

# Chromatografische Verfahren zur Charakterisierung von Mikroplastik im Boden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Biowissenschaften der Goethe-Universität in

Frankfurt am Main

von

Axel Müller

aus Heilbronn

Frankfurt (2023)

(D30)



Vom Fachbereich Biowissenschaften der Goethe-Universität  
Frankfurt am Main angenommen als publikationsbasierte  
Dissertation.

**Dekan:**

**Prof. Dr. Sven Klimpel**

Institut für Ökologie, Evolution und Diversität  
Integrative Parasitologie and Tierphysiologie  
Goethe-Universität, Frankfurt am Main  
Max-von-Laue-Str. 13  
60438 Frankfurt am Main

**Gutachter:**

**Prof. Dr. Henner Hollert**

Institut für Ökologie, Evolution und Diversität  
Evolutionsoökologie und Umwelttoxikologie  
Goethe-Universität, Frankfurt am Main  
Max-von-Laue-Str. 13  
60438 Frankfurt am Main

**Prof. Dr. Andreas Schäffer**

Lehrstuhl für Umweltbiologie und -chemodynamik  
RWTH Aachen Universität  
Kackertstraße 10  
52072 Aachen

**Datum der Disputation:** 30.Oktober 2023



## **Vorwort**

Die vorliegende Dissertation ist publikationsbasiert (kumulativ) angelegt. Die Einleitung gibt eine Einführung in das Thema, Hintergrundinformationen und den wissenschaftlichen Kontext zu den von mir in Kooperation veröffentlichten promotionsrelevanten Publikationen. Im anschließenden Ergebnisteil werden die Publikationen einzeln zusammengefasst. Im abschließenden Diskussionsteil werden die Publikationen in einem übergeordneten Kontext diskutiert. Die drei (ISI-) Publikationen werden im Anhang in voller Länge aufgeführt. Im Verlauf dieser Arbeit dienen römische Ziffern (I-III) als Querverweise der einzelnen Publikationen. Diese sind unter den folgenden Titeln in den jeweiligen Fachzeitschriften erschienen:

- I.** Müller A., Kocher B., Altmann K., Braun U. (2022) Determination of tire wear markers in soil samples and their distribution in a roadside soil. *Chemosphere* 294: 133653
  
- II.** Müller A., Goedecke C., Eisentraut P., Piechotta C., Braun U. (2020) Microplastics analysis using chemical extraction followed by LC-UV analysis: a straightforward approach to determine PET content in environmental samples. *Environmental Sciences Europe* 32: 85
  
- III.** Müller A., Becker R., Dorgerloh U., Simon F.-G., Braun U. (2018) The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics. *Environmental Pollution* 240: 639-646

Alle drei Publikationen basieren auf Forschungsarbeiten, durchgeführt an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin. **I** und **II** entstanden im Rahmen des Projektes „Plastik in Böden – Vorkommen, Quellen, Wirkungen“. Dieses wurde finanziert vom Umweltbundesamt und trägt die Forschungskennzahl 3717 72 232 0.



## Zusammenfassung

Seit Jahrzehnten finden Kunststoffe aufgrund ihrer vorteilhaften Materialeigenschaften wie z. B. Formbarkeit und im Vergleich zu Glas oder Metall geringe Kosten und leichtes Gewicht, vermehrt Anwendung in allen Bereichen des täglichen Lebens. Einhergehend gelangen Kunststoffe zunehmend in die Umwelt, und reichern sich dort an. Besondere Aufmerksamkeit erfahren Partikel im Größenbereich von 1-1000  $\mu\text{m}$ , sogenanntes Mikroplastik (MP), welches entweder direkt eingetragen wird oder in der Umwelt durch Fragmentierung größerer Plastikteile entsteht. Lange Zeit fokussierte sich die MP-Forschung vorrangig auf aquatische Ökosysteme, obwohl Schätzungen davon ausgehen, dass die Kunststoffeinträge in terrestrischen Ökosystemen um ein Vielfaches höher sind. Besonders relevante Eintragspfade sind neben der unsachgemäßen Entsorgung von Abfällen, die landwirtschaftliche Klärschlamm- und Kompostdüngung und der zunehmende Einsatz von Mulchfolien, sowie der im Straßenverkehr generierte Reifenabrieb.

Für eine Abschätzung und Bewertung der MP-Belastung in Böden sind analytische Messungen von MP in Umweltproben essenziell, derzeit jedoch kaum existent, da MP im Boden partikulär und heterogen verteilt vorliegt und deshalb nur schwierig zu detektieren ist. Die für viele Analyseverfahren notwendige Isolation der Kunststoffpartikel, sowie die für repräsentative Messungen erforderliche Aufbereitung großer Probenvolumina stellen besondere analytische Herausforderungen mit großem Kosten- und Zeitaufwand dar. Chromatografische Verfahren finden wenig Anwendung, bieten aber vorteilhafte Voraussetzungen als Screeningverfahren für die Untersuchung von Böden, da sie nicht zwangsweise eine Partikelisolation verlangen, und zudem als Ergebnis einen Massegehalt liefern.

Diese Dissertation zeigt drei Anwendungen Chromatografie basierter Analyseverfahren zur Charakterisierung von MP im Boden. Erstmals wurde die Thermo-Extraktion-Desorption-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (TED-GC/MS) für die Analytik von Reifenabrieb in realen Umweltproben angewandt bei minimaler Probenaufbereitung. Dafür wurde ein Straßenrandboden umfangreich beprobt und analysiert, und es konnte neben der Eignung der analytischen

Methode auch eine repräsentative Probenahmestrategie und räumliche Verteilungsmuster von Reifenabrieb im Boden demonstriert werden.

Der zweite Forschungsschwerpunkt lag auf der Methodenentwicklung und -validierung eines neuartigen chemischen Extraktionsverfahrens für die Bestimmung von Polyestern in Bodenproben. Das Verfahren basiert auf der hydrolytischen Spaltung von Polyestern in ihre Monomere, deren flüssigchromatografische Abtrennung von Matrixbestandteilen und der Detektion mittels UV-Absorption. Das Verfahren verlangt neben der Extraktion keine weiteren Probenaufbereitungsschritte, ist für unterschiedliche Umweltmatrizes geeignet und ist damit z. B. prädestiniert für den Nachweis von Polyesterfasern auf gedüngten landwirtschaftlichen Flächen.

MP ist nicht nur aufgrund seiner Persistenz problematisch, sondern auch, weil es hydrophobe organische Schadstoffe aus dem Umweltmedium anreichern und transportieren kann. Maßgeblich für das Sorptionsverhalten sind die Materialeigenschaften des zugrunde liegenden Kunststoffes, welche Änderungen durch Alterungsprozessen unterliegen. Der Zusammenhang zwischen Materialalterung und Sorptionsverhalten wurde in früheren Studien kontrovers diskutiert und ist der dritte Teil dieser Arbeit. In einem Sorptionsexperiment konnte mittels Headspace-Gaschromatografie mit Flammenionisations-Detektion die Aufnahme von Aromaten an den Kunststoffen Polypropylen und Polystyrol quantifiziert werden. Die Kunststoffe wurden materialwissenschaftlich charakterisiert, teilweise künstlich gealtert und die daraus resultierende Änderungen der Materialeigenschaften sowie einhergehenden Änderungen des Sorptionsverhaltens erfasst. Dadurch war es möglich den Einfluss einzelner Materialeigenschaften auf das Sorptionsverhalten zu bewerten, Rückschlüsse auf zugrunde liegende Sorptionsmechanismen zu treffen und zu zeigen, dass in vorliegendem Experiment die Polymeralterung bei MP nicht zu einer erhöhten Schadstoffsorption führte.



## Abstract

For decades, polymers have been increasingly used in all areas of daily life due to their advantageous material properties such as stability and low density. At the same time, polymers are increasingly entering the environment, where they accumulate. Particles in the size range of 1-1000  $\mu\text{m}$ , so-called microplastics (MP), receive special attention. MP are either directly introduced in the environment or formed by fragmentation of larger plastic parts. First MP investigations focused on marine ecosystems, even though estimates suggest that plastic inputs to terrestrial ecosystems are much higher. In addition to improper disposal of waste, relevant input pathways for MP include agriculture with sewage sludge and compost fertilization and the usage of mulch films, as well as traffic-related tire abrasion.

Analytical measurements of MP in environmental samples are essential for assessing MP contamination in soils, but are scarce so far. MP are present as particles and heterogeneously distributed in soils and are therefore difficult to detect. Isolation of plastic particles, which is required for many analytical methods, as well as the preparation of large sample volumes needed for representative measurements are analytical challenges that involve high cost, time, and effort. Chromatographic methods do not necessarily require particle isolation and deliver mass contents, and therefore are suitable as screening methods for the investigation of soils, but have rarely been used in MP analysis so far.

This dissertation shows three applications of chromatographic analytical methods for the characterization of MP in soils. For the first time, thermal extraction-desorption gas chromatography-mass spectrometry (TED-GC/MS) was used to analyze tire wear in real environmental samples with minimal sample preparation. For this purpose, a roadside soil was extensively sampled and analyzed. The suitability of the analytical method was demonstrated as well as the representativity of the sampling strategy. The study shows spatial distribution patterns of tire wear in the soil.

The second research focus was the development and validation of a chemical extraction method for the determination of polyesters in soil samples. The method is based on hydrolytic decomposition of polyesters, separation of the monomers from the environmental matrix by liquid chromatography and their detection by

UV absorption. The method does not require an additional sample preparation step, is applicable for various environmental matrices, and is thus suitable for the detection of polyester fibers on fertilized agricultural land.

MP is not only problematic because of its persistence in the environment, but also because they can accumulate and transport hydrophobic organic pollutants from the environmental medium. This sorption behavior is determined by the material properties of the polymers, which are subject to change through aging processes. The relationship between polymer aging and sorption behavior has been controversially discussed in previous studies and is the third research focus of this work. In a sorption experiment, headspace gas chromatography with a flame ionization detector was used to quantify the uptake of aromatics by polypropylene and polystyrene pellets. The polymers were partly artificially aged, and the resulting changes in material properties were recorded using suitable polymer characterization methods. The influence of individual material properties on sorption behavior was evaluated and conclusions about underlying sorption mechanisms were drawn. Furthermore, it was demonstrated that polymer aging does not lead to increased pollutant sorption under the given conditions.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	V
Abstract.....	VII
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis.....	XI
Abkürzungsverzeichnis .....	XI
1 Einleitung .....	1
1.1 Mikroplastik.....	1
1.2 Kunststoffe, Polymere, Plastik.....	2
1.2.1 Polymeralterung.....	3
1.3 Mikroplastik in der Umwelt .....	3
1.3.1 Vorkommen und Eintragspfade in terrestrische Ökosysteme .....	3
1.3.2 Reifenabrieb.....	4
1.4 Wirkungen von MP im Boden.....	5
1.4.1 Physikalische Eigenschaften des Bodens .....	5
1.4.2 Schadstoffsorption an Mikroplastik.....	6
1.4.3 Fauna.....	8
1.4.4 Flora .....	9
1.5 Analytik von Mikroplastik.....	10
1.5.1 Probenahme und Probenaufbereitung.....	10
1.5.2 Spektroskopische Verfahren .....	12
1.5.3 Thermoanalytische Verfahren .....	13
1.5.4 Chemische Extraktionsverfahren.....	16
1.6 Zielsetzung und Forschungsfragen .....	17
1.6.1 Der Nachweis von Reifenabrieb in Bodenproben mittels Thermo- Extraktion-Desorption-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (TED-GC/MS)....	17
1.6.2 Entwicklung eines chemischen Extraktionsverfahrens zum Nachweis von PET in Umweltproben .....	18
1.6.3 Der Einfluss photooxidativer Materialalterung auf die Sorption von organischen Schadstoffen an Mikroplastik .....	18

2	Ergebnisse.....	19
2.1	Der Nachweis von Reifenabrieb in Bodenproben mittels Thermo-Extraktion-Desorption-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (TED-GC/MS).....	19
2.2	Entwicklung eines chemischen Extraktionsverfahrens zum Nachweis von PET in Umweltproben .....	22
2.3	Der Einfluss photooxidativer Materialalterung auf die Sorption organischer Schadstoffe an Mikroplastik.....	25
3	Diskussion .....	29
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	38
5	Literatur .....	40
6	Anhang .....	49
6.1	Publikation I .....	49
6.2	Publikation II .....	58
6.3	Publikation III .....	69
6.4	Weitere Veröffentlichungen im Rahmen der Forschungsarbeit .....	78

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mittels TED-GC/MS detektierte SBR-Gehalte in Feinfraktionen von Bodenproben in Abhängigkeit von Beprobungstiefe und Abstand zur Straße. ...	20
Abbildung 2: SBR-Gehalte in Bodenproben eines Straßenrandes und darauf basierend berechnete Reifenabriebgehalte. ....	21
Abbildung 3: Konzentrationsabnahme von Ethylbenzol in wässriger Lösung über einen Zeitraum von 2 Wochen nach Zugabe von PS und PP Pellets, die teilweise zuvor künstlich gealtert wurden. Abgebildete Kurven basieren auf Modellwerten. ....	27

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Polymerart und entsprechende durch Pyrolyse entstehende Markersubstanz, die für die Mikroplastikanalytik mittels TED-GC/MS verwendet werden. ....	15
Tabelle 2: PET-Gehalte in Umweltproben, bestimmt mittels Extraktionsverfahren und TED-GC/MS. NG = Nachweisgrenze. BG = Bestimmungsgrenze. ....	24
Tabelle 3: Gegenüberstellung der Probenahmestrategien und analytischer Methoden zum Nachweis von Reifenabrieb in Bodenproben mehreren Studien.	33

## Abkürzungsverzeichnis

<b>μ</b>		<b>D</b>	
μm: Mikrometer.....	2	Dipenten: 2,4-Dimethyl-4-vinylcyclohexen .....	30
<b>A</b>		DSC: Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> ) .....	26
ASE: Beschleunigte Lösemittelextraktion ( <i>Accelerated Solvent Extraction</i> ) .....	35	<b>E</b>	
<b>B</b>		EC50: mittlere effektive Konzentration .....	32
BR: Butadien-Kautschuk ( <i>butadiene rubber</i> ).....	30		

