup>	Partikelgröße von 5-0,3 mm untersucht; Stereomikroskop (0,45 % ATR-FTIR)
<b>Faure et al. (2012, Genfer See)</b> <sup>56</sup>	Binnengewässer (Oberflächenwasser)	48.146 P/km <sup>2</sup>	Partikelgröße von 5-0,3 mm untersucht; Stereomikroskop
<b>Van der Wal (2015, Europäische Flüsse)</b> <sup>57</sup>	Binnengewässer	Po: 6 Mio P/km <sup>2</sup> Danube und Rhein: > 3 Mio P/km <sup>2</sup>	Partikelgröße von 5-0,3 mm untersucht; NIR (Stichprobe ATR-FTIR)
<b>UBA (2019)</b> <sup>58</sup>	Meeresboden in der Nordsee	6,35±11,5 kg/km <sup>2</sup>	
	Spülsaum in der Ostsee	47 Teile/100 m Strandabschnitt, davon 69 % aus Kunststoff	

Die Ergebnisse der in Tabelle 39 aufgeführten Studien bestätigen die These von Horton et al. (vgl. Kapitel 2.3), dass die Kunststoffbelastung von Böden 4-23 mal höher sei als jene im Meer. <sup>9</sup> Diese besorgniserregenden Daten zeigen, dass es dringenden Handlungsbedarf

gibt, um die Belastung unserer wertvollen Umwelt zu verringern, insbesondere der landwirtschaftlich genutzten Böden, die unsere Lebensgrundlage bilden.

### *3.2.5 Empfehlungen zur Reduzierung der Kunststoffbelastung von landwirtschaftlichen Nutzflächen*

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit einigen möglichen Lösungsansätzen und zukunftsorientierten Ideen, um die Belastung von landwirtschaftlichen Nutzflächen zu verringern.

Zu Beginn ist die Bewusstseinsbildung der Landwirte bezüglich der Bergung und Entsorgung von PE-Mulchfolien und ihrer Mehrfachverwendung von allergrößter Wichtigkeit. Zusätzlich sollte über die Vorteile von Mulchfolien aus alternativen Materialien (bioabbaubar) informiert werden. Durch die Reduzierung oder gar Vermeidung der Düngung mit Klärschlamm kann ein erheblicher Anteil des Mikroplastikeintrages auf Agrarflächen eingespart werden. Stattdessen könnte vermehrt mit Grünschnitt gedüngt werden.

Auf der anderen Seite sind neben dem Appell an die direkten Anwender von Kunststoffprodukten in der Landwirtschaft politische und regulatorische Maßnahmen unabdingbar. So könnte die Einführung gesetzlich verpflichtender Waschmaschinenfilter und das endgültige und ausnahmslose Verbot von Microbeads in Kosmetika bereits zur Reduzierung von Mikroplastik im Klärschlamm beitragen, bevor dieser auf die Felder aufgebracht wird. Ebenso könnte die Förderung von Projekten und Initiativen wie ERDE (Erntekunststoffe Recycling Deutschland) und Böckenhoff Folien GmbH, ein Unternehmen, das sich auf die Reinigung von Kunststofffolien wie Mulchfolien spezialisiert hat, einen positiven Beitrag leisten. Eine weitere Möglichkeit wäre die Einführung von Pfand- und Rücknahmesystemen zur Förderung von Abfallvermeidung und einem geringeren Littering-Anteil.

Weiterhin bietet die Entwicklung neuer Materialien ein großes Potential zur Reduzierung der Mikroplastikemissionen. Bislang gibt es beispielsweise noch keine Mulchfolien, die zu 100 % aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Sie bestehen aus einer Mischung aus erdöl- und bio-basierten Materialien (Blends). Doch was wäre, wenn es in naher Zukunft bio-basierte, biologisch-abbaubare Agrarfolien gäbe?

Um den Eintrag von Mikroplastik in den Boden durch Littering zu minimieren, bedarf es einer aktiven Öffentlichkeitsarbeit. Das Thema Mikroplastik in der Umwelt ist zwar mittlerweile schon deutlich präsenter in der wissenschaftlichen Literatur und in den Medien als noch vor einigen Jahren, dennoch fehlt es weiterhin an überzeugenden Informationskampagnen und der Bereitstellung von kreativen Bildungswegen zur Förderung eines bewussten und vor allem wertschätzenden Umgangs mit Kunststoffprodukten und Kunststoffabfällen. Dieses Problem sieht auch Dr. Michael Blanke von der Universität Bonn (INRES-Gartenbauwissenschaft), der eine Verhaltensänderung seitens der Verbraucher, „die ihren Biomüll in Plastiktüten sammeln und dann diesen und ebenso Blumen mit (Plastik-) Blumentopf in der braunen Tonne entsorgen“, für essentiell hält.<sup>53</sup>

## 4 Bewertung und Diskussion der Methode

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit sollte eine praxisorientierte Methode entwickelt werden, um Bodenproben nach ihrer Entnahme auf dem Feld aufzubereiten und hinsichtlich ihres Mikroplastikgehaltes analysieren zu können. Mit Hilfe der Methode sollten die Menge, die Partikelgröße und der Polymertyp bestimmt werden können.

Wie in Kapitel 3.1.4 (Zusammenfassung der finalen Methode) beschrieben, konnte erfolgreich eine Methodik zur Probenahme, Aufbereitung und Analyse von Bodenproben erarbeitet werden. Die Extraktionsmethode wurde bereits für zwei Polymere validiert, PA 12 und PE (Mulchfolienpartikel), mit Wiederfindungsraten von je 100 % für Partikel größer als 0,5 mm. Die Wiederfindungsrate für Partikel größer als 63 µm beträgt für die PE-Mulchfolienpartikel 97 % und jene für die PA-Partikel liegt bei 86 %. Um noch weitere Partikel mit dieser Methode sicher nachweisen zu können, sollten diese künftig ebenfalls in die Validierung miteinbezogen werden.

Wie bereits in Kapitel 3.1.3.5 erläutert, ist die Digitalmikroskopie als Detektionsmethode zwar sehr gut dafür geeignet, die Farbe, Größe, Form und Anzahl der Partikel zu bestimmen, aber auch stark von der subjektiven Einschätzung abhängig und sollte daher in jedem Fall mit einer weiteren Detektionsmethode kombiniert werden. Die in dieser Arbeit verwendete Kombination mit der ATR-FTIR-Spektroskopie ermöglicht die Bestimmung des Polymertyps einzelner Partikel. Allerdings bringt diese Detektionsmethode eine starke

Limitierung der unteren Nachweisgrenze auf 500  $\mu\text{m}$  mit sich. Als alternative oder ergänzende Methode wäre hier die Raman-Mikroskopie zu empfehlen, die die Nachweisgrenze auf 15  $\mu\text{m}$  herabsetzt, sodass auch im feinputikulären Bereich gemessen werden kann. Zusätzlich wurde die Fluoreszenzmikroskopie untersucht, die großes Potential als schnelle Nachweismethode von Kunststoff-Partikeln zeigt. Hier wären noch weitere Versuche mit dem Fluoreszenzfarbstoff Nilrot sinnvoll und notwendig, um etwa die Anfärbung von Mulchfolienpartikel aus Polyethylen und Partikel aus Reifenabrieb zu untersuchen. Beispielsweise könnte die Manipulation der Partikeloberfläche durch Behandlung mit bestimmten Chemikalien zur besseren Anlagerung des Farbstoffes führen. Auch andere Fluoreszenzfarbstoffe könnten für den Nachweis von Mikroplastikpartikeln in Betracht gezogen werden.

Bezüglich der Wahl des Probenahmegerätes (Pürckhauer) ist anzumerken, dass hier in Verbindung mit den spektroskopischen Detektionsmethoden keine exakte Angabe der Ergebnisse in der Form Masse pro Fläche oder Trockenmasse (g/ha bzw. g/kg TM) möglich ist. Das Gewicht der gefundenen Partikel kann zwar mit Hilfe von Näherungen wie der durchschnittlichen Partikelmasse der entsprechenden Partikelgrößenklassen abgeschätzt werden, ist aber dennoch kein exakter Messwert.

Weiterhin sollte die entwickelte Methode auf unterschiedlich bewirtschafteten, landwirtschaftlichen Nutzflächen (konventionell und ökologisch) angewandt werden, mit dem Ziel, das Ausmaß der Mikroplastik-Belastung von Böden durch PE-Mulchfolien abzuschätzen und diese mit anderen Umweltkompartimenten zu vergleichen, um eine schnellstmögliche Reduzierung des Mikroplastikeintrags in terrestrische Ökosysteme zu erreichen.

Die Methode konnte auf insgesamt fünf landwirtschaftlich genutzten Flächen angewendet werden, wovon zwei konventionell und drei ökologisch bewirtschaftet wurden. Um einen ersten Eindruck über die aktuelle Mikroplastik-Belastung von Agrarböden zu erhalten, wurden die mit Hilfe der hier entwickelten Methode erhaltenen Ergebnisse extrapoliert und als Emissionskoeffizienten in der Form Partikelanzahl pro Fläche oder Trockenmasse (Anzahl/ha bzw. Anzahl/kg TM) angegeben. Zusätzlich wurden die Ergebnisse mit der zuvor beschriebenen Näherungsmethode in der Form Masse pro Fläche oder Trockenmasse bestimmt, um eine möglichst breitgefächerte Vergleichbarkeit mit anderen Studien

zu erreichen. Für eine statistisch verwertbare Hochrechnung der Ergebnisse ist der Umfang der hier untersuchten Stichprobe allerdings zu gering. Hierfür müsste die Anzahl der beprobten Felder sowie der Radius der Probenahme deutlich erhöht werden (quer durch Deutschland).

Problematisch für die Bewertung von Ergebnissen ist die aktuell nicht ausreichend harmonisierte Untersuchungsmethodik (bestehend aus Probenahme, Aufbereitung und Detektion) und der dadurch verursachte Mangel an einheitlichen Daten. Mit der in dieser Forschungsarbeit vorgeschlagenen Näherungsmethode über die Umrechnung mittels durchschnittlichem Partikelgewicht bestimmter Größenklassen können Daten miteinander verglichen werden. Hier besteht allerdings weiterhin Forschungsbedarf zur Harmonisierung der Methodik.