<b>F</b>		<b>M</b>	
FeSO <sub>4</sub> : Eisen(II)-sulfat.....	12	mg: Milligramm .....	4
FTIR: Fourier-Transform- Infrarotspektrometrie .....	13	Mio: Millionen.....	1
<b>G</b>		mL: Milliliter.....	22
Headspace-GC-FID.....	25	MP: Mikroplastik .....	1
GPC: Gel-Permeations- Chromatografie.....	26	<b>N</b>	
<b>H</b>		NaBr: Natriumbromid .....	11
h: Stunde .....	15	NaCl: Natriumchlorid.....	11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Wasserstoffperoxid.....	12	NaI: Natriumiodid .....	11
HBCD: 1, 2, 5, 6, 9, 10- Hexabromcyclodecan.....	37	NMR: Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> ) .....	35
<b>I</b>		NOEC: No Observed Effect Concentration .....	32
ICP-OES: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	22	NR: Naturkautschuk ( <i>natural rubber</i> )	30
<b>K</b>		<b>P</b>	
KD: Verteilungskoeffizient zwischen wässriger Phase und Polymerphase .....	27	PA: Polyamid .....	2
kg: Kilogramm.....	4	PAK: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe .....	6
kg a <sup>-1</sup> : Kilogramm pro Jahr .....	4	PBAT: Polybutylenadipat-terephthalat .....	24
KOH: Kaliumhydroxid .....	17	PBT: Polybutylenterephthalat .....	24
<b>L</b>		PC: Polycarbonat.....	2
Log K <sub>ow</sub> : logarithmierter Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Oktanol.....	27	PCB: Polychlorierte Biphenyle.....	6
		PE: Polyethylen .....	2
		PET: Polyethylenterephthalat .....	2
		PLA: Polylactid.....	9
		POP: Persistente organische Schadstoffe ( <i>persistent organic pollutants</i> ).....	6
		PP: Polypropylen .....	2
		PS: Polystyrol .....	2
		PVC: Polyvinylchlorid.....	2

Pyr-GC/MS: Pyrolyse-  
Gaschromatografie-  
Massenspektrometrie .....14

## R

R<sup>2</sup>: Bestimmtheitsmaß .....27

RA: Reifenabrieb .....4

## S

SBR: Styrol-Butadien-Kautschuk  
(*styrene butadiene rubber*) .....19

SBS: Styrol-Butadien-Styrol.....31

## T

t: Tonne .....1

t a<sup>-1</sup>: Reifenabrieb pro Jahr .....4

TAAE: tert-Amylethylether .....28

TED-GC/MS: Thermo-Extraktion-  
Desorption-Gaschromatografie-  
Massenspektrometrie ..... 14

TGA-FTIR: Thermogravimetrische  
Analyse gekoppelt mit Fourier-  
Transform Infrarotspektroskopie... 14

TGA-MS: Thermogravimetrische  
Analyse-Massenspektrometrie ..... 14

TRWP: Reifen-Straßenabrieb-Partikel  
(*tire road wear particle*)..... 29

## X

XPS:  
Röntgenphotoelektronenspektroskopie  
(*X-ray photoelectron spectroscopy*) ..... 25

## Z

ZnCl<sub>2</sub>: Zinkchlorid ..... 11





# 1 Einleitung

Alle Bereiche unseres täglichen Lebens sind von Kunststoffen geprägt und seit Jahrzehnten ersetzen diese zunehmend die klassischen Materialien. Die Produktionsmenge an Kunststoffen steigt seit den 1950-er Jahren stetig an und betrug 2020 367 Mio. t (PlasticsEurope 2021), einschließlich Polyester sogar über 400 Mio. t (<https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyesters.html>). Schätzungen gehen davon aus, dass 10 % der produzierten Kunststoffe in die Umwelt gelangen (Thompson et al. 2004).

Erstmalig wurde in den 1970-er Jahren über das Auftreten von Kunststoffen in Küstengewässern berichtet (Carpenter et al. 1972, Colton et al. 1974). Anfang der 2000-er Jahre wurde der Verbleib des eingebrachten Plastikmülls in der marinen Umwelt thematisiert (Thompson et al. 2004), und folglich wurden marine Ökosysteme in den letzten zwei Dekaden intensiv untersucht. Schätzungen gehen davon aus, dass allein im Jahre 2010 global 12,7 Mio. t Plastik ins Meer gelangten, Tendenz steigend (Jambeck et al. 2015). Ungefähr dieselbe Menge (14 Mio. t) könnte sich heute bereits am Meeresboden wiederfinden (Barrett et al. 2020). Allein über Flüsse könnten 1,15-2,41 Mio. t Kunststoffe jährlich in die Meere transportiert werden (Lebreton et al. 2017). Obwohl ein Großteil der Plastikverschmutzung im Meer auf Landwegen in die Ozeane gelangt, ist der Zustand terrestrischer Ökosysteme in Bezug auf Kunststoffeinträge weitestgehend unbekannt (He et al. 2018). Diese Wissenslücke ist besonders alarmierend, da der Eintrag von Kunststoffen in terrestrischen Ökosystemen 4- bis 23-fach höher sein könnte als in ozeanischen Ökosystemen (Horton et al. 2017). Im Kontext der globalen Plastikverschmutzung wird die größte Aufmerksamkeit den besonders kleinen Partikeln zuteil, dem sogenannten *Mikroplastik (MP)*.

## 1.1 Mikroplastik

Mit dem heutigen Wissen kann Mikroplastik (MP) als ubiquitärer Kontaminant betrachtet werden und kann selbst an abgelegenen Orten ohne direkten anthropogenen Einfluss nachgewiesen werden, wie etwa in arktischen Eisbohrkernen (Peeken et al. 2018) oder alpinen Bergseen (Free et al. 2014). MP kann als Fragmente, Fasern, oder Granulate vorliegen und wird unterschieden in primäres und sekundäres MP (Cole et al. 2011). Primäres MP sind Kunststoffe, die

industriell in mikroskopischer Größe gefertigt werden, und beispielsweise als Schleifmittel in Pflegeprodukten wie Gesichtereinigern und Zahnpasta Verwendung finden. Als sekundäres MP werden Partikel beschrieben, die in der Umwelt aus der Fragmentierung größerer Kunststoffteile entstehen. MP wird definiert als in Wasser unlösliche Kunststoffpartikel mit einer Größe von 1-1000 µm (Hartmann et al. 2019, ISO/TR 21960: 2020).

## 1.2 Kunststoffe, Polymere, Plastik

Der Begriff Kunststoffe, umgangssprachlich Plastik, umfasst nach Definition nur die thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffe. Thermoplasten sind häufig gefundene MP-Partikel und beinhalten u. a. gelistet in abfallender Reihenfolge nach Produktionsvolumen Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS), Polyamid (PA) und Polycarbonat (PC) (PlasticsEurope 2019). Sie sind aus unverzweigten oder nur wenig verzweigten Kohlenstoffketten aufgebaut, und zeigen in einem bestimmten Temperaturbereich ein reversibles Schmelzverhalten. Beim Erstarren der Schmelze können sich die Molekülketten faltenförmig ordnen und kristalline Bereiche bilden, welche von ungeordneten amorphen Bereichen unterbrochen werden. PE, PP, PET und PA liegen teilkristallin vor, während PS und PVC nur amorphe Bereiche aufweisen. Thermoplasten werden oft für Verpackungszwecke genutzt. Zu den Duroplasten, welche beim Erhitzen irreversibel chemisch verändert werden, gehören beispielsweise Polyurethanschäume und Epoxidharze. Duroplasten zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus und finden entsprechend Anwendung in Faserverbundwerkstoffen oder im Sportgerätebau.

Elastomere, chemisch modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs wie Viskose sowie hauptsächlich auf synthetischen Polymeren basierende Produkte wie Textilfasern oder Beschichtungen sind von der Definition als Kunststoff ausgeschlossen. Sie werden aber in der MP-Forschung ebenfalls betrachtet, da auch aus ihnen Partikel entstehen, die als synthetische Polymere identifiziert werden (Braun 2021). Zu den Elastomeren zählen u. a. Kautschukverbindungen, natürlichen und synthetischen Ursprungs. Dies beinhaltet auch Styrol-Butadien-Kautschuk, welcher in großem Maßstab produziert wird und einen wesentlichen Bestandteil von Reifenmaterial ausmacht.

### 1.2.1 Polymeralterung

Polymere unterliegen in der Umwelt chemischen, physikalischen, mechanischen und biologischen Alterungsprozessen, welche neben einer fortschreitenden Fragmentierung auch Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften zur Folge haben. Die Exposition gegenüber Sonnenstrahlung ist der bedeutendste Alterungsprozess. Solare UV-Strahlung initiiert eine autokatalytische Oxidation, insbesondere an der exponierten Oberfläche der Partikel, welche einen Kettenbruch im Polymer induziert (Barnes et al. 2009, Andrady 2011, Andrady 2017).

Abhängig vom Polymertyp führt dieser Oxidationsprozess zur Bildung funktioneller Gruppen wie Ketonen, Estern, Carboxylaten oder Hydroxylgruppen und damit zu hydrophileren Eigenschaften des Polymers (Mato et al. 2001). Des Weiteren führen oxidative Bedingungen bei Polyolefinen zu Kettenspaltungen und folglich zu einer Verringerung des Molekulargewichts (Celina 2013). Dieser Prozess kann bei teilkristallinen Polymeren den Anteil der kristallinen Phase verändern und flexiblere Kettensegmente freisetzen (Fayolle et al. 2008). Weitere Degradationsmechanismen neben der Photooxidation sind der mechanische Abrieb durch bspw. Wind und Wellen, die Biodegradation bei Besiedlung der Polymeroberfläche durch mikrobielle Gemeinschaften, die thermooxidative Degradation, welche zu einem langsamen oxidativen Kettenbruch führt, die Thermodegradation bei hohen Temperaturen und die Hydrolyse bei Kontakt mit Wasser (Andrady 2011).

## 1.3 Mikroplastik in der Umwelt

### 1.3.1 Vorkommen und Eintragspfade in terrestrische Ökosysteme

Neben dem *Littering*, dem achtlosen Wegwerfen und Liegenlassen von Abfall, ist die Agrarwirtschaft ein möglicher Eintragspfad für MP in terrestrischen Ökosystemen, insbesondere in den Böden. Untersuchungen von landwirtschaftlich genutzten Böden ergaben höchst variable Gehalte zwischen 0,34 Partikel  $\text{kg}^{-1}$  in einem ausschließlich mit Gülle gedüngten Getreidefeld in Oberfranken bis hin zu durchschnittlich 18.760 Partikel  $\text{kg}^{-1}$  in einem über Jahre intensiv bewirtschafteten Gewächshausboden in China (Liu et al. 2018, Piehl et al. 2018, Zhang and Liu 2018, Chen et al. 2020, Ding et al. 2020, Boughattas et al. 2021). Besonders die zunehmende Foliennutzung (Steinmetz et al. 2016, Zhang and Liu 2018) und die

weltweite Düngung mit Klärschlamm und Kompost aus Siedlungsabfällen (Watteau et al. 2018, Weithmann et al. 2018) sind als MP-Quellen zu nennen. Allein für Europa wurde geschätzt, dass durch die Klärschlammdüngung jährlich 63.000-430.000 t MP auf landwirtschaftliche Nutzflächen gelangen (Nizzetto et al. 2016). Klärschlamm enthält Fasern und primäres MP aus Wäscherei-, Kosmetik- und Hygieneprodukten, welche größtenteils in Wasseraufbereitungsanlagen zurückgehalten und im Klärschlamm abgeschieden werden (Carr et al. 2016). Abhängig vom Behandlungsverfahren weist Klärschlamm bis zu 34.000 Partikel  $\text{kg}^{-1}$  (Mahon et al. 2017, Corradini et al. 2019) oder Massengehalte bis zu 12.000  $\text{mg kg}^{-1}$  auf (Dierkes et al. 2019, Zhang et al. 2019). Durch die Bewässerung mit aufbereitetem Abwasser kann ebenfalls MP in Agrarsysteme eingetragen werden, was besonders in ariden Gegenden von Bedeutung ist (Boughattas et al. 2021, Pérez-Reverón et al. 2022).

### 1.3.2 Reifenabrieb

Ein weiterer, in Bezug auf Masse der wichtigste, Eintragspfad für MP in Böden, ist der Abrieb von Reifenmaterial im Verkehr. Die Masse des erzeugten Reifenabriebs (RA) wird für die Europäische Union auf 1.327.000  $\text{t a}^{-1}$  und für Deutschland auf 133.000  $\text{t a}^{-1}$  RA geschätzt (Wagner et al. 2018). Letzteres entspricht 1,60  $\text{kg a}^{-1}$  pro Einwohner. Global wurde eine jährliche Emission von 0,81  $\text{kg}$  pro Einwohner berechnet (Kole et al. 2017).

Ein Großteil des generierten RA gelangt von der Straße in die Umwelt. Der jährliche Eintrag von RA in die schweizerische Umwelt wurde modelliert und auf 0,98 +/- 0,35  $\text{kg}$  pro Einwohner geschätzt (Sieber et al. 2020). Während für das Einzugsgebiet der Seine mit 1,8  $\text{kg a}^{-1}$  pro Einwohner zwar höhere Eintragsraten modelliert wurden (Unice et al. 2019), entspricht der Anteil der in anliegende limnische Ökosysteme gelangt, mit 18 % nahezu der von Sieber et al. berechneten Rate von 22 %. Der Transport in anliegende Gewässer über den Oberflächenabfluss ist vorrangig für Partikel  $< 50 \mu\text{m}$  möglich, während Partikel  $> 100 \mu\text{m}$  im Straßenkehricht verbleiben (Klößner et al. 2020).

RA ist oft mit Straßenbelagpartikeln und Bremsstaub assoziiert. Diese Heteroaggregate weisen ein Dichte von 1,5-1,8  $\text{g cm}^{-3}$  auf (Klößner et al. 2019). Aufgrund der Dichte des Reifenmaterials und der Partikelgröße ist ein

luftgetragener Transport von Reifenmaterial eher zweitrangig. Vielmehr gehen Schätzungen davon aus, dass 60-80 % der generierten Reifenpartikel mit dem Oberflächenabfluss transportiert werden und im straßennahen Oberboden verbleiben (Klößner et al. 2020, Sieber et al. 2020, Baensch-Baltruschat et al. 2021). Bisher existieren nur wenige Studien die RA im Boden des Straßenrandes quantifizieren und zudem mit höchst unterschiedlichen Ergebnissen von 200-158.000 mg RA pro Kilogramm Boden (Fauser et al. 2002, Unice et al. 2013, Baensch-Baltruschat et al. 2020, Rødland et al. 2022). Über die räumliche Verteilung von RA im Boden ist bisher wenig bekannt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Verteilungsmuster denen von Schwermetallen ähneln und eine exponentielle Abnahme mit zunehmender Distanz zur Straße und mit zunehmender Tiefe ist zu erwarten (Wheeler and Rolfe 1979, Werkenthin et al. 2014).