## 5 Literatur

- (1) Primpke, S.; Imhof, H.; Piehl, S.; Lorenz, C.; Löder, M.; Laforsch, C.; Gerdts, G. Mikroplastik in der Umwelt, *Chem. Unserer Zeit*. **2017**, *51*, pp. 402–412.
- (2) Barnes, D. K. A.; Galgani, F.; Thompson, R. C.; Barlaz, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*. **2009**, *364*, pp. 1985–1998.
- (3) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science advances*. **2017**, *3*, e1700782.
- (4) Fuhr, L.; Buschmann, R.; Freund, J. *Plastikatlas. Daten und Fakten über eine Welt voller Kunststoff*, 4th ed., **2019**.
- (5) Fischer, D.; Käßler, A.; Fischer, F.; Brandt, J.; Bittrich, L. Identifizierung von Mikroplastik in Umweltproben. Kombination von Partikelanalyse mit FTIR- und Raman- Mikroskopie, *GIT-Labor - Portal für Anwender in Wissenschaft und Industrie*.
- (6) Liebmann, B. *Mikroplastik in der Umwelt. Vorkommen, Nachweis und Handlungsbedarf*; Umweltbundesamt: Wien, **2015**.
- (7) Sexlinger, K.; Humer, M.; Scheffknecht, C. *Kunststoffe im Boden. Untersuchungen zu Kunststoffverunreinigungen in landwirtschaftlichen Böden Vorarlbergs*; Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg: Bregenz, Februar **2019**.
- (8) Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND), Ed. *Mikroplastik – die unsichtbare Gefahr*.
- (9) Horton, A. A.; Walton, A.; Spurgeon, D. J.; Lahive, E.; Svendsen, C. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities, *The Science of the total environment*. **2017**, *586*, pp. 127–141.
- (10) Rillig, M. C.; Ingraffia, R.; Souza Machado, A. A. de Microplastic Incorporation into Soil in Agroecosystems, *Frontiers in plant science*. **2017**, *8*, p. 1805.
- (11) He, D.; Luo, Y.; Lu, S.; Liu, M.; Song, Y.; Lei, L. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2018**, *109*, pp. 163–172.
- (12) Steinmetz, Z.; Wollmann, C.; Schaefer, M.; Buchmann, C.; David, J.; Tröger, J.; Muñoz, K.; Frör, O.; Schaumann, G. E. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation?, *The Science of the total environment*. **2016**, *550*, pp. 690–705.
- (13) Lamont, W. J. (J.) Plastic Mulches for the Production of Vegetable Crops, *HortTechnology*. **1993**, pp. 35–39.
- (14) *Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost. (Klärschlammverordnung - AbfKlärV)*, 2017th ed.: Bonn, 27.09.2017.
- (15) *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln. (Düngemittelverordnung - DüMV)*, 05.12.2012.
- (16) Souza Machado, A. A. de; Kloas, W.; Zarfl, C.; Hempel, S.; Rillig, M. C. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems, *Global change biology*. **2018**, *24*, pp. 1405–1416.

- (17) Emmerich, R. Coastal Cleanup Day am Peezer Bach, 2020. <https://www.nabu-mittleres-mecklenburg.de/projekte/natur-erlebnisraum-warnow-%C3%A4stuar/coastal-cleanup-days-am-peezer-bach/>. Wednesday, August 26, 2020.
- (18) Bertling, J.; Bertling, R.; Hamann, L. *Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik. Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen. Kurzfassung der Konsortialstudie*; Fraunhofer UMSICHT: Oberhausen, Juni **2018**.
- (19) Schymanski, D. Mikroplastik: die Geister, die wir riefen, *J Consum Prot Food Saf.* **2019**, *14*, pp. 1–3.
- (20) Thompson, R. C.; Olsen, Y.; Mitchell, R. P.; Davis, A.; Rowland, S. J.; John, A. W. G.; McGonigle, D.; Russell, A. E. Lost at Sea: Where Is All the Plastic?, *Science.* **2004**, *304*.
- (21) Arthur, C.; Baker, J.; Bamford, H. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris. **2009**.
- (22) *Marine Litter. Technical Recommendations for the Implementation of MSFD Requirements*; Publications Office of the European Union: Luxembourg, **2011**.
- (23) Browne, M. A.; Crump, P.; Niven, S. J.; Teuten, E.; Tonkin, A.; Galloway, T.; Thompson, R. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks, *Environmental science & technology.* **2011**, *45*, pp. 9175–9179.
- (24) *Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas. A guidance document within the Common Implementation Strategy for the Marine Strategy Framework Directive*; Publications Office of the European Union: Luxembourg, **2013**.
- (25) National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) What are microplastics?, 30.03.2020. <https://oceanservice.noaa.gov/facts/microplastics.html>. Wednesday, August 26, 2020.
- (26) European Chemicals Agency website Mikroplastik. <https://echa.europa.eu/de/hot-topics/microplastics>. Wednesday, August 26, 2020.
- (27) Rillig, M. C. Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil?, *Environmental science & technology.* **2012**, *46*, pp. 6453–6454.
- (28) Chen, Y.; Liu, X.; Leng, Y.; Wang, J. Defense responses in earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to low-density polyethylene microplastics in soils, *Ecotoxicology and environmental safety.* **2020**, *187*, p. 109788.
- (29) Piehl, S.; Leibner, A.; Löder, M. G. J.; Dris, R.; Bogner, C.; Laforsch, C. Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland, *Scientific reports.* **2018**, *8*, p. 17950.
- (30) Kalberer, A.; Kawecki-Wenger, D.; Bucheli, T. D. Plastikströme in der Schweizer Landwirtschaft und ihr Risikopotenzial für Böden, *Agrarforschung Schweiz.* **2019**, pp. 416–423.
- (31) Sieber, R.; Kawecki, D.; Nowack, B. Dynamic probabilistic material flow analysis of rubber release from tires into the environment, *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987).* **2020**, *258*, p. 113573.
- (32) Umweltbundesamt (UBA), 27.11.2019. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/flaeche-boden-land-oekosysteme/flaeche/struktur-der-flaechennutzung#die-wichtigsten-flaechennutzungen>. Thursday, August 20, 2020.

- (33) Statistisches Bundesamt (Destatis) Bevölkerungsstand, 2020. [https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Bevoelkerung/Bevoelkerungsstand/\\_inhalt.html](https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Bevoelkerung/Bevoelkerungsstand/_inhalt.html). Wednesday, August 26, 2020.
- (34) Umweltbundesamt (UBA) Struktur der Flächennutzung, 10.01.2020. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/flaeche-boden-land-oekosysteme/flaeche/struktur-der-flaechennutzung#die-wichtigsten-flachennutzungen> und [https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Bevoelkerung/Bevoelkerungsstand/\\_inhalt.html](https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Bevoelkerung/Bevoelkerungsstand/_inhalt.html). Wednesday, August 26, 2020.
- (35) Belke, C.; Kuhlmann, J.; Schreckenberger, D. *Status Quo, Handlungspotentiale, Instrumente und Maßnahmen zur Reduzierung des Litterings*: Dessau-Roßlau, **2020**.
- (36) Statista Verbrauch von Düngemitteln in der Landwirtschaft in Deutschland nach Nährstoffarten in den Jahren 1990 bis 2017. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/161842/umfrage/verbrauch-ausgewaehlter-duenger-in-der-landwirtschaft-in-deutschland/>. Wednesday, August 26, 2020.
- (37) Braun, U.; Jekel, M.; Gerds, G.; Ivleva, N.; Reiber, J. Diskussionspapier Mikroplastik-Analytik. Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren. **2018**.
- (38) Zhang, G. S.; Liu, Y. F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China, *The Science of the total environment*. **2018**, 642, pp. 12–20.
- (39) *DIN EN 13432:2000-12, Verpackung\_ - Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau\_ - Prüfschema und Bewertungskriterien für die Einstufung von Verpackungen; Deutsche Fassung EN\_13432:2000*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, **2000**.
- (40) Brodhagen, M.; Goldberger, J. R.; Hayes, D. G.; Inglis, D. A.; Marsh, T. L.; Miles, C. Policy considerations for limiting unintended residual plastic in agricultural soils, *Environmental Science & Policy*. **2017**, 69, pp. 81–84.
- (41) Hartmann Brockhaus Mulchfolie biologisch abbaubar weiß-schwarz. <https://www.hartmann-brockhaus.de/detail/Mulchfolie-biologisch-abbaubar-weiss-schwarz>. Sunday, November 8, 2020.
- (42) Hartmann Brockhaus PE Mulchfolie 20 my. <https://www.hartmann-brockhaus.de/detail/PE-Mulchfolie-20-my>. Sunday, November 8, 2020.
- (43) Heller, B.; Starke, V.; Straeter, C.; Kell, K.; Henning, V. *Biologisch abbaubare Werkstoffe und nachwachsende Rohstoffe. Informationen und Verwendungshinweise*: Hannover, Freising, **2008**.
- (44) Bläsing, M.; Amelung, W. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources, *The Science of the total environment*. **2018**, 612, pp. 422–435.
- (45) Abts, G., Ed. *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, 3rd ed.; Carl Hanser Fachbuchverlag: s.l., **2016**.
- (46) Herbort, A. F.; Sturm, M. T.; Hiller, C.; Schuhen, K. Mikroplastik in der Gewässeranalytik. Ist eine komplizierte Einzelstoffdetektion notwendig?, *GIT-Labor - Portal für Anwender in Wissenschaft und Industrie*.
- (47) Tagg, A. S.; Harrison, J. P.; Ju-Nam, Y.; Sapp, M.; Bradley, E. L.; Sinclair, C. J.; Ojeda, J. J. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater, *Chemical communications (Cambridge, England)*. **2016**, 53, pp. 372–375.

- (48) Barrenstein, A.; Bartels, U.; Böhlefeld, T.; Conrady-Pigorsch, R.; May, R.; Müller, I.; Raudschas, M.; Schäfer, K. *Vorbereitung von Feststoffproben für chemische Untersuchungen*: Essen, **2006**.
- (49) Carl Roth GmbH + Co. KG Natriumjodid, 1 kg. <https://www.carlroth.com/at/de/von-a-bis-z/natriumjodid/p/8783.2>. Sunday, November 8, 2020.
- (50) Carl Roth GmbH + Co. KG Natriumpolywolframat Hydrat, 1 kg. <https://www.carlroth.com/at/de/dichtebestimmung/natriumpolywolframat-hydrat/p/8828.3>. Sunday, November 8, 2020.
- (51) Erni-Cassola, G.; Gibson, M. I.; Thompson, R. C.; Christie-Oleza, J. Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20 µm) in Environmental Samples, *Environmental science & technology*. **2017**, *51*, pp. 13641–13648.
- (52) Umweltbundesamt (UBA) Ökologischer Landbau, 19.10.2020. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/land-forstwirtschaft/oekologischer-landbau>. Sunday, November 8, 2020.
- (53) Blanke, M. GKL Tagung zur Bestandesaufnahme von Mikro- und Makroplastik im Gartenbau, *Erwerbs-Obstbau*. **2020**.
- (54) Corradini, F.; Casado, F.; Leiva, V.; Huerta-Lwanga, E.; Geissen, V. Microplastics occurrence and frequency in soils under different land uses on a regional scale, *The Science of the total environment*. **2020**, *752*, p. 141917.
- (55) Heß, M.; Diehl, P.; Mayer, J.; Rahm, H.; Reifenhäuser, W.; Stark, J.; Schwaiger, J. *Mikroplastik in Binnengewässern Süd- und Westdeutschlands. Bundesländerübergreifende Untersuchungen in Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz*: Karlsruhe, Augsburg, Wiesbaden, Recklinghausen, Mainz, **2018**.
- (56) Faure, F.; Corbaz, M.; Baecher, H.; Alencastro, L. F. de Pollution due to plastics and microplastics in Lake Geneva and in the Mediterranean Sea, *Archives des Sciences*. **2012**, pp. 157–164.
- (57) van der Wal, M.; van der Meulen, Myra, Tweehuijsen, Gijsbert; Peterlin, M.; Palatinus, A.; Kovac Virsek, M.; Coscia, L.; Krzan, A. SFRA0025: Identification and Assessment of Riverine Input of (Marine) Litter. **2015**.
- (58) *Kunststoffe in der Umwelt*; Umweltbundesamt (UBA): Dessau-Roßlau, **2019**.

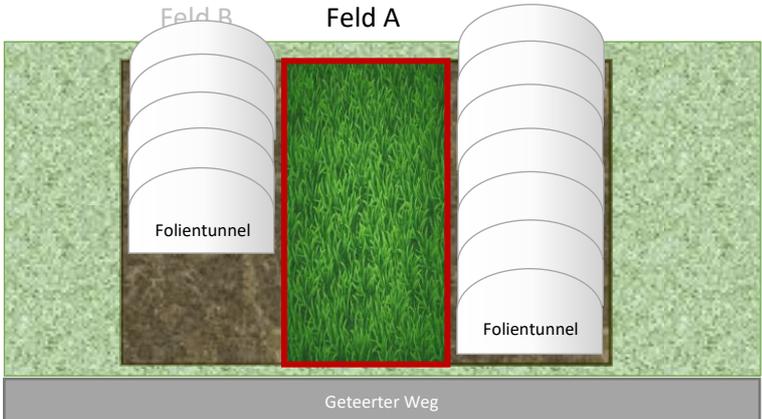
## 6 Anhang

## 6.1 Probenahme-Protokolle der Testfelder A bis E

**Formblatt: Bodenprobenahme Mikroplastik – Feld A**

<b>Ort, Datum, Uhrzeit</b>	Feld A, 19.06.2020, 11:00 Uhr
<b>Mitarbeiter</b>	Hannah Brenner, Ralf Bertling
<b>Witterungsbedingungen</b>	Wetter: sonnig bis leicht bewölkt, UV-Index 4,7 Temperatur: 19 °C Windrichtung: NW Relative Feuchte: 64 %

**1. Standortdaten:**

<b>Betrieb: Name/Adresse</b>	anonym
<b>Größe des Testfeldes</b>	ca. 2.000 m <sup>2</sup>
<b>Standortbeschreibung</b>	<input checked="" type="checkbox"/> konventionell <input type="checkbox"/> ökologisch
aktuelle Kultur:	Grasland
Fruchtfolge/Feldhistorie:	ca. 1965 bis 1975 Apfelanbau, ca. 1975 bis 1995 intensiver Freilandgemüseanbau, ca. 1995 bis 2008 Apfelanbau, ab 2008, Erdbeeren im Wechsel mit Gründüngung und Ackerbau.
Düngung (Menge, Intervalle):	<input type="checkbox"/> Klärschlamm <input type="checkbox"/> Kompost <input type="checkbox"/> Gärreste <input type="checkbox"/> Kunstdünger Grünkomposte, Gärreste, Klärschlamm wurden in den vergangenen 30 Jahren nicht eingesetzt.
Verwendung von Agrarfolien (Art, Menge, Intervalle, Entsorgung):	<input checked="" type="checkbox"/> Ja: Mulchfolien (PE) <input type="checkbox"/> Nein
<b>Lageskizze</b>	

**2. Probenahme Mikroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	Pürckhauer <input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	1L-Braunglasflaschen, mit Aluminiumfolie abgedeckt
<b>Anzahl der Teilflächen</b>	3 (TF 1 bis TF 3)
<b>Probenanzahl je Teilfläche</b> (15-25 Einzelproben)	5 – 8
<b>Beprobungstiefe</b>	0 – 20 cm
<b>Probenahmemenge (Feuchtgewicht)</b>	644 g
<b>Probenahmeart</b>	<input type="checkbox"/> Einzelproben <input checked="" type="checkbox"/> Mischproben
<b>Probenahmemuster (Skizze)</b>	

**3. Probenahme Makroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input type="checkbox"/> Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	händisch <input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	Probenahmebeutel (aus Kunststoff)

## Formblatt: Bodenprobenahme Mikroplastik – Feld B

<b>Ort, Datum, Uhrzeit</b>	Feld B, 19.06.2020, 13:00 Uhr
<b>Mitarbeiter</b>	Hannah Brenner, Ralf Bertling
<b>Witterungsbedingungen</b>	Wetter: sonnig bis leicht bewölkt, UV-Index 5,3 Temperatur: 21 °C Windrichtung: NW Relative Feuchte: 64 %

### 1. Standortdaten:

<b>Betrieb: Name/Adresse</b>	anonym
<b>Größe des Testfeldes</b>	ca. 500 m <sup>2</sup>
<b>Standortbeschreibung</b>	<input checked="" type="checkbox"/> konventionell <input type="checkbox"/> ökologisch  aktuelle Kultur: Erdbeeren  Fruchtfolge/Feldhistorie: ca. 1965 bis 1975 Apfelanbau, ca. 1975 bis 1995 intensiver Freilandgemüseanbau, ca. 1995 bis 2008 Apfelanbau, ab 2008 Erdbeeren im Wechsel mit Gründüngung und Ackerbau.  <input type="checkbox"/> Klärschlamm <input type="checkbox"/> Kompost <input type="checkbox"/> Gärreste <input type="checkbox"/> Kunstdünger Düngung (Menge, Intervalle): Grünkomposte, Gärreste, Klärschlamm wurden in den vergangenen 30 Jahren nicht eingesetzt.  Verwendung von Agrarfolien (Art, Menge, Intervalle, Entsorgung): <input checked="" type="checkbox"/> Ja: Mulchfolien (PE) <input type="checkbox"/> Nein
<b>Lageskizze</b> (Angrenzende Flächen/Straßen, Ränder, evtl. Bewässerungssysteme ...)	<p>Feld B      Feld A</p> <p>Folientunnel</p> <p>Folientunnel</p> <p>Geteerter Weg</p>

**2. Probenahme Mikroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	Pürckhauer <input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	1L-Braunglasflaschen, mit Aluminiumfolie abgedeckt
<b>Anzahl der Teilflächen</b>	2 (TF 1 bis TF 2)
<b>Probenanzahl je Teilfläche</b> (15-25 Einzelproben)	7 – 8
<b>Beprobungstiefe</b>	0 – 20 cm
<b>Probenahmemenge (Feuchtgewicht)</b>	623 g
<b>Probenahmeart</b>	<input type="checkbox"/> Einzelproben <input checked="" type="checkbox"/> Mischproben
<b>Probenahmemuster (Skizze)</b>	<p style="text-align: right;"><input checked="" type="checkbox"/> Probenahmestelle</p> <p style="text-align: center;">1   A   2   B   3   C   4   D   5   E   6   F   7   G   8</p> <p style="text-align: center;">TF 1: 1 – 8 und TF 2: A – G</p>

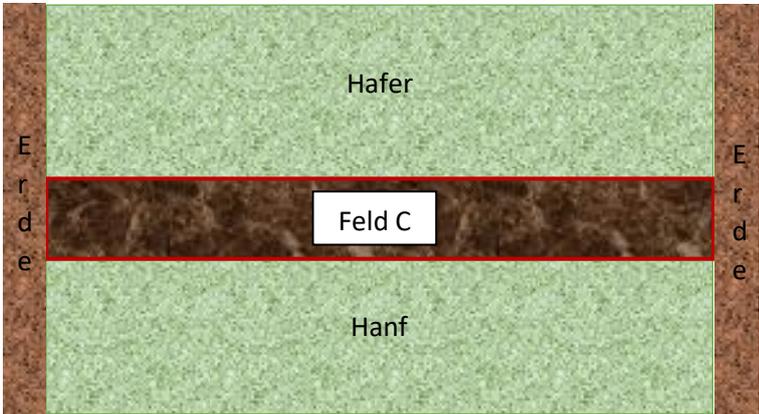
**3. Probenahme Makroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	

## Formblatt: Bodenprobenahme Mikroplastik – Feld C

<b>Ort, Datum, Uhrzeit</b>	Feld C, 19.06.2020, 13:30 Uhr
<b>Mitarbeiter</b>	Hannah Brenner, Ralf Bertling
<b>Witterungsbedingungen</b>	Wetter: sonnig bis leicht bewölkt, UV-Index 5,3 Temperatur: 21 °C Windrichtung: NW Relative Feuchte: 64 %

### 1. Standortdaten:

<b>Betrieb: Name/Adresse</b>	anonym
<b>Größe des Testfeldes</b>	ca. 180 m <sup>2</sup>
<b>Standortbeschreibung</b>	<input type="checkbox"/> konventionell <input checked="" type="checkbox"/> ökologisch  aktuelle Kultur: keine, Frässtreifen zwischen Hanf und Hafer  Fruchtfolge/Feldhistorie: Ökologische Anbaufläche ca. 1965 bis 1995 Apfelanbau, ab 1995 ackerbauliche Nutzung.  Düngung (Menge, Intervalle): <input type="checkbox"/> Klärschlamm <input type="checkbox"/> Kompost <input type="checkbox"/> Gärreste <input type="checkbox"/> Kunstdünger Grünkomposte, Gärreste, Klärschlamm wurden in den vergangenen 30 Jahren nicht eingesetzt.  Verwendung von Agrarfolien (Art, Menge, Intervalle, Entsorgung): <input type="checkbox"/> Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein
<b>Lageskizze</b>	

**2. Probenahme Mikroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	Pürckhauer <input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	1L-Braunglasflaschen, mit Aluminiumfolie abgedeckt
<b>Anzahl der Teilflächen</b>	keine
<b>Probenanzahl je Teilfläche</b> (15-25 Einzelproben)	15
<b>Beprobungstiefe</b>	0 – 20 cm
<b>Probenahmemenge (Feuchtgewicht)</b>	723 g
<b>Probenahmeart</b>	<input type="checkbox"/> Einzelproben <input checked="" type="checkbox"/> Mischproben
<b>Probenahmemuster (Skizze)</b>	<p style="text-align: right;"><input checked="" type="checkbox"/> Probenahmestelle</p> 