#### 1.4 Wirkungen von MP im Boden

Bisher untersuchten nur wenige Studien die Auswirkungen von MP im Boden. Größtenteils handelt es sich dabei nicht um Umweltstudien, sondern um Laborexperimente, in denen relativ hohe MP-Gehalte eingesetzt wurden. MP kann von Tieren aufgenommen werden, Schadstoffe sorbieren und in tiefere Bodenschichten transportieren, Keimung und Wachstum von Pflanzen beeinflussen, mikrobielle Gemeinschaften verändern, und sogar die physikalischen Eigenschaften des Bodengefüges können durch MP verändert werden. Im folgenden Abschnitt werden die Auswirkungen von MP im Boden kurz beschrieben.

##### 1.4.1 Physikalische Eigenschaften des Bodens

Ein Eintrag von MP im Boden kann zu Veränderungen des Bodengefüges führen. Dies ist zum einen abhängig von Polymertyp und Partikelform, wobei Fasern einen größeren Effekt haben als Fragmente oder sphärische Partikel, und zum anderen von der Bodenart und der einhergehenden Korngrößenverteilung. In einem 5-wöchigen Freilandexperiment wurden einem lehmigen Sandboden in Gehalten bis zu 2 %, PE und PA als Partikel und Polyester und Polyacryl als Fasern zugesetzt. Dies resultierte bei allen Polymeren in einer geringeren Schüttdichte der Bodenmatrix. Bei Zugabe von Fasern wurde außerdem eine Reduktion der mikrobiellen Aktivität beobachtet. Bei Polyesterfasern zeigte sich zudem eine

erhöhte Wasserhaltekapazität (de Souza Machado et al. 2018). Gegensätzlich Ergebnisse ergaben sich in einem 1-jährigen Freilandexperiment, und die Anzahl an Feinporen ( $< 30 \mu\text{m}$ ), und die verbundene Wasserhaltekapazität reduzierte sich durch Zugabe von Polyesterfaser (Zhang et al. 2019).

Rillig und Lehmann berichteten über eine Implementierung von Polyesterfasern in Bodenaggregaten (Lehmann et al. 2019, Rillig and Lehmann 2020). Das Bodengefüge bedingt in welchem Umfang ein Gasaustausch im Boden stattfindet und beeinflusst ablaufende Oxidations- und Mineralisationsprozesse des Stickstoff- und Kohlenstoffkreislaufes. In einem Laborexperiment zeigte sich bei einem stark gedüngten Boden in Gegenwart von 0,4 % Polyester-Fasern eine erhöhte Mineralisationsrate und damit  $\text{CO}_2$ -Emission, wohingegen die Denitrifikationsrate reduziert wurde und damit weniger  $\text{NO}_2$  freigesetzt wurde, im Vergleich zum Kontrollboden (Rillig et al. 2021).

#### 1.4.2 Schadstoffsorption an Mikroplastik

Sowohl organische als auch anorganische Stoffe können auf oder in MP sorbiert und angereichert werden. Wie sehr ein Stoff an MP sorbiert, ist abhängig von den Materialeigenschaften des Polymers als Sorbenten und zum anderen vom molekularen Aufbau des sorbierten Stoffes als Sorbat und ist positiv korreliert mit dessen Hydrophobizität (Hartmann et al. 2017, Wang et al. 2018). MP weist deshalb oft vielfach höhere Konzentrationen an persistenten organischen Schadstoffen (POP; *persistent organic pollutants*) auf als das umgebende Umweltmedium, in dem es gefunden wurde (Mato et al. 2001, Endo et al. 2005, Teuten et al. 2009, Antunes et al. 2013, Rochman et al. 2013). In marinem MP wurden teilweise Konzentrationen an Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Polychlorierten Biphenylen (PCB) gemessen, die die Konzentration im Meerwasser um den Faktor  $10^6$  überstiegen (Mato et al. 2001, Hirai et al. 2011, Rochman et al. 2013). Dennoch ist in marinen Ökosystemen die Funktion von MP für den Transport und die Bioakkumulation von POPs unbedeutend im Vergleich zu natürlichen Sedimenten und zur Nahrungsaufnahme (Bakir et al. 2016, Koelmans et al. 2016).

Ob MP als Senke oder Quelle für POP im Boden gilt, ist abhängig vom Polymer, dem Schadstoff und der Schadstoffverteilung/Gefälle zwischen Boden und

Plastikpartikel. Werden "neutrale" MP-Partikel einem kontaminierten Boden zugesetzt, binden sie hydrophobe POP und reduzieren auch die Bioakkumulation. Werden beispielsweise Regenwürmer gegenüber sehr hohen MP-Gehalten (5-10 %) exponiert, kann beobachtet werden, dass dies zu einer Abreicherung an PAK und PCB im Regenwurm führt (Wang et al. 2019). Werden jedoch POP-beladene Partikel zugesetzt erhöhen sie die Bioakkumulation und dienen als Quelle. In einem weiterführenden Experiment konnte gezeigt werden, dass Regenwürmer eine höhere Menge an POP aufnehmen, wenn POP in der Bodenmatrix gebunden vorliegen, anstatt wenn sie über pre-kontaminierte MP zugesetzt werden (Wang et al. 2020). Das verwendete PE weist eine stärkere Sorption für PAK und PCB auf als die organische Substanz in der verwendeten Bodenmatrix. In diesem Fall wird die Bioverfügbarkeit von PAK und PCB durch MP eingeschränkt. Allerdings ist eine Desorption der POP von MP in das Porenwasser der Bodenmatrix ebenfalls möglich. Sie ist abhängig von der Polymerart und erfolgt bei PS langsamer als bei PE (Wang et al. 2020).

Bei den anorganischen Schadstoffen, die von MP sorbiert werden, handelt es sich vorrangig um Schwermetalle (Holmes et al. 2012, Rochman et al. 2014, Turner and Holmes 2015, Hodson et al. 2017). Neben den Materialeigenschaften des Kunststoffes und dem Vorhandensein eines Biofilms auf der Polymeroberfläche, ist für die Sorption ebenfalls entscheidend, in welcher Spezifikation das Metall vorliegt. Im Boden liegen Schwermetalle oft gebunden in organischen Komplexen mit Huminstoffen und nicht als freie Ionen vor (Turner and Holmes 2015). Mit zunehmendem Organikgehalt einer Bodenmatrix wird deshalb beispielsweise Zink eher an Partikeln der Bodenmatrix als an PE sorbiert (Hodson et al. 2017).

Die Sorptionseigenschaften von Polymeren ändern sich, wenn diese in der Umwelt Alterungsprozessen unterliegen. Dieser Zusammenhang wurde in früheren Studien nur wenig beachtet (O'Connor et al. 2016, Jahnke et al. 2017). Entweder wurde ungealtertes Polymermaterial (Guo et al. 2012, Rochman et al. 2013, Hüffer and Hofmann 2016) verwendet oder Umweltproben unbekanntes Alters und mariner Herkunft untersucht (Endo et al. 2005, Karapanagioti and Klontza 2008, Antunes et al. 2013). Folglich bestanden zum Zeitpunkt der Veröffentlichung von **(III)** Wissenslücken in Bezug auf limnische und terrestrische Ökosysteme (Horton



et al. 2017) und den Einfluss des Polymer-Alterungszustands auf das Sorptionsverhalten (Hartmann et al. 2017).

### 1.4.3 Fauna

MP kann von Tieren fälschlicherweise für Nahrung gehalten und aufgenommen werden und wurde bisher u.a. in Muscheln, Wattwürmern (Van Cauwenberghe et al. 2015), Fischen (Lusher et al. 2013), und Vögeln nachgewiesen (Ryan et al. 1988, Tanaka et al. 2013, Tanaka et al. 2015). Dabei handelt es sich um Tiere verschiedener trophischer Ebenen, und eine Bioakkumulation oder vielmehr Biomagnifikation entlang der Nahrungskette ist gegeben (Farrell and Nelson 2013). Eine Schädigung auf den aufnehmenden Organismus tritt ein zu einem durch eine reduzierte Nahrungsverfügbarkeit, in Form einer reduzierten Aufnahme, da MP Nahrungspartikel ersetzt, und zum anderen durch eine mechanische Schädigung des Organismus, in Form von Entzündungen im Verdauungstrakt. Neben marinen Biota, wurden Effekte von MP auch in wirbellosen Bodentieren, wie Regenwürmer, Nematoden, Collembolen und Isopoden beobachtet (Zhu et al. 2019). Effekte reichen von reduzierten Wachstums-, Überlebens- und Fortpflanzungsraten, über Änderungen im Metabolismus, der Immunantwort, der Nahrungsaufnahme, bis hin zur Neurodegeneration und Änderungen der mikrobiellen Gemeinschaft im Verdauungstrakt (Zhu et al. 2019). Bei Achatschnecken zeigten sich eine reduzierte Nahrungsaufnahme und erhöhte Entzündungswerte nachdem sie PET-Mikrofasern ausgesetzt waren (Song et al. 2019). Regenwürmer zeigten nach 30 Tagen Exposition gegenüber 0,1 % PE-Partikeln (mittlerer Durchmesser: 103 µm) eine Biomasse-Reduktion (Boots et al. 2019). Nach einer Exposition gegenüber 1 % MP aus PE, PS, PET oder PP zeigte sich bei Fadenwürmern (*Caenorhabditis elegans*) eine signifikante Reduktion der Nachkommen im Vergleich zur Kontrollgruppe. Dies war der Fall für alle untersuchten Partikelklassen, 1000-630, 630-250 und < 250 µm, und Polymere, wobei bei PET schon bei 0,1 % ein signifikanter Effekt verzeichnet wurde (Kim et al. 2020). In Gegenwart von RA wurde bei Ringelwürmern eine erhöhte Sterblichkeit sowie eine geringere Reproduktion nachgewiesen (Ding et al. 2020). Neben der direkten Schädigung von MP-Partikeln auf aufnehmende Organismen, kann eine Desorption von zuvor sorbierten Schadstoffen während der Verdauung eine zusätzliche Bedrohung darstellen (Rochman et al. 2013). Eine



positive Korrelation zwischen der Aufnahme von MP und der Aufnahme von Chemikalien wurde bei Seevögeln und Wattwürmern beobachtet (Besseling et al. 2013, Tanaka et al. 2013). Ähnliche Beobachtungen konnten bei Bodenorganismen unter natürlichen und nicht simulierten Bedingungen bisher nicht bestätigt werden.

Eine Übertragung von ökotoxikologischen Laboruntersuchungen auf Ökosysteme ist bisher im Bereich Boden noch unzureichend möglich, weil bisher kaum Messungen von realen Umweltproben vorliegen. Dadurch ist es nicht möglich, einzuschätzen inwiefern die in Laborversuchen verwendeten und mehrere Größenordnungen abdeckenden MP-Mengen, sowie die sorbierten POP-Konzentrationen realen Umweltbedingungen entsprechen.

#### 1.4.4 Flora

Die Gegenwart von MP kann das Wachstum von Pflanzen beeinflussen. In einem Modellversuch mit Frühlingszwiebeln zeigten diese nach Zugabe von 2 % PA-Partikeln im Boden eine Verdopplung des Wassergehalts in den Zwiebeln, während die Zugabe von expandiertem PS, PET oder PP zu einer Abnahme führte (de Souza Machado et al. 2019). In einem weiteren Topfversuch mit Weizen verringerte sich bei 1 % Zugabe von Mulchfolienresten sowohl die über- als auch unterirdische Biomasse. Auffallend war, dass die negativen Auswirkungen bei biologisch abbaubarem Polyester und Stärke basierendem Polymer stärker ausgeprägt waren als bei PE (Qi et al. 2018). In Gegenwart von Polylactid (PLA) oder Textilfasern war die Keimung von Roggensenen beeinträchtigt (Boots et al. 2019).

Eine Aufnahme von MP in Pflanzen ist laut erster Studien sehr unterschiedlich für verschiedene Pflanzenarten. Selbst 40 nm große PS-Partikel konnten nicht in das Wurzelgewebe von *Arabidopsis thaliana* aufgenommen werden (Taylor et al. 2020), während bei Reis eine Aufnahme von 80 nm und 1 µm großen PS-Partikel nachgewiesen werden konnten. Die Partikel wurden in das Wurzelinnere aufgenommen und über den Stängel bis in die Blätter transportiert (Liu et al. 2022). Eine aktuelle Studie zeigte kürzlich die Aufnahme von 5-50 µm PA-Partikel in das Wurzelgewebe von Birken und lieferte damit erstmals den Beweis, dass MP von hölzernen Pflanzen aufgenommen werden kann (Austen et al. 2022).

## 1.5 Analytik von Mikroplastik

Für den Nachweis von MP können verschiedene Analytikverfahren angewendet werden. Im folgenden Abschnitt werden die häufigsten Methoden und Probenvorbereitungsschritte, die derzeit Anwendung finden, kurz vorgestellt. Da die MP-Forschung ihren Ursprung in der marinen Forschung hat, wurden viele Verfahren von wässrigen Proben auf Feststoffproben adaptiert. Weil MP in Umweltmedien partikulär und nicht gelöst vorliegt, ist hierin auch eine analytische Herausforderung zu sehen. Um MP aus der partikulären Bodenmatrix zu isolieren ist eine im Vergleich zu Wasserproben komplexere Probenaufbereitung erforderlich.