**3. Probenahme Makroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	händisch <input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	

## Formblatt: Bodenprobenahme Mikroplastik – Feld D

<b>Ort, Datum, Uhrzeit</b>	Feld D, 19.06.2020, 15:00 Uhr
<b>Mitarbeiter</b>	Hannah Brenner, Ralf Bertling
<b>Witterungsbedingungen</b>	Wetter: sonnig bis leicht bewölkt, UV-Index 6,1 Temperatur: 22 °C Windrichtung: WNW Relative Feuchte: 52 %

### 1. Standortdaten:

<b>Betrieb: Name/Adresse</b>	anonym
<b>Größe des Testfeldes</b>	ca. 67.500 m <sup>2</sup>
<b>Standortbeschreibung</b>	<input type="checkbox"/> konventionell <input checked="" type="checkbox"/> ökologisch  aktuelle Kultur: Äpfel  Fruchtfolge/Feldhistorie: Apfelanbau in den letzten Generationen  Düngung (Menge, Intervalle): <input type="checkbox"/> Klärschlamm <input type="checkbox"/> Kompost <input type="checkbox"/> Gärreste <input type="checkbox"/> Kunstdünger  Verwendung von Agrarfolien (Art, Menge, Intervalle, Entsorgung): <input type="checkbox"/> Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein
<b>Lageskizze</b>  (Angrenzende Flächen/ Straßen, Ränder, evtl. Bewässerungssysteme ...)	

**2. Probenahme Mikroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b>	Pürckhauer
Kunststofffrei	<input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	1L-Braunglasflaschen, mit Aluminiumfolie abgedeckt
<b>Anzahl der Teilflächen</b>	keine
<b>Probenanzahl je Teilfläche</b> (15-25 Einzelproben)	22
<b>Beprobungstiefe</b>	0 – 20 cm
<b>Probenahmemenge (Feuchtgewicht)</b>	511 g
<b>Probenahmeart</b>	<input type="checkbox"/> Einzelproben <input checked="" type="checkbox"/> Mischproben
<b>Probenahmemuster (Skizze)</b>	randomisiert

**3. Probenahme Makroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b>	händisch
Kunststofffrei	<input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	Probenahmebeutel (Kunststoff)

## Formblatt: Bodenprobenahme Mikroplastik – Feld E

<b>Ort, Datum, Uhrzeit</b>	Feld E, 19.06.2020, 15:00 Uhr
<b>Mitarbeiter</b>	Hannah Brenner, Ralf Bertling
<b>Witterungsbedingungen</b>	Wetter: sonnig bis leicht bewölkt, UV-Index 6,1 Temperatur: 22 °C Windrichtung: WNW Relative Feuchte: 52 %

### 1. Standortdaten:

<b>Betrieb: Name/Adresse</b>	anonym
<b>Größe des Testfeldes</b>	ca. 55.000 m <sup>2</sup>
<b>Standortbeschreibung</b>	<input type="checkbox"/> konventionell <input checked="" type="checkbox"/> ökologisch  aktuelle Kultur: Äpfel  Fruchtfolge/Feldhistorie: Apfelanbau in den letzten Generationen  <input type="checkbox"/> Klärschlamm <input type="checkbox"/> Kompost <input type="checkbox"/> Gärreste <input type="checkbox"/> Kunstdünger  Düngung (Menge, Intervalle):  <input type="checkbox"/> Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein  Verwendung von Agrarfolien (Art, Menge, Intervalle, Entsorgung):
<b>Lageskizze</b>  (Angrenzende Flächen/Straßen, Ränder, evtl. Bewässerungssysteme ...)	

**2. Probenahme Mikroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	Pürckhauer <input checked="" type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	1L-Braunglasflaschen, mit Aluminiumfolie abgedeckt
<b>Anzahl der Teilflächen</b>	keine
<b>Probenanzahl je Teilfläche</b> (15-25 Einzelproben)	11
<b>Beprobungstiefe</b>	0 – 20 cm
<b>Probenahmemenge (Feuchtgewicht)</b>	267 g
<b>Probenahmeart</b>	<input type="checkbox"/> Einzelproben <input checked="" type="checkbox"/> Mischproben
<b>Probenahmemuster (Skizze)</b>	randomisiert

**3. Probenahme Makroplastik:**

<b>Probenahme nach Bodenkundlicher Kartieranleitung</b>	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
<b>Probenahmegerät</b> Kunststofffrei	händisch <input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein, sondern:
<b>Probenahmegefäße</b>	

6.2 IR-Spektren der Referenzpolymere

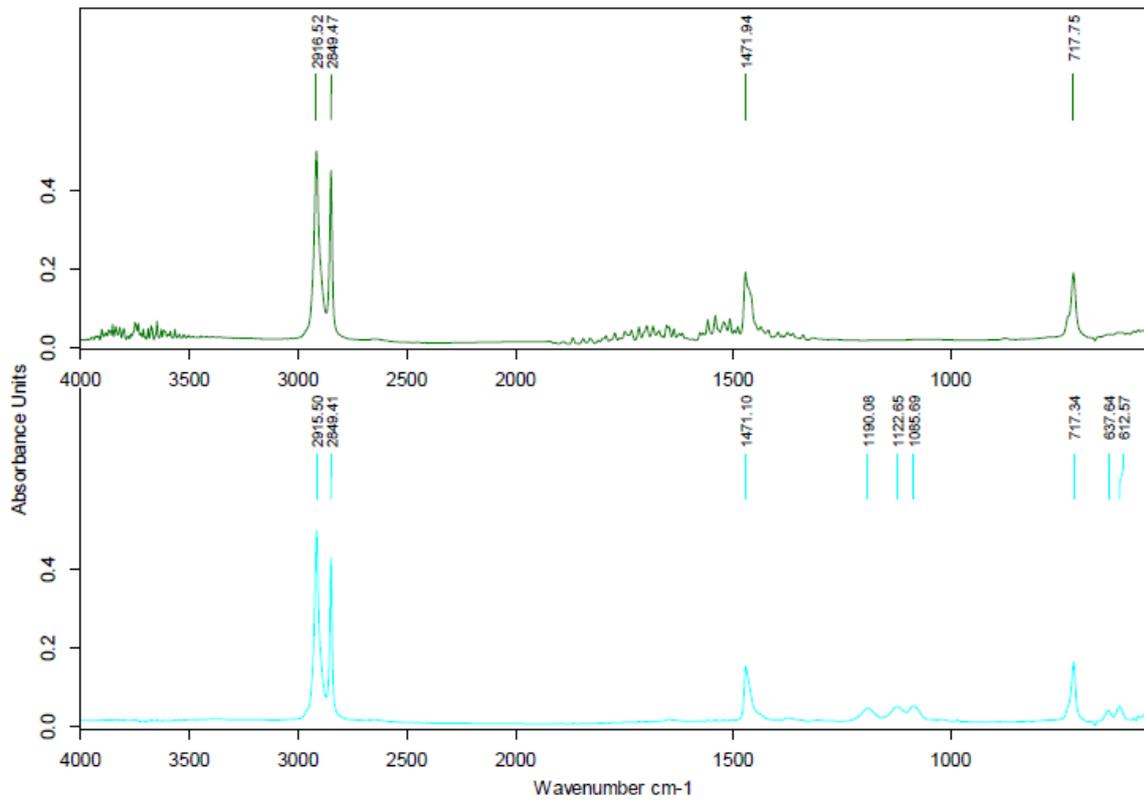


Abbildung 40: IR-Spektren der Referenzpolymere PE-Mulchfolie (grün/oben) und LDPE (blau/unten).

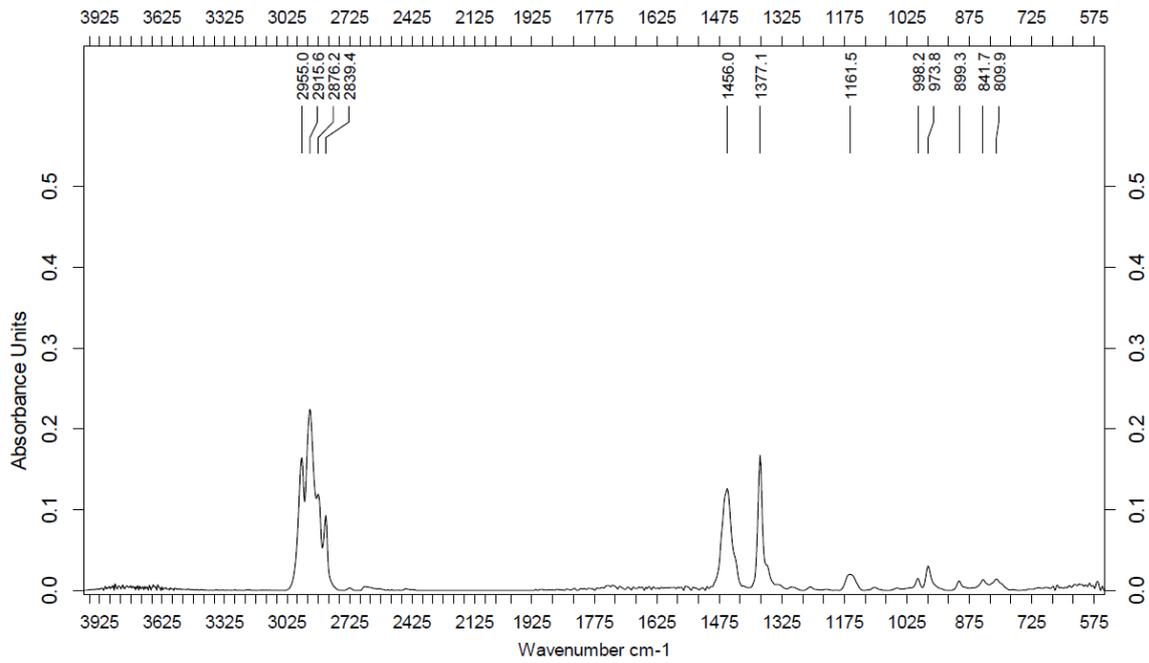


Abbildung 41: IR-Spektrum von Referenzpolymer PP.