### 1.5.1 Probenahme und Probenaufbereitung

MP findet sich als heterogen verteilte Partikel im Boden wieder. Daraus ergibt sich die Herausforderung eine Bodenprobe zu gewinnen, deren Messung eine Aussage zu einem repräsentativen MP-Gehalt am Probenahmestandort zulässt. Das Probenvolumen früherer Studien reichte von ca. 10 g, gewonnen als Einzelprobe bis hin zu 30 kg Mischproben aus 20 Einzelproben (Fauser et al. 2002, Zubris and Richards 2005, Piehl et al. 2018, Zhang and Liu 2018, Rødland et al. 2022). Statistisch kann ein Minimalprobenvolumen berechnet werden in Abhängigkeit einer zulässigen maximalen Standardabweichung des ermittelten MP-Gehalts einer Mischprobe. Ausgehend von der Partikelgröße  $< 1$  mm und angenommenen MP-Gehalten  $< 10$  mg  $\text{Kg}^{-1}$  ist das Mindesvolumen einer Mischprobe 1 Liter (Braun et al. 2021). Genormte Vorgaben zur Beprobung von MP in Böden gibt es bisher nicht (ISO/TR 21960: 2020). Eine Überprüfung einer Bodenprobenahme in Bezug auf Wiederfindung und Repräsentativität anhand von realen Umweltproben konnte bisher nicht durchgeführt werden.

#### *Probenaufbereitung zur Reduktion anorganischer Matrixbestandteile*

Insbesondere bei Boden und Sedimentproben ist das Abtrennen der partikulären anorganischen Matrix ein wesentlicher und notwendiger Bestandteil der Probenaufbereitung vieler Analytikverfahren. Dies ist einerseits erforderlich, um den MP-Gehalt in der Probe so weit anzureichern, dass die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des jeweiligen analytischen Verfahrens überschritten werden. Zum anderen ist es notwendig, um repräsentative Messungen durchzuführen. MP ist, weil nicht gelöst, in Bodenproben nicht homogen verteilt.

Wird eine Bodenprobe durch Abscheiden der anorganischen Matrix reduziert, steigt bei gleichbleibender Analysemasse, der relative Anteil, der analysiert wird. Dadurch wird die Messung repräsentativer für die Gesamtprobe. Üblicherweise wird hierfür eine Dichteseperation mit gesättigten Salzlösungen durchgeführt, bei der MP aufschwimmt, und die anorganische Matrix zu Boden sinkt. Verwendet werden meist NaCl ( $\rho = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) (Li et al. 2019), NaBr ( $\rho = 1, \text{ g cm}^{-3}$ ) (Goßmann et al. 2021),  $\text{ZnCl}_2$  ( $\rho = 1,7 \text{ g cm}^{-3}$ ) (Imhof et al. 2012, Li et al. 2019, Braun et al. 2021), NaI ( $\rho = 1,8 \text{ g cm}^{-3}$ ) (Li et al. 2019) und Natrium-Polywolframatlösungen  $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_6]$  ( $\rho = 1,4 \text{ g cm}^{-1}$ ) (Klößner et al. 2019). Für die Aufarbeitung repräsentativer Bodenproben sind große Volumina vonnöten. Daraus ergeben sich Nachteile, da die verwendeten Salze teilweise hohe Anschaffungskosten (Polywolframat) haben oder im Falle von  $\text{ZnCl}_2$  toxisch sind. Alternativ zur Dichtentrennung kann eine Separation der MP-Partikel mittels Öl (Crichton et al. 2017) oder Anhaftung feiner Luftbläschen (Renner et al. 2020) erfolgen, wobei die lipophilen Eigenschaften der Polymeroberfläche genutzt werden. Ein weiterer Ansatz ist das Abscheiden von MP aus der Umweltmatrix mittels Elektrostatik (Felsing et al. 2018). Alle Anreicherungsverfahren haben den Nachteil, dass nicht alle MP-Partikel erfasst werden und dieser Verlust bei der weiteren Analytik und Ergebnisbewertung berücksichtigt werden muss.

#### *Probenaufbereitung zur Reduktion organischer Matrixbestandteile*

Für eine störungsfreie Messung ist in vielen Analyseverfahren die Entfernung organischer Matrixbestandteile eine zwingende Voraussetzung. Für Bodenproben ist eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) üblich, um die Organik zu oxidieren. Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass PC, PP, PA oder PET von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ebenfalls degradiert werden und dadurch in der anschließenden Analytik entweder unterschätzt oder gar nicht mehr erfasst werden (Nuelle et al. 2014). Die Oxidation der organischen Matrix mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann durch die Gegenwart von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen katalysiert werden. Die Reaktion dieser sogenannten Fenton Reagenz (30 %  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4[7 \text{ H}_2\text{O}]$ ) ist allerdings exotherm, was zusätzlich eine Degradation der vorhandenen MP-Partikel zur Folge haben kann (Hurley et al. 2018).

Säure- oder Basenaufschlüsse werden ebenfalls verwendet, um die organische Matrix zu reduzieren. Allerdings ist auch hier die Beständigkeit der zu

analysierenden Polymere kritisch. PA und PS sind starken Säuren gegenüber nicht beständig (Claessens et al. 2013, Dehaut et al. 2016). Zudem ist bekannt, dass alkalische Lösungen wie Natronlauge PA, PET und PC-Partikel degradieren können (Cole et al. 2014, Wang et al. 2017, Hurley et al. 2018).

Eine weitere Möglichkeit der Organikreduktion stellt die enzymatische Spaltung dar. Dies wurde erfolgreich angewandt auf Muschel- und Fischgewebe, mit hohen Matrixreduktionsraten, ohne dabei die enthaltenen Polymere zu schädigen (Catarino et al. 2017, Courtene-Jones et al. 2017). Löder et al. zeigten die enzymatische Probenaufbereitung für Wasser,- Biota,- und Sedimentproben, allerdings mit einem Zeitaufwand von 16 Tagen (Löder et al. 2017). Inwiefern sich eine enzymatische Aufbereitung für Bodenproben eignet, ist unklar.

### 1.5.2 Spektroskopische Verfahren

Bei allen spektroskopischen Verfahren werden Proben im letzten Aufbereitungsschritt gefiltert, und Partikel werden auf dem Filter analysiert. Da jeder Partikel einzeln erfasst wird, ergibt sich eine lange Messzeit. Deshalb ist es für Boden- und Sedimentproben zwingend erforderlich, die anorganische und organische Matrix zu reduzieren und dadurch den MP-Gehalt der verbleibenden Probe anzureichern (Hurley et al. 2018, Scheurer and Bigalke 2018). Des Weiteren zeigt die organische Matrix eine ähnliche Absorption oder auch Fluoreszenz, die stark mit den Spektren der MP-Partikel interferiert, und dadurch die eindeutige Identifikation von MP-Partikeln erschwert bis unmöglich macht (Käppler et al. 2016). Für Bodenproben ist daher ein zusätzlicher Oxidationsschritt mit  $H_2O_2$  erforderlich (Liu et al. 2018, Piehl et al. 2018, Scheurer and Bigalke 2018, Zhang et al. 2018).

Raman und Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) Spektroskopie sind die momentan am häufigsten genutzten Analyseverfahren in der MP-Forschung. Beide Verfahren beruhen darauf, dass eine Probe bestrahlt wird, beim Raman mit monochromatischer und bei FTIR mit einem Spektrum infraroter Strahlung. Die Probe absorbiert die Strahlung, Molekülschwingungen werden angeregt, welche je nach chemischer Bindungsform charakteristisch für eine Wellenlänge sind. Aus dem Strahlungsspektrum der Probe können Rückschlüsse auf ihre strukturelle Zusammensetzung gezogen werden. Mikroskop-Spektroskopische Verfahren

liefern Informationen über die Größe und Form eines Partikels, die Partikelanzahl sowie des zugrunde liegenden Polymertyps. Raman-Mikrospektroskopie ist bei reinen Polymerproben in der Lage Partikel bis zu einer Größe von 1 µm zu identifizieren, in Umweltproben wurden erfolgreich Partikel im Bereich 5-10 µm identifiziert (Käppler et al. 2016). Die Untergrenze für Mikro-FTIR liegt bei 25 µm (Käppler et al. 2018). Dabei ist die benötigte Messzeit bei Raman länger als bei FTIR (Käppler et al. 2016). Schwarze Partikel zeigen eine hohe Absorption infraroter Strahlung und führen dadurch zu kaum auswertbaren Spektren, wodurch spektroskopische Verfahren für den Nachweis von Reifenabrieb ungeeignet sind (Wagner et al. 2018). Die aufgeführten Anforderungen an die Probenaufbereitung und methodisch bedingte analytische Einschränkungen verdeutlichen, dass spektroskopische Verfahren nur beschränkt geeignet sind für das Screening von MP im Boden.

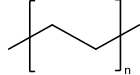
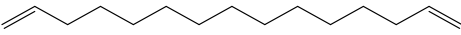
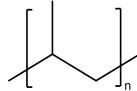
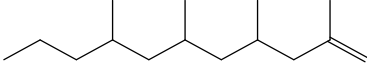
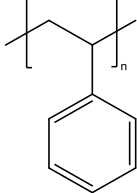
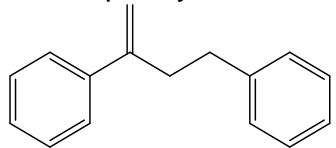
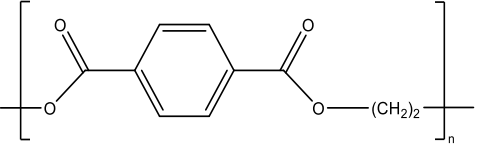
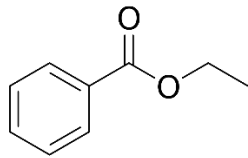
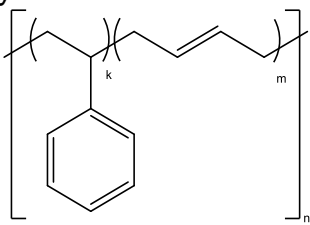
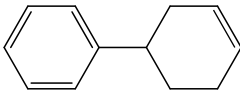
### 1.5.3 Thermoanalytische Verfahren

In vielen thermoanalytischen Verfahren wird eine Probe unter inerten Bedingungen erhitzt, dadurch pyrolysiert und die entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte analysiert. Polymere werden anhand spezifischer Markersubstanzen identifiziert. Thermoanalytische Verfahren sind destruktive integrale Verfahren und liefern als Ergebnis einen Polymermassegehalt des jeweiligen Polymertyps. Aussagen über die Partikelgröße sind bedingt möglich in Form von Größenklassen, wenn die Probe zuvor gesiebt wurde, während die Partikelanzahl und -form nicht bestimmt werden kann. In einer Pyrolyse-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (Pyr-GC/MS), werden Pyrolyseprodukte mittels Gasstroms unmittelbar in die chromatografische Trennsäule des GC/MS geleitet. Py-GC/MS ist die etablierteste thermoanalytische Methode in der MP-Analytik und in der Lage die relevantesten Polymere, u. a. PP, PE, PET, PVC, PS und SBR in Umweltproben nachzuweisen (Fischer and Scholz-Böttcher 2017, Käppler et al. 2018, Rødland et al. 2022). Allerdings liegt die analysierbare Probenmasse für Py-GC/MS im µg-Bereich, was eine Reduktion der organischen und anorganischen Matrix, idealerweise eine Partikelisolation verlangt (Braun 2021). Dadurch ist die Methode für das Screening von Bodenproben eher ungeeignet.

Bei einer Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird während des Pyrolyseprozesses der Masseverlust der Probe von einer Feinwaage erfasst, wodurch einzelne Zersetzungsprozesse einer jeweiligen Temperatur zugeordnet werden können, und dadurch Rückschlüsse über die Probenzusammensetzung getroffen werden können. Die eingesetzte Probenmasse beträgt bis zu 1 g. Die Kopplung einer TGA mit einem Infrarotspektrometer mit Gaszelle (TGA-FTIR) oder einem Massenspektrometer (TGA-MS) erlaubt zusätzlich die Analytik der gasförmigen Pyrolyseprodukte. TGA-MS und TGA-FTIR stellen weitere Ansätze für die MP-Analytik dar. Sie unterliegen aber der Einschränkung, dass für eine eindeutige Identifikation von MP ein Hintergrundspektrum der Probenmatrix vorliegen muss (Goedecke et al. 2020). David et al. beschrieben ein Verfahren, um mittels TGA-MS PET-Partikel in Bodenproben nachzuweisen (David et al. 2018). Dabei wurden Probenmassen von 50 mg analysiert, allerdings ist das Verfahren limitiert für PET.

Die Thermo-Extraktion-Desorption-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (TED-GC/MS) beschreibt die Kopplung einer TGA mit einem GC/MS-System über einen Festphasenadsorber. Pyrolytische Zersetzungsprodukte aus der TGA werden zuerst auf einem Festphasenadsorber sorbiert, und von diesem wieder thermisch desorbiert und mittels Heliumstrom in ein GC/MS transportiert. Dort erfolgt nach Fokussierung in einem Kaltaufgabesystem die gaschromatografische Trennung und anschließende massenspektrometrische Detektion (Dümichen et al. 2017, Dümichen et al. 2019). Durch die indirekte Kopplung können Probenmassen von mehreren mg bis hin zu 1 g realisiert werden, wodurch die Homogenität der Probe gewährleistet wird. Eine kurze Analysendauer von ca. 2,5 Stunden (h) sowie die simultane Detektion von Thermoplasten und Elastomeren prädestinieren das Verfahren für ein Screening von Bodenproben (Eisentraut et al. 2018). Im Rahmen des Projektes „Plastik in Böden: Vorkommen, Quellen Wirkungen (FKZ 3717 72 232 0) wurde die TED-GC/MS für den Nachweis von MP in Boden- und Sedimentproben unterschiedlichen Ursprungs erfolgreich eingesetzt. In **Tabelle 1** sind die am häufigsten detektierten Polymerarten mit entsprechenden Markersubstanzen aufgeführt.

Tabelle 1: Polymerart und entsprechende durch Pyrolyse entstehende Markersubstanz, die für die Mikroplastikanalytik mittels TED-GC/MS verwendet werden.

Polymer	Marker TED-GC/MS
<p>Polyethylen</p> 	<p>1,14-Pentadecadien</p> 
<p>Polypropylen</p> 	<p>2,4,6,8-Tetramethyl-1-undecen</p> 
<p>Polystyrol</p> 	<p>2,4 Diphenyl-1-buten</p> 
<p>Polyethylenterephthalat</p> 	<p>Ethyl-benzoat</p> 
<p>Styrol-Butadien-Kautschuk</p> 	<p>Cyclo-hexenyl-benzol</p> 

Für den Nachweis von PET ist die TED-GC/MS nur bedingt geeignet, da PET in polare Pyrolyseprodukte zersetzt wird, die verwendete Chromatographiesäule aber vorrangig für die Trennung unpolarer Substanzen geeignet ist.

Grundsätzlich verlangt die TED-GC/MS keine Organikreduktion als Probenvorbereitung. Eine Dichteseperation ist aufgrund der geringen zu erwartenden MP-Gehalte in Bodenproben meist erforderlich, um die Homogenität der Analysenprobe zu gewährleisten und um die analytische Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze des Verfahrens zu erreichen. In Einzelfällen, bei stark polymerbelasteten Proben, kann auf eine Dichteseperation verzichtet werden.

#### 1.5.4 Chemische Extraktionsverfahren

Ein weiterer integraler Ansatz ist die chemische Extraktion von MP aus einer Umweltmatrix und die anschließende Analytik der Extraktionsprodukte mithilfe geeigneter Verfahren. Wie bei den thermogravimetrischen Verfahren wird ein Polymermassegehalt ermittelt. Bei chemischen Methoden sind zwei Hauptstrategien möglich. Zum einen können Polymere mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und anschließend detektiert werden (Fuller and Gautam 2016, Elert et al. 2017, Dierkes et al. 2019). Fuller and Gautam beschrieben ein Verfahren, bei dem unter erhöhten Druck mittels Flüssigextraktion die Polymere PE, PP, PVC, PS und PET aus einer festen Matrix gelöst werden, die Extrakte eingedampft und anschließend mit ATR-FTIR quantifiziert werden. Als Lösungsmittel wurden Methanol und Dichlormethan eingesetzt und die extrahierte Probenmasse betrug 2 g (Fuller and Gautam 2016). Tetrahydrofuran bzw. Hexa-Fluor-iso-propanol können für die Extraktion von PS und PET genutzt werden (Elert et al. 2017). Im Hinblick auf die schlechte Löslichkeit von Polymeren erfordern diese Methoden oft toxische oder teure Lösungsmittel, was vor allem dann von Nachteil ist, wenn große Probenmengen extrahiert werden müssen.

Das zweite Prinzip beruht auf der Zersetzung der Polymerkette und der anschließenden Analytik ihrer Monomere. Dies ist nur möglich, wenn die Polymerstruktur eine spezifische Funktionalität für den Bindungsschnitt bietet, die z. B. bei Polyestern oder Polyamiden vorhanden ist. PET und PC lassen sich, mithilfe von Kaliumhydroxid (KOH), unter Wärmezufuhr hydrolysieren und die entstehenden Monomere können nach flüssigchromatografischer Trennung massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Wang et al. 2017). Chemische Verfahren verlangen grundsätzlich keine Reduktion der organischen Matrix und je nach extrahierter Probenmasse auch keine Aufkonzentration der Probe mittels Dichteseperation. Es handelt sich allerdings nicht um Universallösungen, sondern um spezifische Ansätze für einzelne Polymere.



## 1.6 Zielsetzung und Forschungsfragen

MP ist ein neuer, relativ unerforschter, ubiquitär auftretender Stoff, dessen vielfältige Auswirkungen auf Organismen und Ökosysteme bisher kaum verstanden sind, bzw. noch nicht untersucht wurden. Grundlage einer jeden Abschätzung der Auswirkung von MP, ist es zu wissen, welche MP-Gehalte einzelne Umweltkompartimente aufweisen. Hierfür sind Messungen realer Umweltproben essenziell. Aus diesem Grund beschäftigen sich **(I)** und **(II)** mit analytischen Methoden zum Nachweis von MP im Boden. In **(I)** liefert die umfangreiche Beprobung eines Straßenrandes und anschließender Analytik mittels TED-GC/MS, Aufschluss über das Vorkommen und den Transport von Reifenabrieb im Boden. In **(II)** wurde ein chemisches Extraktionsverfahren speziell für PET-Partikel entwickelt, entsprechend den Anforderungen einer möglichst großen analysierten Probenmasse und einer minimalen Probenvorbereitung. **(III)** adressiert die möglichen Wirkungen von MP. Mittels eines Sorptionsexperimentes wurden der Zusammenhang zwischen Polymeralterung und der Aufnahme organischer Schadstoffe näher untersucht.

Es folgen die zentralen Forschungsfragen der drei Publikationen:

### 1.6.1 Der Nachweis von Reifenabrieb in Bodenproben mittels Thermo-Extraktion-Desorption-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (TED-GC/MS)

- Kann mittels TED-GC/MS der Gehalt an Reifenabrieb in Bodenproben bestimmt werden, ohne die Probe mittels Dichteseparation aufzubereiten?
- Ist es möglich einen Straßenrand repräsentativ zu beproben und horizontale und vertikale Verteilungsmuster des eingetragenen Reifenabriebs abzubilden?
- Welche Vor- und Nachteile zeigt die TED-GC/MS und Cyclo-hexenyl-benzol als organische Markersubstanz im Vergleich zu Zink als elementarer Marker für Reifenabrieb?

### 1.6.2 Entwicklung eines chemischen Extraktionsverfahrens zum Nachweis von PET in Umweltproben

- Kann PET in Umweltproben analysiert werden, indem PET-Partikel hydrolytisch gespalten werden und entstehende Terephthalsäure mittels Flüssigchromatografie und UV/VIS-Detektion bestimmt wird?
- Ermöglicht die Extraktion großer Probenvolumina PET-Partikel in Umweltproben ohne Probenanreicherung nachzuweisen?
- Ist das Verfahren für unterschiedliche komplexe Umweltmatrizes geeignet?

### 1.6.3 Der Einfluss photooxidativer Materialalterung auf die Sorption von organischen Schadstoffen an Mikroplastik

- Welches sind die maßgeblichen Materialeigenschaften von teilkristallinem PP und amorphem PS für die Sorption aromatischer Schadstoffe?
- Wie wirken sich durch Photooxidation induzierte Änderungen der polymeren Materialeigenschaften auf das Sorptionsverhalten aus?
- Ergeben sich aus den Materialeigenschaften Rückschlüsse auf zugrunde liegende Sorptionsprozesse?

## 2 Ergebnisse

### 2.1 Der Nachweis von Reifenabrieb in Bodenproben mittels Thermo-Extraktion-Desorption-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (TED-GC/MS)

Reifenabrieb (RA) entsteht durch Scherkräfte zwischen der Reifenlauffläche und der Fahrbahnoberfläche während des Fahrens und stellt eine bedeutende Quelle für den MP-Eintrag in terrestrischen Ökosystemen dar (Sommer et al. 2018). RA-Partikel sind nur zu 10 % luftgetragen, während 90-95 % über den Straßenabfluss transportiert werden (Baensch-Baltrusch et al. 2020), wovon der Großteil im Boden in unmittelbarer Fahrbahnnähe deponiert wird (Kole et al. 2017, Sieber et al. 2020).

In vorliegender Studie wurden Bodenproben entnommen entlang der Leeseite einer deutschen Bundesstraße, mit einem mittleren täglichen Verkehrsaufkommen von 36.000 Fahrzeugen. Die angewandte Probenahmestrategie basierte auf der Bildung von großvolumigen Mischproben von mehreren Litern, die aus mehreren Einzelpunktproben gebildet wurden. Es wurde in 0,3, 2,0 und 5,0 m Abstand zur Straße beprobt, um eine horizontale Verteilung des RAs zu untersuchen. Eine Unterteilung der Proben in Bodenschichten von 0-2, 2-5, 5-10 und 10-20 cm diente der Darstellung des vertikalen Transports. Die Proben wurden gefriergetrocknet, um Bodenaggregate zu zerstören, und anschließend trocken in die Fraktionen > 2 mm, 2-1 mm, 1000-500 µm, 500-100 µm, 100-50 µm, und < 50 µm gesiebt. Die Grobfraktionen > 1 mm wurden optisch untersucht und enthielten keinen RA. Die vier Feinfraktionen < 1 mm wurden mittels TED-GC/MS analysiert. Das Verfahren weist polymerspezifische pyrolytische Zersetzungsprodukte nach. Im Fall von RA wird Cyclo-hexenyl-benzol nachgewiesen als Marker für Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), welcher im Mittel ca. 11 % in weltweit produzierten Reifen ausmacht (Eisentraut et al. 2018). SBR konnte in allen Proben detektiert werden, und zeigt die Eignung der TED-GC/MS für den Nachweis von RA in Bodenproben, ohne diese mittels Dichteseperation anzureichern. Weitere Polymere konnten nur in vernachlässigbaren Gehalten detektiert werden. Ein Vergleich von Mischproben und Einzelproben ergab, dass der SBR-Gehalt der Mischprobe innerhalb der Standardabweichung des Mittelwertes der Einzelproben liegt und zeigt, dass die Probenahmestrategie zu repräsentativen Daten führte. Die Homogenität der analysierten Bodenproben wurde

nachgewiesen, indem die vier Feinfraktionen einer Probe jeweils 4-fach analysiert wurden. Die aus den Mehrfachbestimmungen resultierenden Standardabweichungen waren  $< 10\%$ . Des Weiteren ergaben Messungen einer RA-freien Bodenmatrix SBR-Signale unterhalb der Nachweisgrenze. Dadurch können falsch-positive Ergebnisse aufgrund des Organikanteils der Bodenmatrix weitestgehend ausgeschlossen werden. Die Wiederfindungen nach Aufstockung in selbiger RA-freien Bodenmatrix lagen bei 93,3 und 104,8 % für die RA-Gehalte 177 und 421  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Erhöhte Gehalte in den Korngrößenfraktionen 100-50  $\mu\text{m}$  und  $< 50 \mu\text{m}$  deuten darauf hin, dass der Großteil der abgelagerten RA-Partikel  $< 100 \mu\text{m}$  ist. Gemessene SBR-Gehalte der einzelnen Feinfraktionen sind dargestellt in **Abbildung 1**.

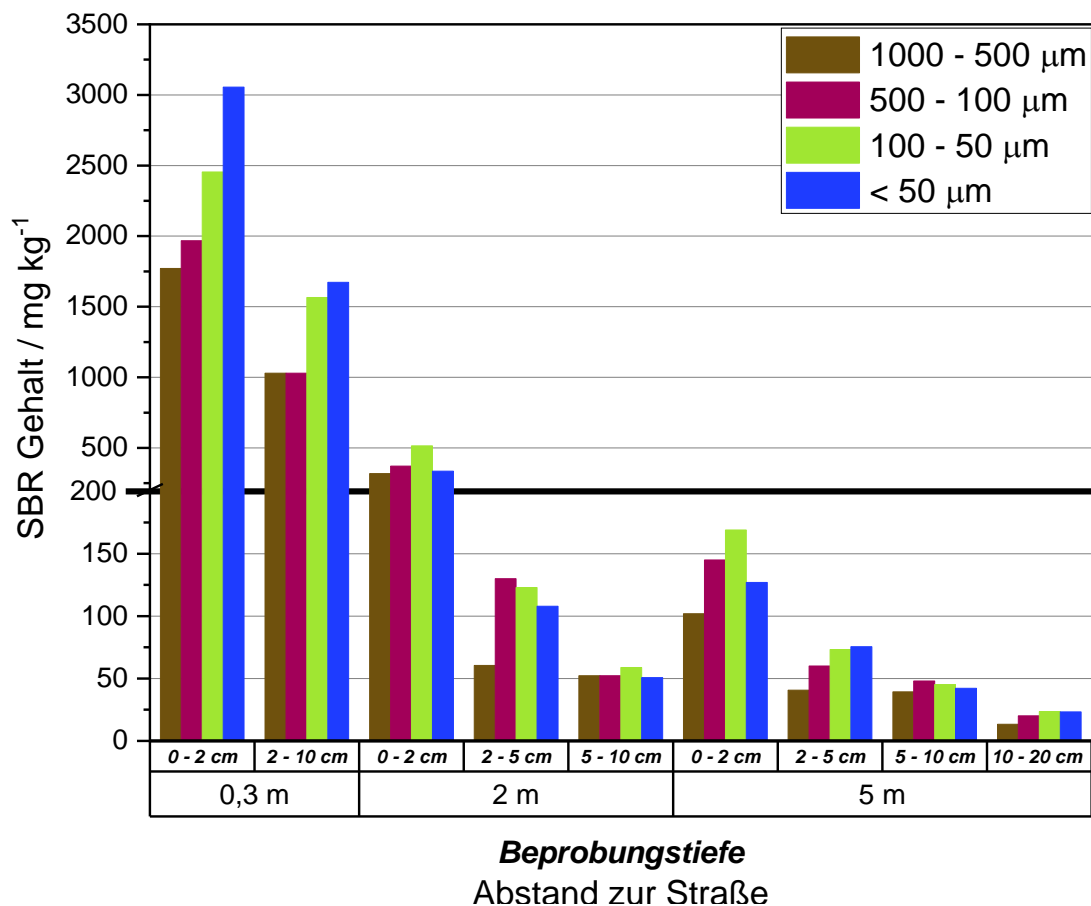


Abbildung 1: Mittels TED-GC/MS detektierte SBR-Gehalte in Feinfraktionen von Bodenproben in Abhängigkeit von

Die höchsten SBR-Gehalte wurden in der Schicht von 0-2 cm in 0,3 m Abstand zur Straße gefunden, während in 10-20 cm Tiefe in 5 m Abstand die niedrigsten Gehalte detektiert wurden. Die Aufteilung in verschiedene Schichten zeigte deutlich einen abnehmenden SBR-Gehalt mit zunehmender Beprobungstiefe. Die größten relativen Abnahmen traten dabei in den oberen Bodenschichten (Faktor 2-5) auf und waren in

den tieferen Bodenschichten weniger stark ausgeprägt (Faktor 1-2). In Abhängigkeit von der Partikelgröße, zeigte die Fraktion 1000-500 µm die höchsten relativen Abnahmen. Dies deutet auf eine geringere vertikale Verlagerung der größeren RA-Partikel hin. Die Beprobung in den Abständen 0,3, 2,0 und 5,0 m zeigte deutlich eine Abnahme des RAs mit zunehmendem Abstand zur Straße, wobei die relative Abnahme in den ersten zwei Metern (Faktor 5-10) stärker ausgeprägt war als in 2 bis 5 m Abstand zur Straße (Faktor 1-2). Die für die Bodenproben, einschließlich der nicht analysierten Grobfraction > 1 mm ohne erkennbaren RA, berechneten RA-Gesamtgehalte, reichen von beinahe 16.000 mg kg<sup>-1</sup> (SBR: 1793 mg kg<sup>-1</sup>) in 0-2 cm Tiefe und 0,3 m Abstand bis zu 156 mg kg<sup>-1</sup> (SBR: 17,6 mg kg<sup>-1</sup>) in 5 m und einer Probenahmetiefe von 10-20 cm. Gesamt SBR- und RA-Gehalte sind dargestellt in **Abbildung 2**.