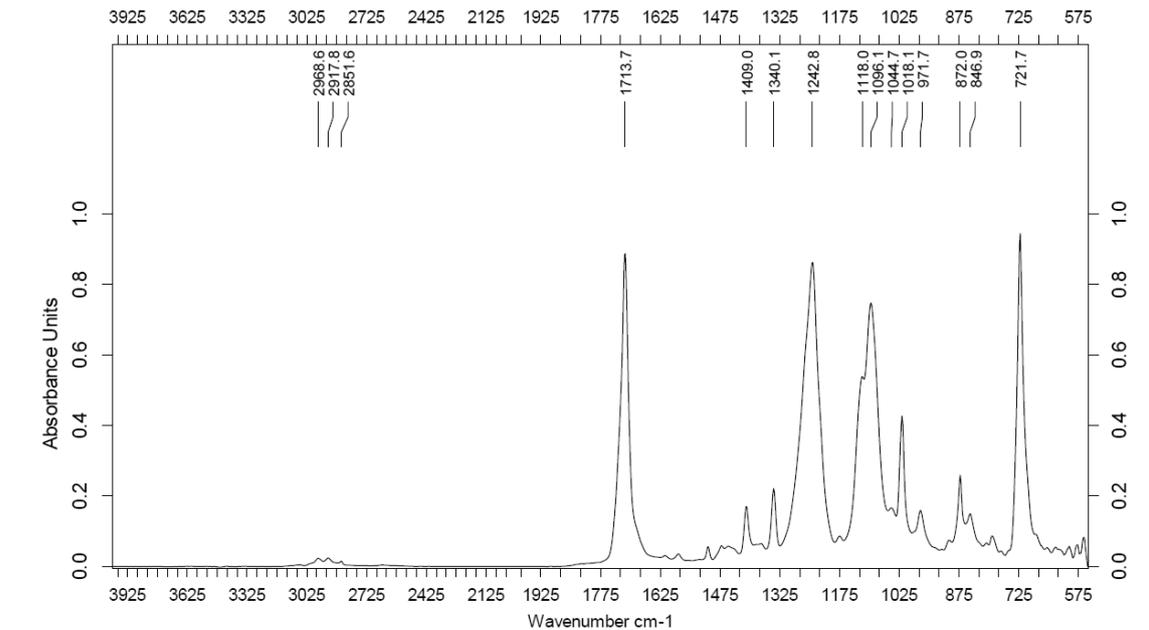


Abbildung 42: IR-Spektrum von Referenzpolymer PET (CumaPet).

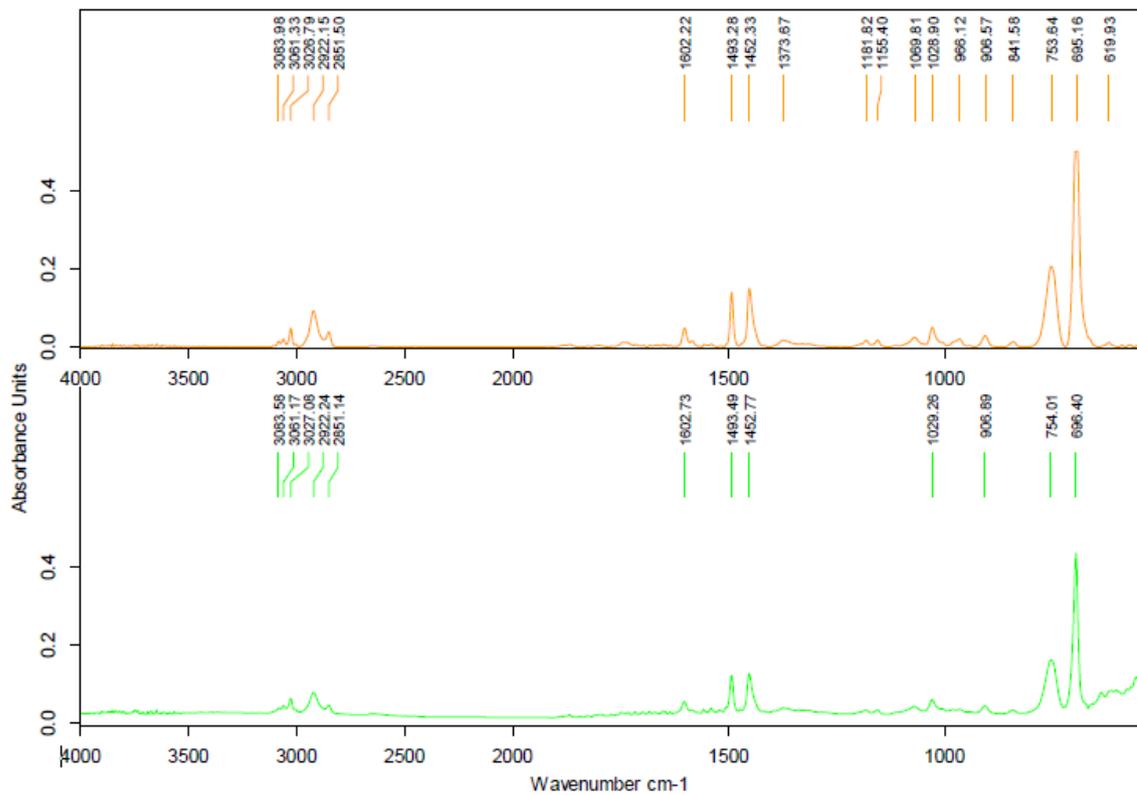


Abbildung 43: IR-Spektren der Referenzpolymere PS (orange/oben) und EPS (Styropor; grün/unten).

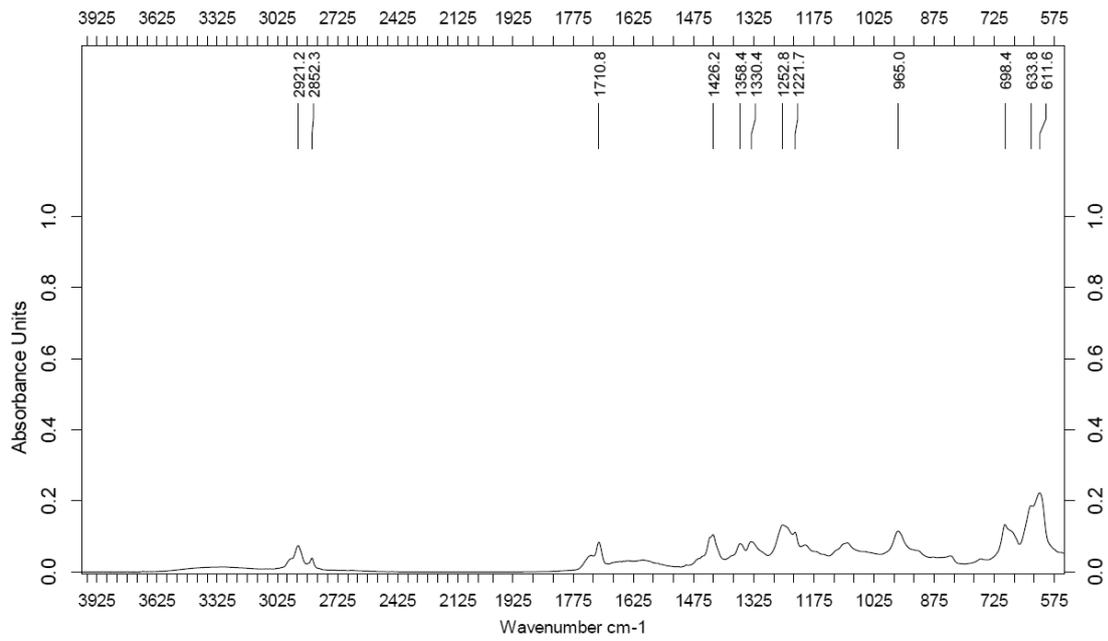


Abbildung 44: IR-Spektrum von Referenzpolymer PVC Hart (64 scans).

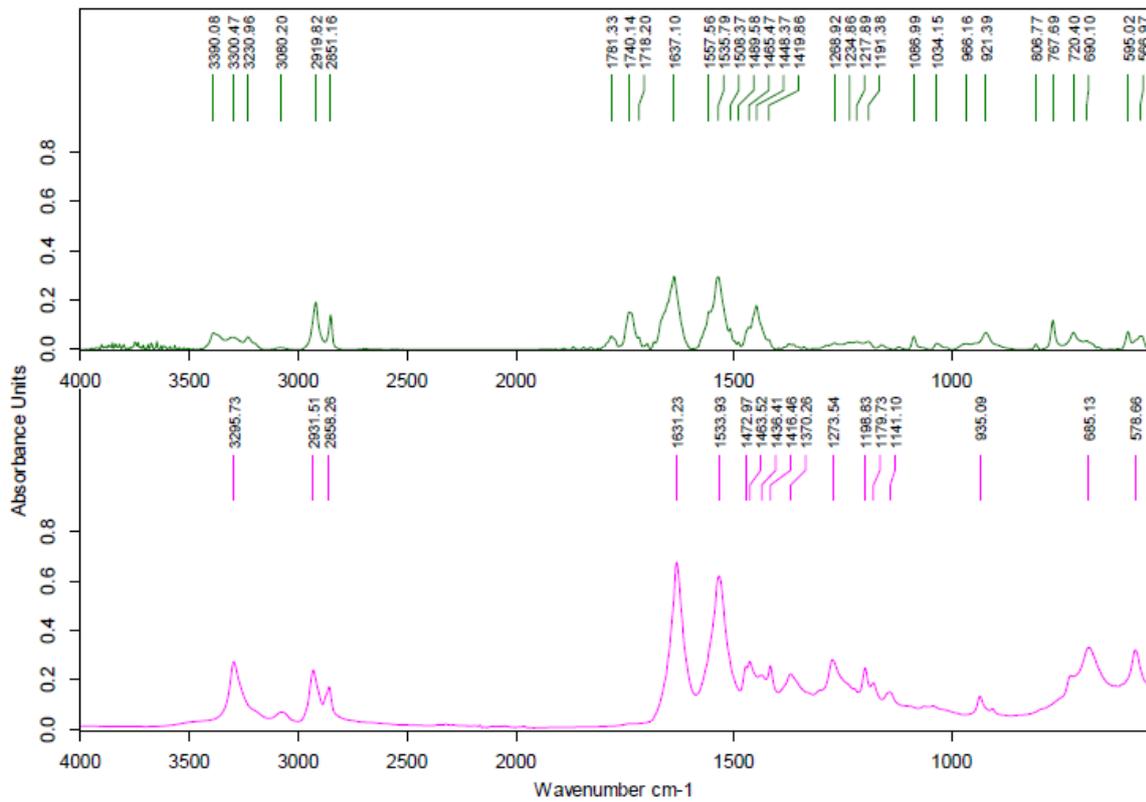


Abbildung 45: IR-Spektren der Referenzpolymere PA 12 (grün/oben) und PA 66 (pink/unten).

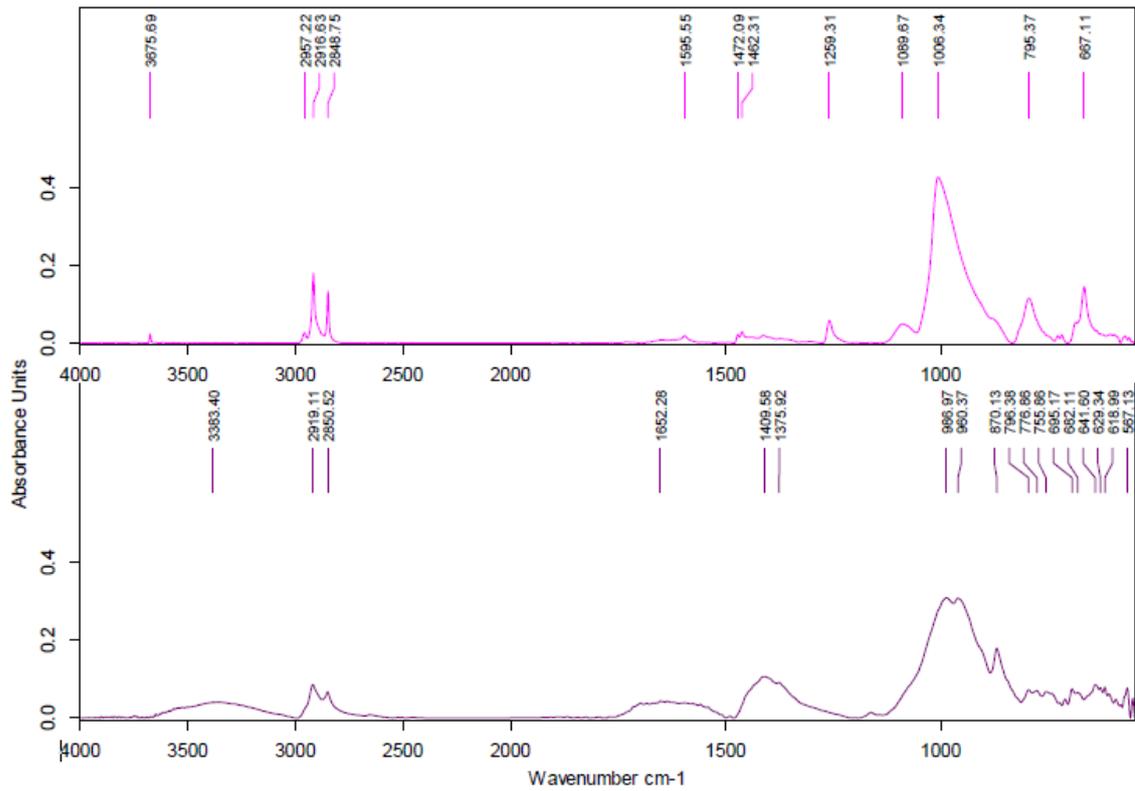


Abbildung 46: IR-Spektren der Referenzmaterialien TWP (oben/pink) und TRWP (braun/unten).

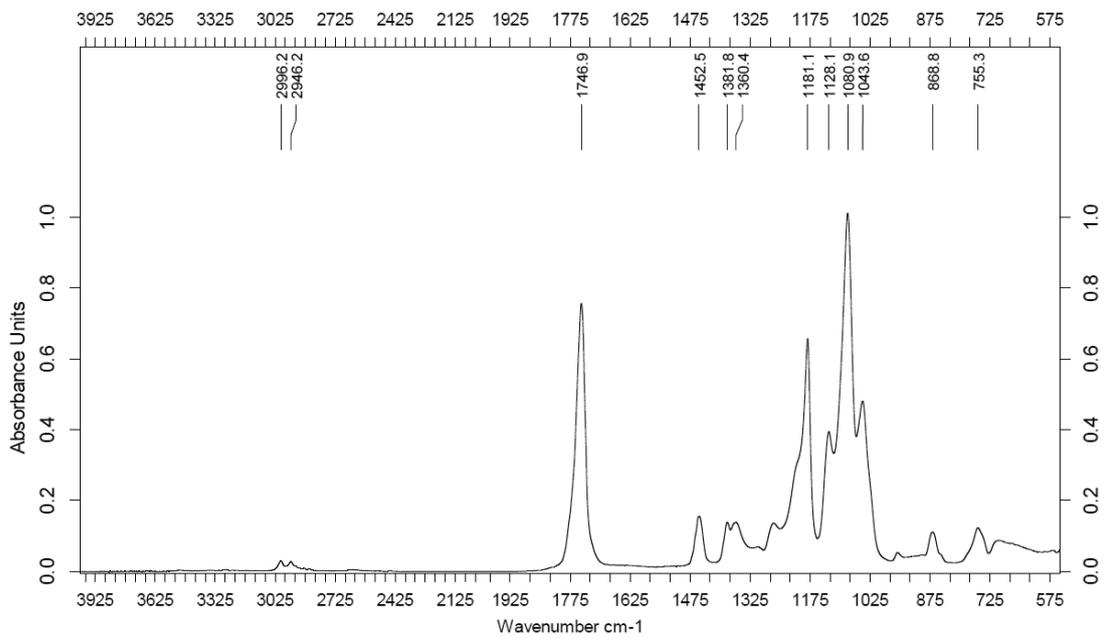


Abbildung 47: IR-Spektrum von Referenzpolymer PLA.

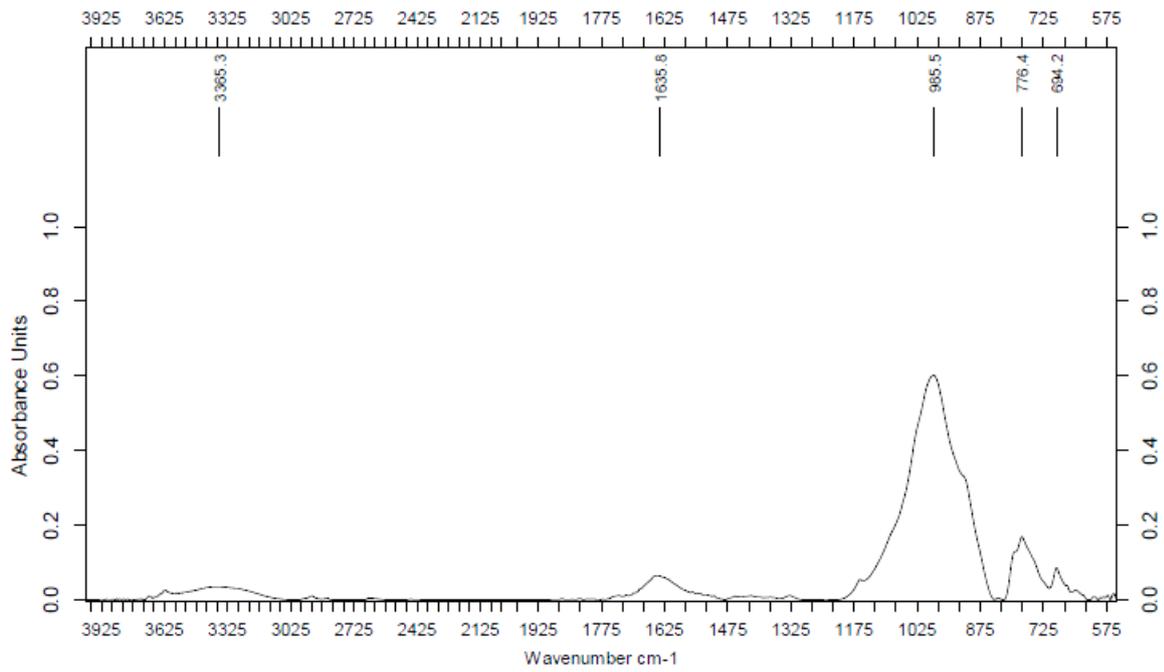


Abbildung 48: IR-Spektrum von organischen Probenbestandteilen von Feld A.

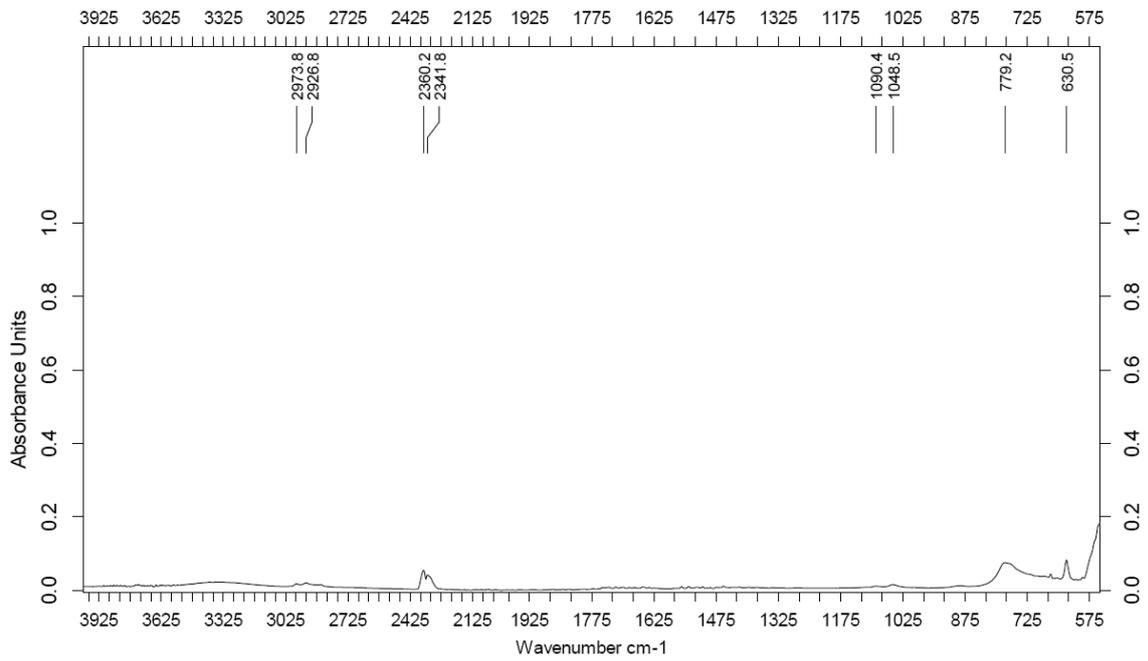


Abbildung 48: IR-Spektrum der Hintergrundmessung.

Tabelle 40: Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  der Signale der gemessenen IR-Spektren der Referenzmaterialien (Teil 1).