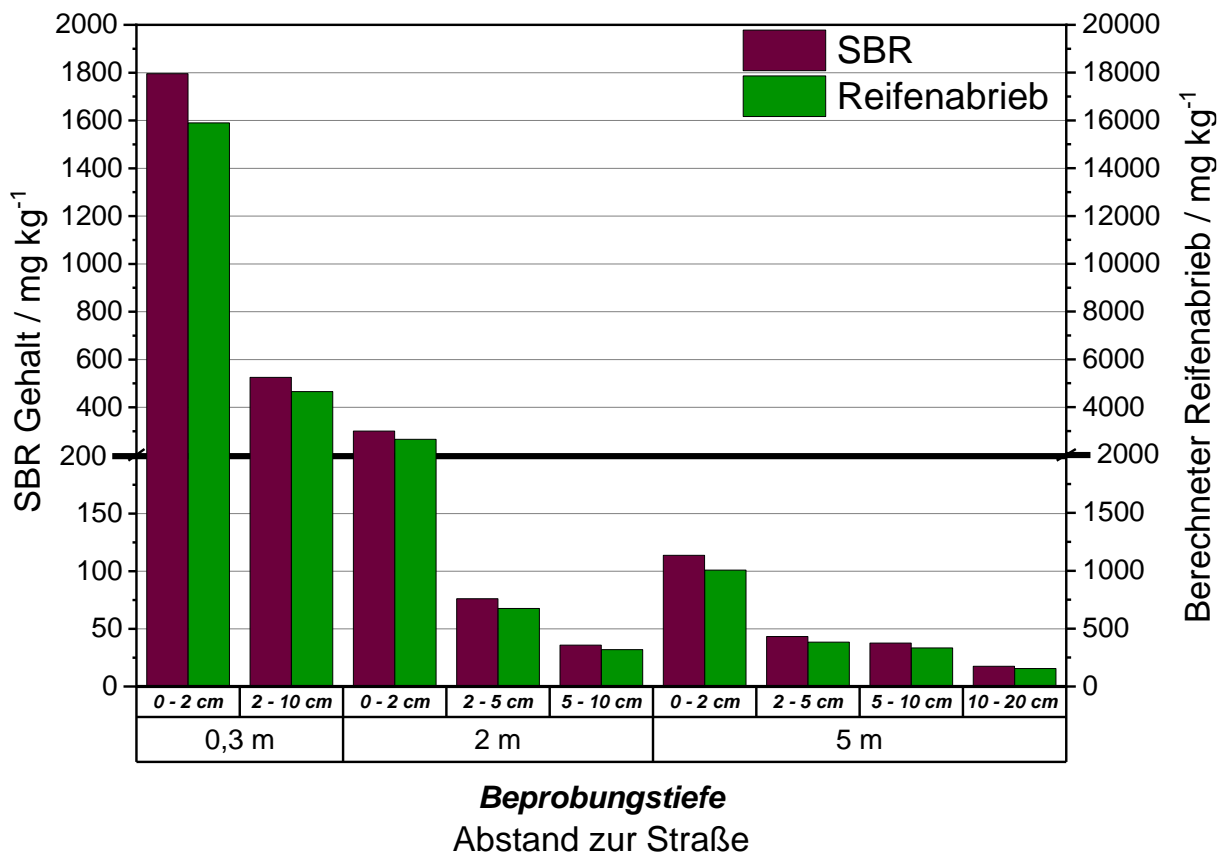


Abbildung 2: SBR-Gehalte in Bodenproben eines Straßenrandes und darauf basierend berechnete Reifenabriebgehalte.

Für einen Methodenvergleich wurden zusätzlich die Zinkgehalte mittels Flusssäureaufschluss und anschließender Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt, und darauf basierend ebenfalls der Gehalt an RA berechnet. Die über den Zinkgehalt berechneten RA-Gehalte lagen zwischen

700 und 45.000 mg Kg<sup>-1</sup> und übersteigen die SBR-basierten Werte um den Faktor 2-6. Eine Überschätzung des RAs, basierend auf den Zinkgehalt, kann, insbesondere für die Proben in 0,3 m Abstand zur Straße, durch einen Eintrag von Zinkoxid aus der verzinkten Leitplanke oder verzinkten Fahrzeugkarossen hervorgerufen werden. Da die horizontalen und vertikalen Gradienten für SBR stärker ausgeprägt sind als für Zink, kann zudem von einer anteiligen Separierung von Zink und RA und eines Transports von Zink in der Bodenlösung ausgegangen werden. SBR hingegen wird nicht oder nur in vernachlässigbarem Umfang in gelöster Form transportiert, und ein Eintrag in den Boden aus anderen Quellen als RA ist höchst unwahrscheinlich. Deshalb ist SBR, im Vergleich zu Zink, der spezifischere Marker für RA, und ermöglicht eine differenzierte Betrachtung der räumlichen Verteilung von RA im Boden des Straßenrandes.

## 2.2 Entwicklung eines chemischen Extraktionsverfahrens zum Nachweis von PET in Umweltproben

Ein möglicher Eintrittspfad für MP in terrestrische Ökosysteme ist die landwirtschaftliche Düngung mit Klärschlamm und festem Bioabfall (Watteau et al. 2018, Weithmann et al. 2018). Zu den im Klärschlamm angereicherten Polymeren gehört auch Polyethylenterephthalat (PET).

Ziel der vorliegenden Studie ist es, ein in der Literatur (Wang et al. 2017) beschriebenes chemisches Extraktionsverfahren für die Analyse von Bodenproben zu optimieren und die Analyse auf ein LC-UV-System zu übertragen. Das Verfahren beruht auf der alkalischen Spaltung von PET und der anschließenden Bestimmung der entstehenden Terephthalsäure mittels UV-Detektion nach vorangegangener flüssigchromatografischer Trennung.

Für die Extraktion wurden 20 g Probe in 20 mL 1-Butanol unter Zugabe von 1 g KOH in einem 100-mL-Rundkolben für 1 h auf 115 °C erhitzt. 50 mL ultrareines Wasser wurden zugegeben, und das 2-Phasen-System wurde 1 h lang auf einer Rüttelplatte gemischt, um einen Übergang der Terephthalsäure in die wässrige Phase zu gewährleisten. Der Extrakt wurde dann mit einem Glasfaserfilter vakuumfiltriert, um die Feststoffe zu entfernen, und gesammelt. 10 mL der wässrigen Phase wurden in einen 100-mL-Kolben überführt, 1:10 mit Reinstwasser verdünnt, und durch Zugabe von Salzsäure (Konz. = 10 %) ein pH-Wert von 2,5 eingestellt. Vor den LC-UV-Messungen

wurden die wässrigen Extrakte mit einer Festphasenextraktion gereinigt, um Interferenzen durch organische Matrixbestandteile zu vermeiden. Die Terephthalsäure wurde nach chromatografischer Auftrennung mit einer Retentionszeit von 7,7 min bei einer Wellenlänge von 240 nm detektiert.

Eine 6-stufige externe Kalibrierung von 0-269 mg PET kg<sup>-1</sup> wurde erstellt, indem einer Referenzbodenmatrix PET-Pulver aus kryogemahlenden Granulaten in entsprechenden Gehalten zugesetzt wurde. Der Bestimmungskoeffizient der Kalibrierung betrug  $R^2 > 0,998$ . Die Messunsicherheit basierend auf einer dreifachen Messung war  $< 0,5 \%$ . Die berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen lagen bei 0,031 mg bzw. 0,121 mg absolutem PET. Dies entspricht 1,55 mg kg<sup>-1</sup> bzw. 6,05 mg kg<sup>-1</sup> im Boden. Die Robustheit der Methode wurde demonstriert, indem Wiederfindungsexperimente durchgeführt wurden, bei denen entweder die Bodenreferenzmatrix durch eine Sand-Torf-Matrix oder das PET-Pulver durch Stofffasern oder Fragmenten aus Getränkeflaschen ersetzt wurde. Die Wiederfindungen lagen zwischen 94,8 und 107 %.

Im nächsten Schritt wurde die Eignung des Verfahrens für unterschiedliche komplexe Umweltmatrizes demonstriert, indem reale Umweltproben analysiert wurden: Strandsediment, Ackerboden, Kompost, Gärreste, Schwebstoffe des Zu- und Ablaufs von Kläranlagen, Klärschlamm und Hausstaub. Ermittelte Polymergehalte sind dargestellt in **Tabelle 2**. Abhängig vom erwarteten PET-Gehalt wurden Probenmassen zwischen 150 mg (Hausstaub) bis 50.000 mg (Strandsediment) extrahiert. Die Proben wurden zuvor nicht dichtesepariert und mit Ausnahme des Strandsediments konnte PET in allen Proben nachgewiesen werden. Die Gehalte im Ackerboden und in einer Kompostprobe lagen, bei der hier extrahierten Probenmasse unterhalb der Bestimmungsgrenze. In den weiteren Kompostproben und den Gärresten wurde Gehalte zwischen 81,5 und 777 mg kg<sup>-1</sup> detektiert. Der untersuchte Klärschlamm wies Massengehalte von 98,7 und 141 mg kg<sup>-1</sup> auf, während in den Schwebstoffen des Kläranlagenablaufs nur 38,6 mg kg<sup>-1</sup> PET gefunden wurden. Da die Werte für Kompost, Gärreste und Klärschlamm um bis zu drei Größenordnungen höher lagen als in landwirtschaftlich genutzten Böden, erscheint die Düngung mit Ersterem als mögliche Quelle für MP in Agrarökosystemen. Die mit Abstand höchsten PET-Gehalte von 12.500 und 43.600 mg kg<sup>-1</sup> wurden in den Hausstaubproben gefunden.

Für einen Methodenvergleich wurden die höher konzentrierten Proben parallel mittels TED-GC/MS analysiert (**Tabelle 2**). In der TED-GC/MS wird Ethylbenzoat als spezifischer Marker für PET nachgewiesen.

*Tabelle 2: PET-Gehalte in Umweltproben, bestimmt mittels Extraktionsverfahren und TED-GC/MS. NG = Nachweisgrenze. BG = Bestimmungsgrenze.*

<u>Umweltprobe</u>	<u>PET-Extraktion</u>		<u>TED-GC/MS</u>	
	Analysierte Masse / mg	Massegehalt / mg kg <sup>-1</sup>	Analysierte Masse / mg	Massegehalt / mg kg <sup>-1</sup>
Strandsediment (1. Extraktion)	50.000	< NG	-	-
Strandsediment (2. Extraktion)	50.000	< NG	-	-
Ackerboden (1.Extraktion)	20.000	< BG	-	-
Ackerboden (2.Extraktion)	20.000	< BG	-	-
Kompost A	5.000	81,5	21,3	< NG
Kompost B	5.000	< BG	23,9	< NG
Kompost C	5.000	102	22,1	< NG
Fermentationsrückstände Biogasanlage A	3.000	777	20,4	< NG
Fermentationsrückstände Biogasanlage B	3.000	210	20,7	< NG
Fermentationsrückstände Biogasanlage C	3.000	475	20,5	< NG
Partikel Kläranlagenablauf	5.000	38,6	14,9	< NG
Partikel Grauwasser	500	1430	9,87	< BG
Klärschlamm (1.Extraktion)	10.000	98,7	-	-
Klärschlamm (2.Extraktion)	10.000	142	-	-
Hausstaub A	276	12.500	6,11	7.100
Hausstaub B	149	43.600	8,23	57.000

In den Bioabfallproben und den Proben der Siedlungswasserwirtschaft wurden keine PET-Signale detektiert. Möglicherweise waren die geringeren Probeneinwaagen von 20 mg bei der TED-GC/MS nicht ausreichend für repräsentative Messungen der stark heterogenen terrestrischen Umweltproben. Eine weitere mögliche Erklärung könnte sein, dass im Extraktionsverfahren Terephthalsäure detektiert wurde, die nicht allein aus der Spaltung von PET stammt. Die Polyester Polybutylenterephthalat (PBT) und Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT) weisen in ihrem Grundgerüst ebenfalls Terephthalsäure auf. Bei PBAT handelt es sich um ein biologisch abbaubares Polymer, das in größeren Mengen in Bioabfällen vorhanden sein kann. Für die



Hausstaubproben wurden mittels TED-GC/MS Gehalte von 7.100 und 57.000 mg kg<sup>-1</sup> ermittelt und die Ergebnisse der zwei Methoden bestätigten sich gegenseitig.

### 2.3 Der Einfluss photooxidativer Materialalterung auf die Sorption organischer Schadstoffe an Mikroplastik

Im vorliegenden Batch-Experiment wurden teils künstlich gealterte Polymer Pellets für zwei Wochen einer wässrigen Lösung, die organische Schadstoffe enthielt, ausgesetzt. Die Sorbatkonzentration im Leitungswasser wurde mittels Headspace-Gaschromatografie mit Flammenionisationsdetektor (Headspace-GC-FID) bestimmt.