Organik	PE-MuFo	LDPE	PP	PET	PS	PVC	PA 12	PA 66
<b>3365,3</b>	2916,5	2915,5	2955,0	2968,6	3084,0	2921,2	3390,1	3295,7
<b>1635,6</b>	2849,5	2849,4	2915,6	2917,8	3061,3	2852,3	3300,5	2931,5
<b>985,5</b>	1471,9	1471,1	2876,2	2851,6	3026,8	1710,8	3231,0	2858,3
<b>776,4</b>	717,8	717,3	2839,4	1713,7	2922,2	1426,2	3080,2	1631,2
<b>694,2</b>			1456,0	1409,0	2851,5	1358,4	2919,8	1533,9
			1377,1	1340,1	1602,2	1330,4	2851,2	1473,0
			1161,5	1242,8	1493,3	1252,8	1781,3	1463,5
			998,2	1118,0	1452,3	1221,7	1740,1	1436,4
			973,8	1096,1	1373,7	965,0	1718,2	1416,5
			899,3	1044,7	1181,8	698,4	1637,1	1370,3
			841,7	1018,1	1155,4	633,8	1557,6	1273,5
			809,9	971,7	1069,8	611,6	1535,8	1198,8
				872,0	1028,9		1508,4	1179,7
				846,9	966,1		1489,6	1141,1
				721,7	906,6		1465,5	935,1
					841,6		1448,4	685,1
					753,6		1419,9	578,7
					695,2		1087	
							921,4	
							767,7	
							720,4	
							595,0	
							567,0	

Tabelle 41: Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  der Signale der gemessenen IR-Spektren der Referenzmaterialien (Teil 2).

TRWP	Reifen	PLA	Hintergrund
<b>3383,4</b>	3675,7	2996,2	2973,8
<b>2919,1</b>	2957,2	2946,2	2926,8
<b>2850,5</b>	2916,6	1746,9	2360,2
<b>1652,3</b>	2848,7	1452,5	2341,8
<b>1409,6</b>	1595,6	1381,8	1090,4
<b>1375,9</b>	1472,1	1360,4	1048,5
<b>987,0</b>	1462,3	1181,1	779,2
<b>960,4</b>	1259,3	1128,1	630,5
<b>870,1</b>	1089,7	1080,9	
	1006,3	1043,6	
	795,4	868,8	
	667,1	755,3	

6.3 Raman-Spektren der Referenzpolymere

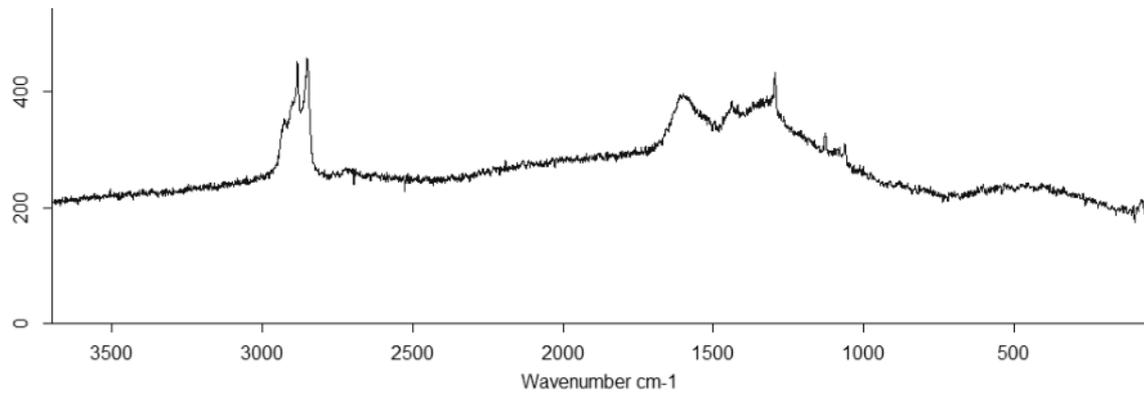


Abbildung 49: Raman-Spektrum von Referenzpolymer PE-Mulchfolie.

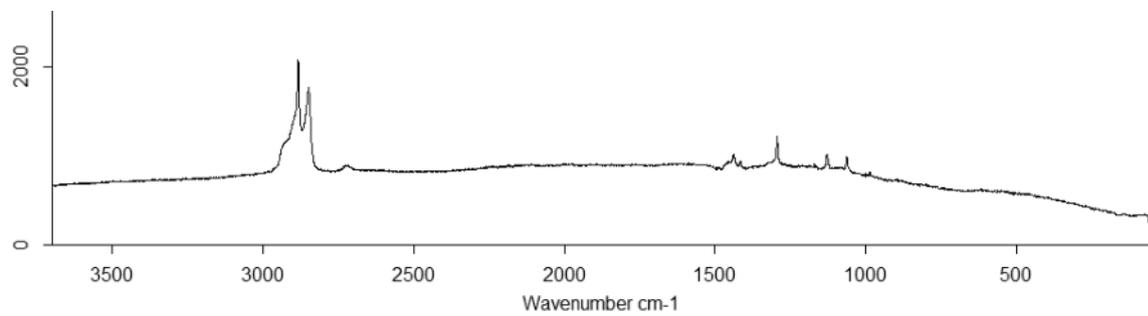


Abbildung 50: Raman-Spektrum von Referenzpolymer LDPE.

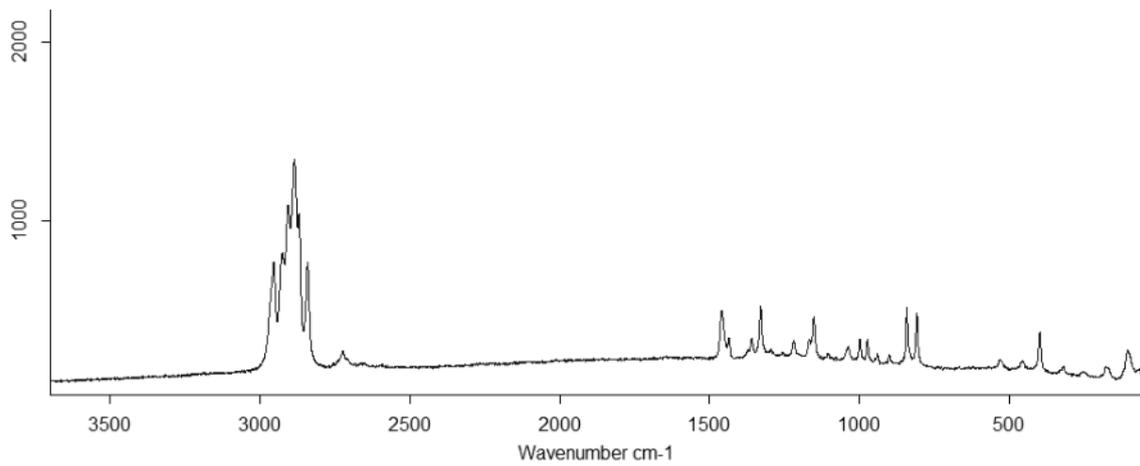


Abbildung 51: Raman-Spektrum von Referenzpolymer PP.

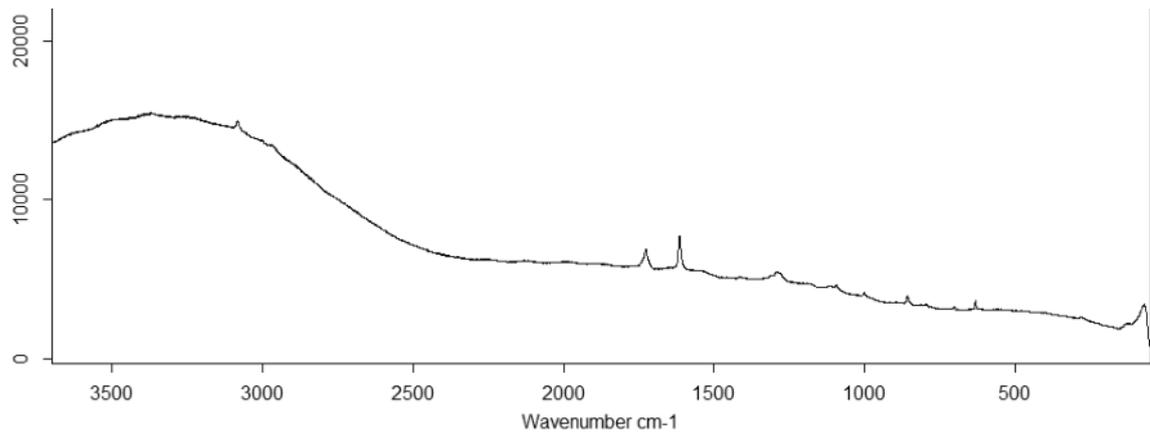


Abbildung 52: Raman-Spektrum von Referenzpolymer kristallines PET.

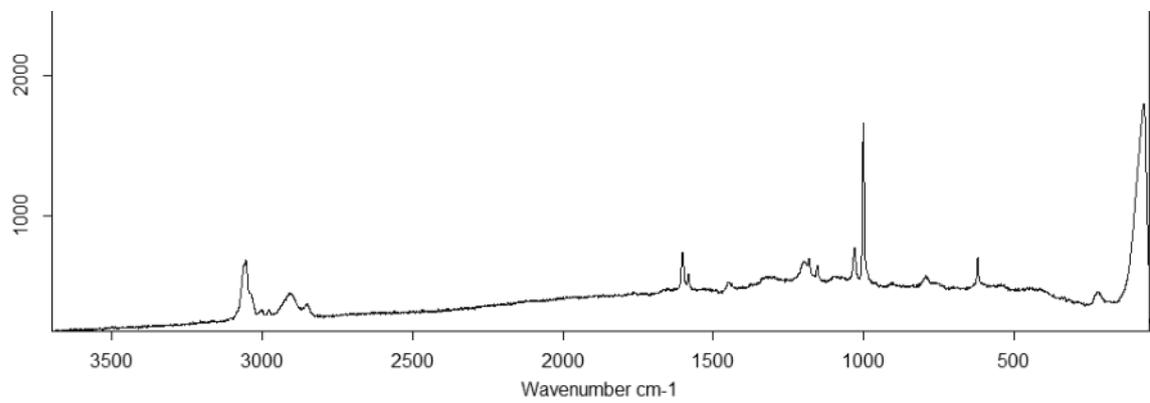


Abbildung 53: Raman-Spektrum von Referenzpolymer PS.