Als Sorbate dienten folgende Schadstoffe: die Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) sowie vier tertiäre Butylether, welche in Kraftstoff Verwendung finden. BTEX ist eine Gruppe von Schadstoffen, die zusammen an Altlastenstandorten der Mineralölverarbeitung und -lagerung auftreten. In kontaminierten Flüssen wurden ähnliche Konzentrationen wie in diesem Experiment ( $\sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) nachgewiesen (Lin et al. 2017). Als Sorbenten wurden teilkristallines PP und amorphes PS verwendet, in Form von Pellets mit einer Größe von 3-5 mm, sowohl im frischen als auch gealterten Zustand. Die Alterung erfolgte in einer Alterungsprüfkammer, in der die Pellets für vier Wochen bei 60 °C in einer monogranularen Schicht UV-bestrahlt wurden. Es wurden von beiden Polymeren sowohl vor und nach der Alterung als auch vor und nach dem Sorptionsexperiment Materialeigenschaften erfasst. Hierzu gehörten optische Merkmale wie eine Rissbildung oder eine Farbänderung, die mittels Digitalmikroskop erfasst wurden. Eine Oxidation der Polymeroberfläche wurde beschrieben, indem Carbonylgruppen spektroskopisch mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) nachgewiesen wurden. Zudem wurden Elementanalysen von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in der unmittelbaren Oberflächenschicht der Pellets mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Zu den sogenannten Bulk-Eigenschaften eines Polymers gehören die Kristallinität, die Glasübergang- und Schmelztemperatur sowie die Molmasse und Molmassenverteilung. Letztere wurden nur für PS mittels Gel-Permeation-Chromatografie (GPC) ermittelt. Phasenübergangstemperaturen und die Kristallinität von PP wurden mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Beide Polymere wiesen nach der Alterung Änderungen der Materialeigenschaften auf. Bei PP wurde neben einer oberflächlichen Versprödung und Rissbildung eine Zunahme der Kristallinität von 39,1

auf 49,8 % verzeichnet, was auf eine Degradation der amorphen Phase hinweist. Des Weiteren wurde eine Sauerstoffzunahme wie auch Bildung von Carbonylgruppen auf der Oberfläche der Pellets detektiert. PS färbte sich nach der Alterung gelb und wies ebenfalls erhöhte Sauerstoffkonzentrationen und Carbonylgruppen auf. Außerdem konnte eine Abnahme der Kettenlänge von ca. 30 % nachgewiesen werden. Die Glasübergangstemperatur von PS lag vor und nach der Alterung bei ca. 100 °C. PS liegt dementsprechend bei Raumtemperatur in einem unflexiblen und harten Zustand vor, während PP mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 0 °C, bei Raumtemperatur in einem flexiblen Zustand vorliegt (Cowie and Arrighi 2007).

Es wurden vier Experimentansätze durchgeführt mit 1 g frischen Pellets, 5 g frischen Pellets, 5 g gealterten Pellets und ohne Pelletzugabe. Als Versuchsgefäße dienten 40 und 60-ml Glasfläschchen, in denen zuerst die Pellets eingewogen wurden, anschließend mit Leitungswasser aufgefüllt und mit Schraubdeckeln mit Teflon-Septen verschlossen. Die Multi-Sorbat-Lösung wurde mittels Hamilton-Spritze durch das Septum zugegeben, um zu gewährleisten, dass sich im Versuchsgefäß keine Gasphase befindet. Für jedes Zeitintervall von 1, 3, 7, 16, 30, 71 (73 für PS), 192 (212 für PS) und 336 h wurden separate Batches angesetzt, welche über den entsprechenden Zeitraum in einen Überkopfschüttler equilibriert wurden. Für die Analyse wurden 3 x 5 mL der Lösung mittels Headspace-GC-FID analysiert. Die Quantifizierung erfolgte mittels externer Kalibrierungen. Die Bestimmungskoeffizienten  $R^2$  lagen  $> 0,98$ .

Eine Gleichgewichtsverteilung der Sorbate zwischen Polymer und wässriger Phase war sowohl für PP als auch PS nach zwei Wochen gegeben. Die Sorbatgruppe der Kraftstoffether wurden nur von PP sorbiert. BTEX wurden von PP und PS sorbiert. Alle BTEX-Substanzen zeigten ein ähnliches Sorptionsverhalten mit einem exponentiellen Konzentrationsabfall in der Lösung. **Abbildung 3** zeigt exemplarisch für Ethylbenzol die Konzentrationsabnahme in der wässrigen Lösung nach Zugabe der Polymerpellets. Dies lässt auf eine Kinetik 1. Ordnung mit reversiblen Reaktionen schließen. Modellierte Abbaukurven waren übereinstimmend mit den gemessenen Experimentdaten und untermauern die These einer Abbaukinetik 1. Ordnung.

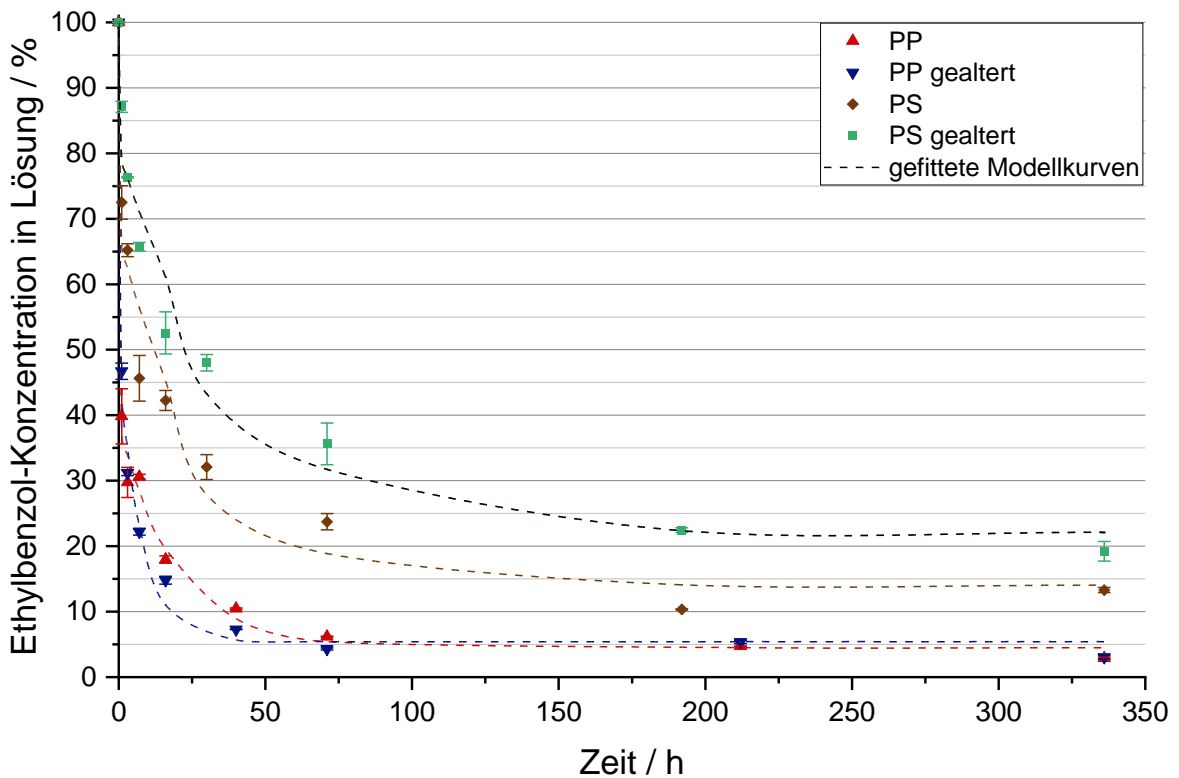


Abbildung 3: Konzentrationsabnahme von Ethylbenzol in wässriger Lösung über einen Zeitraum von 2 Wochen nach Zugabe von PS und PP Pellets, die teilweise zuvor künstlich gealtert wurden. Abgebildete Kurven basieren auf Modellwerten.

Ein zweiseitiger t-Test mit einem Signifikanzniveau von 95 % zeigte keine signifikanten Unterschiede in der Sorptionskapazität von frischem und gealtertem PP, während gealtertes PS weniger BTEX sorbierte als frisches PS. Im vorliegenden Experiment wurden die Hydrophobizität der Sorbate, als logarithmischer Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Octanol ( $\log K_{ow}$ ) mit dem logarithmischen Verteilungskoeffizienten  $\log K_D$  zwischen der wässrigen Phase und der Polymerphase korreliert. Für PP wurden Bestimmtheitsmaße  $R^2 > 0,96$  und für PS  $< 0,74$  ermittelt. Das zeigt, dass die Hydrophobizität der Sorbate nicht ausreicht, um die Sorption vorherzusagen, sondern die Molekülstruktur der Sorbate berücksichtigt werden muss. Sterische Effekte sind bei steifen Polymeren unterhalb der Glasübergangstemperatur viel ausgeprägter als bei weich-elastischen Polymeren. Bei gleichem Molekularvolumen werden planare Moleküle leichter absorbiert als kugelförmige Moleküle (George and Thomas 2001), weshalb im vorliegenden Experiment die sphärischen Etherverbindungen nicht von PS sorbiert wurden. Tert-Amylethylether (TAEE) und Benzol weisen ähnliche  $\log K_{ow}$ -Werte auf, aber TAEE wird aufgrund seiner sphärischen Molekülstruktur weniger von PP sorbiert als Benzol.

Die PP Pellets zeigten nach der Alterung kein geändertes Sorptionsverhalten trotz erhöhter Kristallinität. Ein gesteigertes Diffusionsvermögen aufgrund der Versprödung und Rissbildung war nicht erkennbar. Zudem führte die Bildung von Carbonylgruppen zu einer erhöhten Polarität der Pelletoberfläche, wodurch eine geringere Sorptionskapazität für unpolare Verbindungen zu erwarten wäre (Mato et al. 2001). Dies deutet darauf hin, dass die Aufnahme von BTEX durch PP vorrangig nicht als oberflächliche Adsorption erfolgt, sondern durch Absorption in das Bulkgefüge und die Glasübergangstemperatur von PP die maßgebliche Materialeigenschaft für die Sorption der verwendeten Schadstoffe ist.

PS zeigte nach der Alterung eine verminderte Sorption der BTEX. Die deutliche Abnahme der Molekularmassen ist auf eine Degradation der Polymerketten zurückzuführen. Daraus resultiert eine erhöhte Kettenflexibilität, welche wiederum die Permeation und einhergehende Absorption von Molekülen in glasartigen Polymeren begünstigen würde (George and Thomas 2001). Dieser Effekt war jedoch nicht zu erkennen, und impliziert, dass die Sorption durch PS ein oberflächlicher Prozess ist. Die Bildung von Carbonylgruppen bei gealterten PS-Partikeln führte zur Ausbildung einer polaren Schicht an der Pelletoberfläche, was zu einer verminderten Sorptionskapazität für unpolare BTEX geführt haben könnte. Folglich wurde angenommen, dass die Polarität der Polymeroberfläche die sorptionsbestimmende Materialeigenschaft und die Adsorption der wichtigste Sorptionsprozess von PS ist.

### 3 Diskussion

Die vorliegende Arbeit zeigt drei Anwendungsbeispiele chromatografischer Verfahren, um MP im Boden zu charakterisieren. **(I)** und **(II)** befassen sich mit der Detektion von MP, und stellen somit Methoden zur Verfügung, um MP-Gehalte im Boden zu bestimmen. Diese sind notwendig, um abzuschätzen, inwiefern Boden mit MP belastet ist.

**(I)** zeigt die Anwendung der TED-GC/MS für den Nachweis von RA anhand eines realen Beispiels. RA nimmt im Bereich MP aus zwei Gründen eine analytische Sonderstellung ein. Zum einen wird die Detektion erschwert durch die Beimengung von Ruß als UV-Stabilisator im Reifenmaterial. Ruß absorbiert UV-Strahlung nahezu vollständig, was bei spektroskopischen Verfahren zu unspezifischen Spektren führt, und damit FTIR- und Raman Spektroskopie ungeeignet sind für den Nachweis von RA. Zum anderen liegt RA in Umweltproben normalerweise nicht als isolierter Polymerpartikel vor, sondern gebunden in Heteroaggregaten, sogenannten *tire road wear particle* (TRWP), mit vorrangig Straßenbelagabrieb und zweitrangig Bremsstaub, Tonmineralen und verwittertem Betonpartikeln aus straßennahen Bauten (Sommer et al. 2018). Dadurch erhöht sich die, im Vergleich zu Thermoplasten grundsätzlich recht hohe Dichte des Reifenmaterials von ca.  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  auf bis zu  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ , wodurch eine Separation des RA mittels Dichteseperation nur beschränkt möglich ist (Klößner et al. 2019). Die Dichte der Salzlösung müsste mindestens  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  betragen, was wiederum zu einer Anreicherung von Tonmineralen und anderer Partikel in der Leichtfraktion führen würde (Klößner et al. 2019) und nur eine unzureichende Isolation des RA zur Folge hätte.

In vorangegangenen Studien wurde RA in Umweltproben oft ohne Dichteseperation anhand vermeintlich geeigneter Markersubstanzen detektiert. Als elementarer Marker wurde in den meisten Fällen Zink verwendet (Fauser et al. 1999, Councell et al. 2004, Kocher et al. 2010, Klößner et al. 2019), das ca. 1 % des Reifenmaterials ausmacht **(I)**. Eine Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Bodenprobe erfolgt über einen Säureaufschluss mit Salpeter-, oder Flusssäure und einer anschließenden Detektion mittels ICP-OES oder ICP-MS. Diese Methodik unterliegt aber mehrerer Einschränkungen, welche in vorliegender Studie im Vergleich zur TED-GC/MS deutlich wurden. Der geogene Hintergrundwert von Zink im Boden liegt bei  $50\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$  (European-Commission 2010). Dadurch kann RA mittels Zinks nur in Gehalten

> 10 g kg<sup>-1</sup> sicher bestimmt werden. Des Weiteren stellen Straßenleitplanken, die zum Korrosionsschutz verzinkt werden, eine weitere Eintragsquelle für Zink in Straßennähe dar, und Zink kann zudem gelöst im Bodenwasser transportiert werden (Werkenthin et al. 2014). Es konnte gezeigt werden, dass ermittelte RA-Gehalte stark vom Analysenverfahren abhängen. Daraus abgeleitet ist es wahrscheinlich, dass in früheren Studien RA-Gehalte basierend auf Zink-Gehalten überschätzt wurden.

Alternativ zu Zink können organische Markersubstanzen verwendet werden. Eine der verwendeten Stoffgruppen sind Benzothiazole, welche im Herstellungsprozess von Reifen als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt werden (Wagner et al. 2018). Mittels GC-FID oder GC/MS können N-Cyclohexyl-2-benzothiazolamin im Straßenabfluss oder Sedimentproben nachgewiesen werden und dadurch Aufschluss über das Vorkommen von RA geben (Kumata et al. 2002, Knight et al. 2020).