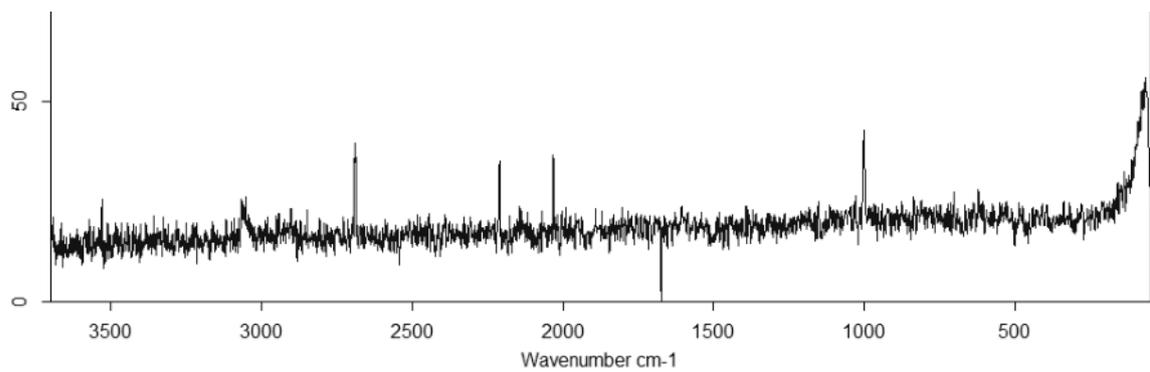


Abbildung 54: Raman-Spektrum von Referenzpolymer Styropor.

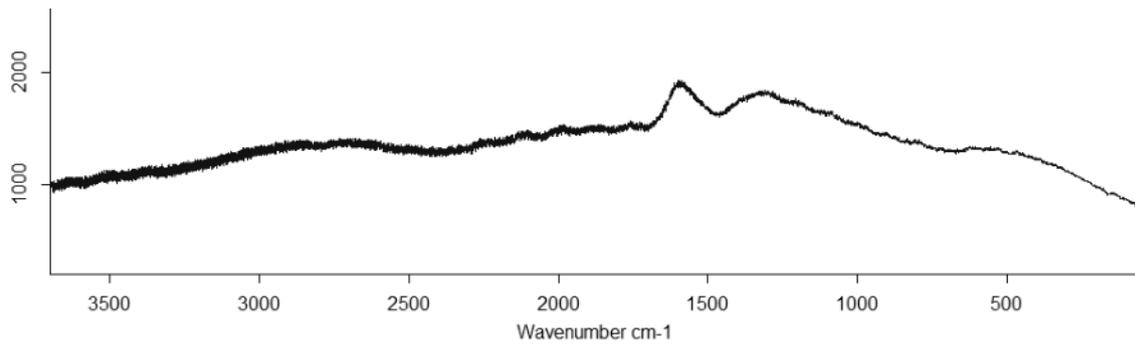


Abbildung 55: Raman-Spektrum von Referenzpolymer Reifen.

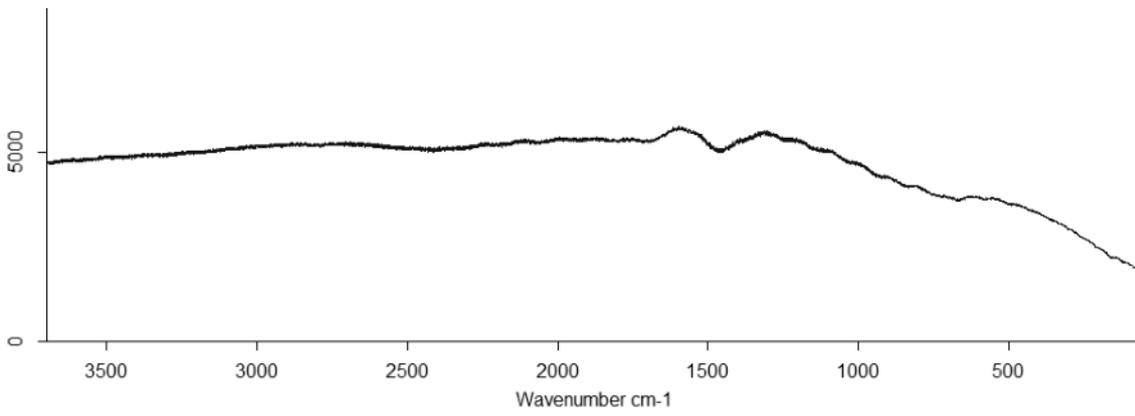


Abbildung 56: Raman-Spektrum von Referenzpolymer TRWP.

6.4 Aufnahmen der Versuchsreihe in Chloroform mittels Fluoreszenzmikroskopie

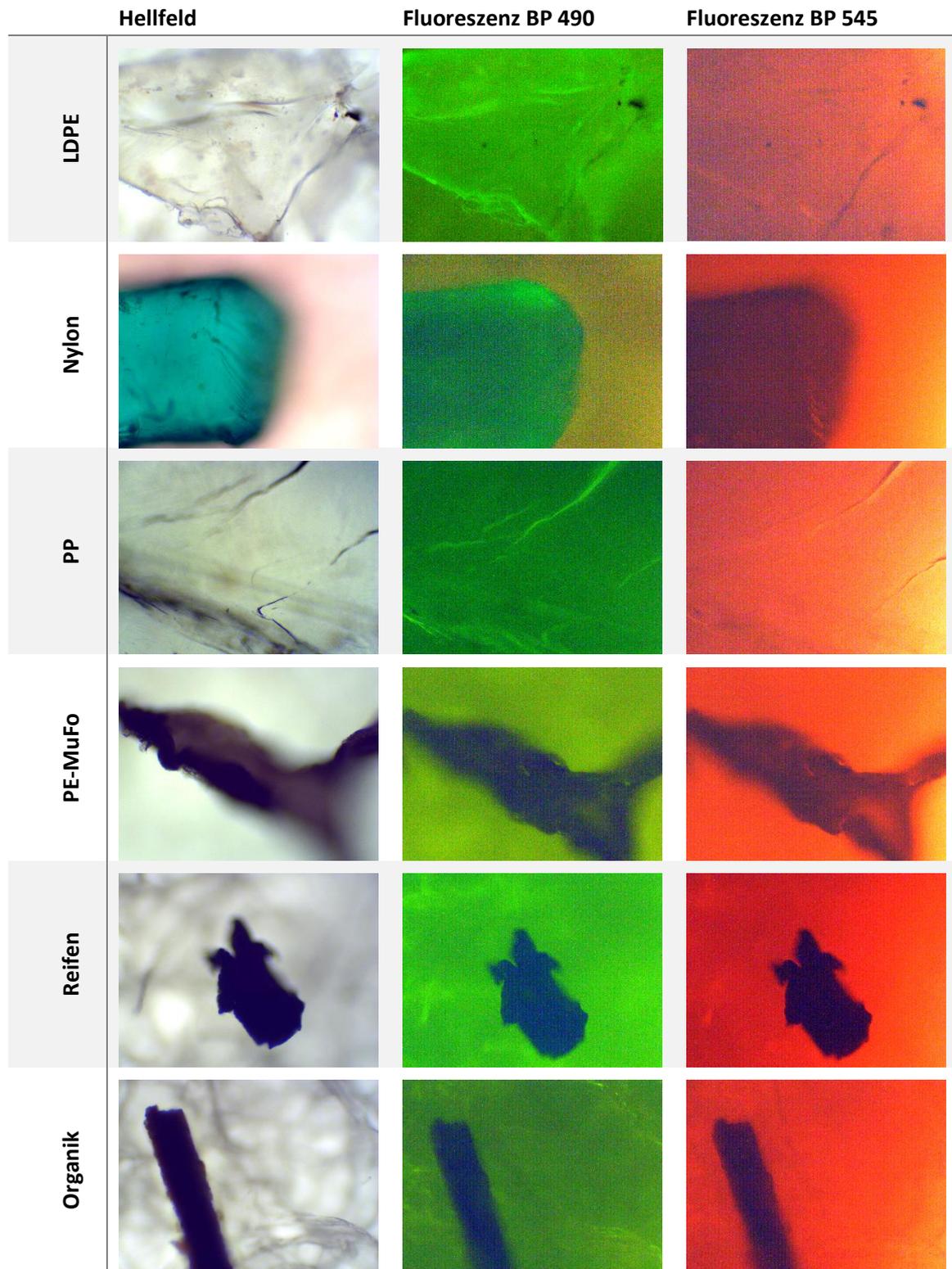


Abbildung 57: Aufnahmen mittels Fluoreszenzmikroskop von verschiedenen Referenz-Polymeren, Reifenpartikeln sowie Partikeln aus schwarzer PE-Mulchfolie und organischen Probenbestandteilen auf Cellulose-Filtern, angefärbt mit einer methanolischen Nilrot-Lösung.

## 6.5 Partikelgrößenverteilung

Tabelle 42: Ergebnisse zur Partikelgrößenverteilung für die Felder A bis E (in je 3x1 g Bodenprobe), sortiert nach den Kategorien Faser, Fragment, Kugel und Folie (gemäß der Größenklassifizierung nach Braun et al. <sup>37</sup>).

	Größenklasse	Faser	Fragment	Kugel	Folie
Feld A	> 5.000 µm	1	0	0	0
	5.000-1.000 µm	10	0	0	0
	1.000-500 µm	3	0	0	1
	500-100 µm	6	0	2	0
	100-50 µm	0	2	1	0
	50-10 µm	0	6	2	0
	10-5 µm	0	0	0	0
	5-1 µm	0	0	0	0
Feld B	> 5.000 µm	0	0	0	0
	5.000-1.000 µm	3	1	0	0
	1.000-500 µm	5	0	0	2
	500-100 µm	7	0	2	2
	100-50 µm	0	0	4	0
	50-10 µm	0	6	7	0
	10-5 µm	0	0	0	0
	5-1 µm	0	0	0	0
Feld C	> 5.000 µm	0	0	0	0
	5.000-1.000 µm	13	0	0	0
	1.000-500 µm	10	0	0	0
	500-100 µm	4	0	8	0
	100-50 µm	0	0	4	0
	50-10 µm	0	1	2	0
	10-5 µm	0	0	0	0
	5-1 µm	0	0	0	0
Feld D	> 5.000 µm	0	0	0	0
	5.000-1.000 µm	9	0	0	0
	1.000-500 µm	10	0	0	0
	500-100 µm	1	0	5	1
	100-50 µm	0	2	4	0
	50-10 µm	0	1	1	0
	10-5 µm	0	0	0	0
	5-1 µm	0	0	0	0
Feld E	> 5.000 µm	0	0	0	0
	5.000-1.000 µm	9	0	0	0
	1.000-500 µm	5	0	0	0
	500-100 µm	4	0	10	3
	100-50 µm	0	1	12	0
	50-10 µm	0	1	1	0
	10-5 µm	0	0	0	0
	5-1 µm	0	0	0	0
	Σ	100	21	65	9