Mittels Pyr-GC/MS werden direkte Pyrolyseprodukte der im Reifenmaterial enthaltenen Elastomere nachgewiesen. Vinylcyclohexen und Dipenten (2,4-Dimethyl-4-vinylcyclohexen) wurden beispielsweise verwendet um RA in Boden-, Sediment-, und Feinstaubproben nachzuweisen (Unice et al. 2012, Panko et al. 2019). In den ISO-Normen „ISO/TS 20593“ und „ISO/TS 21396“ wird ein technischer Leitfaden zum Nachweis von RA in Feinstaubproben der Umgebungsluft und in Sediment- und Bodenproben gegeben. Markersubstanzen sind dabei Vinylcyclohexen für SBR und Butadien-Kautschuk (BR) und Dipenten für Naturkautschuk (NR). Mit dieser Methode konnten im Großraum Seoul im Straßenstaub TRWP-Gehalte zwischen 9820 und 22500 mg kg<sup>-1</sup> detektiert werden (Youn et al. 2021). In ISO/TS 21396 wird zur Berechnung des RA-Gehaltes ein SBR- und BR-Gehalt in Reifenmaterial von 50 % angenommen. Rauert et al. berechneten hingegen einen Durchschnittsgehalt von 9,3 % SBR+BR in 38 Reifen. Folglich ergäbe sich unter der Annahme eines SBR+BR-Gehaltes von 50 % eine Unterschätzung um den Faktor 5 (Rauert et al. 2021). Der in **(I)** verwendete Marker Cyclo-hexenyl-benzol ist spezifisch für SBR (Eisentraut et al. 2018). Diese Spezifität kann der Unterscheidung zwischen PKW oder LKW Reifen dienen (Goßmann et al. 2021). Im Vergleich zu anderen Analyseverfahren und Markersubstanzen, wird deutlich, dass die TED-GC/MS wenigen Einschränkungen unterliegt, und sich, auch aufgrund der minimalen Probenaufbereitung, als Verfahren für den Nachweis von RA im Boden eignet.

Gegenstand aktueller Forschung ist die Identifikation weiterer organischer Markersubstanzen, die es letztendlich ermöglichen könnten RA mittels LC-MS/MS nachzuweisen (Klößner et al. 2021). Ferner erlaubt eine neu entwickelte Pyr-GC/MS basierte Methode anhand der Markersubstanzen Benzol, Methylstyrol und Butadien-Trimer die simultane Detektion von SBR und Styrol-Butadien-Styrol (SBS), ein thermoplastisches Elastomer, das in modifiziertem Bitumenstraßenbelag Verwendung findet (Rødland et al. 2022).

(I) gibt einen fundierten Einblick in die Gehalte und die räumliche Verteilung von RA im Straßenrand einer deutschen Bundesstraße und bestätigt die von Schwermetalleinträgen abgeleitete Verteilungshypothese. Besonders die Probenahme-strategie auf Basis großer Mischproben ist in ihrem Umfang von großer Bedeutung für zukünftige Studien. Keine der bisherigen, mir bekannten, Studien die RA in Straßenrandböden analysierten, dokumentierten alle Probenparameter wie in vorliegender Studie. **Tabelle 3** gibt eine Übersicht der erfassten Probenparameter in Studien, die RA in Bodenproben nachwies. (I) ist hierbei die einzige Studie in welcher differenzierte Korngrößenfraktionen analysiert wurden, und gezeigt wurde, dass der Großteil des RA im Boden < 100 µm ist. Die Probenahme-strategie lieferte aussagekräftige Informationen über die Massenverteilung von RA mit der Tiefe und dem Abstand zum Straßenrand.

Auf den in (I) ermittelten Gehalten aufbauend können ökotoxikologische Studien in Zukunft realitätsnaher gestaltet werden. In unserer Studie wurden maximal Gehalte von ca. 1,6 % RA im Auflagehorizont in unmittelbarer Fahrbahnnähe detektiert. In diesem Bereich wäre mit negativen Auswirkungen auf die Bodenbewohner zu rechnen, wie ein Laborexperiment mit den Modellorganismen *Enchytraeus crypticus* (Gürtelwurm), *Folsomia candida* (Springschwanz), *Porcellio scaber* (Kellerassel), allesamt Organikdestruenten, zeigte. Diese wurden in einer Modellbodenmatrrix für 30 Tage RA ausgesetzt in Gehalten von 0,02, 0,06, 0,17, 0,5 und 1,5 %. Während die Überlebensrate bei *E. crypticus* nicht von RA beeinflusst wurde, zeigte sich eine 20 % reduzierte Reproduktion bei 1,5 %. Bei den Springschwänzen sank die Überlebensrate um 24 % und die Reproduktionsrate um 38 % bei 1,5 % RA. In Kellerasseln wurde ein Rückgang der Enzymaktivität von 65 % bei 1,5 % RA festgestellt, woraus sich eine mittlere effektive Konzentration (EC50) von 1,2 % und eine Kein-Effekt-Konzentration (NOEC; *no observed effect concentration*) von 0,5 % ableiten lässt. Bei Asseln

hingegen waren die Nahrungsaufnahme, Wachstum und Überlebensrate unbeeinflusst (Selonen et al. 2021).

Aufbauend auf den hier ermittelten Werten wurden im Rahmen des „Plastik in Böden“-Projektes Regenwürmer für 28 Tage einem RA-Gehalt von 0,1 % ausgesetzt. RA-Gehalte von < 0,1 % finden sich in unserer Untersuchung in 2 Meter Entfernung und mehr als 2 cm Tiefe. Über 28 Tage konnten keine akute Toxizität oder reduzierte Reproduktion festgestellt werden. Nur auf zellulärer Ebene konnten nach 7 bzw. 14 Tagen signifikante Änderungen von Enzymaktivitäten festgestellt werden, welche sich allerdings nach 28 Tagen wieder normalisiert hatten. Die zugehörige Publikation findet sich im Anhang der vorliegenden Dissertation (Lackmann et al. 2022). Allgemein ermöglichen Ergebnisse ökotoxikologischer Untersuchungen in Kombination mit real ermittelten Umweltgehalten eine bessere Abschätzung der Auswirkungen von MP auf im Boden lebende Tiere.



Tabelle 3: Gegenüberstellung der Probenahmestrategien und analytischer Methoden zum Nachweis von Reifenabrieb in Bodenproben mehreren Studien.

<u>Studie / Autor</u>	<u>Analytische Methode</u>	<u>Distanz Straße / m</u>	<u>Proben-tiefe / cm</u>	<u>Einzel- oder Mischproben</u>	<u>Proben-masse</u>	<u>Analysierte Masse</u>	<u>Analysierte Korngrößen-fractionen</u>	<u>Verkehrs-stärke pro Tag</u>	<u>Gehalt an Reifenabrieb</u>
(I) (Müller et al. 2022)	TED-GC/MS + Zinkgehalt in Boden mittels Säureaufschluss und ICP-OES	0,3; 2,0; 5,0	0-2; 2-5; 5-10; 10- 20	10 Mischproben aus je 20 Einzelproben > 0.5 kg (1 Standort)	10-30 kg je Misch- probe	20-70 mg (TED-GC/MS) 150-300 mg (Aufschluss)	1000-500 µm, 500-100 µm; 100-50 µm; < 50µm	34.000 PKW 2.000 LKW	116-15.898 mg kg <sup>-1</sup> (TED-GC/MS) 413-44.800 mg kg <sup>-1</sup> (Zink)
(Rødland et al. 2022)	Pyr-GC/MS	0-1,5; 1,5-3,0; 3,0-4,5	k. A.	9 Mischproben aus je 30 Einzelproben > 0,5 kg (1 Standort)	30 kg je Misch- probe	3-14 mg	< 1 mm	71.250 KFZ pro Tag	3.700- 4.900 mg kg <sup>-1</sup>
(Knight et al. 2020)	Visuelle Identifikation + Bestätigung durch Bestimmung extrahierter Benzothiazole mittels GC/MS	k.A.	k. A.	4 Einzelproben (4 Standorte)	ca. 1kg	ca. 5 g	> 50 µm	qualitativ	0-65 Partikel pro Probe
(Unice et al. 2013)	Pyr-GC/MS	< 3; 3-15	Ober- fläche	69 Einzelproben (3 Standorte)	k. A.	20 mg	< 1 mm	10.000- 250.000 KFZ	200- 20.000 mg kg <sup>-1</sup>
(Unice et al. 2012)	Pyr-GC/MS	< 5	k. A.	1 Einzelprobe	k. A.	20 mg	k. A.	Ca. 20.000	2.300 mg kg <sup>-1</sup>
(Kocher et al. 2008, Kocher et al. 2010)	Zinkgehalt in Boden mittels Säureaufschluss und ICP-OES	1; 2; 5; 10	0-10 cm	> 100 Mischprobe aus je 8 Einzelproben (> 10 Standorte)	4 kg	ca. 10 g	< 2 mm	Ø= 24.600 KFZ	400- 158.000 mg kg <sup>-1</sup>
(Fauser et al. 2002)	Extraktion mittels DCM und Zink Bestimmung im Extrakt mittels AAS+ IR Messung SBR	5; 10	0,5; 1; 3; 10	Einzelproben	5-10 g	ca. 1 g extrahiert	k. A.	8.000- 37.900 KFZ	20-300 mg kg <sup>-1</sup>
(Fauser et al. 1999)	Extraktion mittels DCM und Zink Bestimmung im Extrakt + IR Messung SBR	-	0-3 cm	Einzelproben	1-2 g	ca. 1 g extrahiert	k. A.	k. A.	5-670 mg kg <sup>-1</sup>

In **(II)** wurde die Anwendung eines LC-UV basierten Analyseverfahren, einschließlich optimierter Probenvorbereitung für die Bestimmung von PET in Umweltproben demonstriert. Aufgrund der extrahierten Probenmasse von bis zu 50 g, die bei Bedarf einfach erhöht werden kann ist das Verfahren ohne zusätzliche Probenanreicherung geeignet, um den Masseneintrag von PET in Agrarökosysteme zu quantifizieren. Die in **(II)** untersuchten Umweltproben zeigten, dass über das Grauwasser PET basiertes MP in die Kläranlage gelangt, dort weitestgehend entfernt und im Klärschlamm deponiert wird. Die ermittelten Gehalte im Klärschlamm lagen bei 98,7 und 142 mg kg<sup>-1</sup>, und liegen in derselben Größenordnung einer Untersuchung von 65 Klärschlämmen verschiedener Kläranlagen in den USA, welche einen PET-Gehalt von durchschnittlich 370 mg kg<sup>-1</sup> (28-12000 mg kg<sup>-1</sup>) ergab (Zhang et al. 2019). In einer chinesischen Studie wurden drei Klärschlämme unterschiedlicher Herkunft und die Agrarflächen, auf welchen diese ausgebracht wurden mittels FTIR analysiert. Fasern waren die dominante MP-Form, und Polyester der häufigste Polymertyp. Gemeinsam mit PP machte es ungefähr 80 % des detektierten MP aus (Wang et al. 2020, Yang et al. 2021). In einer chilenischen Studie wurden Klärschlamm gedüngte Böden untersucht und es konnte gezeigt werden, dass sich die eingetragenen Fasern im Boden anreichern (Corradini et al. 2019). Die Düngung mit Kompost trägt ebenfalls Polyester in landwirtschaftliche Böden ein, allerdings ist noch unklar, ob das MP im Boden verbleibt. Eine kanadische Studie untersuchte Agrarflächen, die über Jahre mit Kompost gedüngt wurden. Im Kompost waren die drei häufigsten Polymere PE, PP und Polyester. Über die Sommermonate wurde konstant das MP-Aufkommen im Boden ermittelt. Eine Zunahme der MP-Mengen im Boden, nach Eintrag von Kompost konnte allerdings nicht festgestellt werden. Vielmehr wurde davon ausgegangen, dass MP von den Agrarflächen in naheliegende limnische Ökosysteme gelangte. Demzufolge stellen landwirtschaftliche Böden nicht zwangsweise eine Senke für MP dar (Crossman et al. 2020). Die unterschiedlichen Ergebnisse der Studien verdeutlichen, dass MP-Einträge durch Klärschlamm- und Kompostdüngung bisher noch unzureichend untersucht sind, und weitere Studien vonnöten sind.

Die in **(II)** vorgestellte Methode erfasst neben PET auch PBAT, wodurch sich eine weitere Anwendung ergibt. PBAT ist ein biologisch abbaubares Polymer und wird

zunehmend als Mulchfolie eingesetzt. Die Abbaubarkeit dieser Folien wird allerdings unter simulierten Bedingungen im Labor bestimmt, weil eine Messung unter in situ Bedingungen aufgrund mangelnder analytischer Methoden nur schwer umzusetzen ist. Alternativ zur in **(II)** beschriebenen Methode kann die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) genutzt werden, um PBAT in umweltrelevanten Konzentrationen in Bodenproben nachzuweisen (Nelson et al. 2020). Allerdings sind für die Probenaufbereitung mittels ASE oder Soxhlet-Extraktion Chloroform und Methanol notwendig, beides toxische Substanzen, die aus Gründen der Nachhaltigkeit nur bedingt geeignet sind für die Aufarbeitung größerer Probenvolumina.

Aufgrund ihrer Robustheit ist die Methode zudem für verschiedene Umweltmatrizen geeignet und kann beispielsweise für die Analytik von PET-Partikeln in Flaschenwasser oder PET-Fasern in Waschmaschinenabwässer verwendet werden. Die Methode wurde entsprechend genutzt, um an einer internationalen Laborvergleichsuntersuchung der gemeinsamen Forschungsstelle der EU-Kommission teilzunehmen. Ziel war die Analyse von PET-Partikel in einer wässrigen Lösung. Um die PET-Partikel zu extrahieren, wurden spezielle Filter-Tiegel verwendet, die für Verwendung in der TED-GC/MS konzipiert wurden (Braun et al. 2021). Die Extraktion der Filter erfolgte wie in **(II)** beschrieben, und resultierte in einem Durchschnittsgehalt von  $249 \mu\text{g L}^{-1}$  PET, welcher im Sollbereich von  $210\text{-}370 \mu\text{g L}^{-1}$  lag (Belz et al. 2021).

Das in **(II)** entwickelte Verfahren stellt eine spezifische Ergänzung zur TED-GC/MS-Analytik dar und könnte Anwendung in einer möglichen zukünftigen Routineanalytik von MP in Bodenproben finden. Die Extraktion großer Probenvolumina ermöglicht repräsentative Messergebnisse ohne zusätzliche Probenaufbereitung oder -anreicherung oder der Verwendung giftiger Chemikalien. Zudem sind die benötigten LC-UV-Geräte in Dienstleistungslaboren allgemein verfügbar, eine Messung dauerte nur 30 min und die Datenauswertung erforderte keine hohen Anwenderkenntnisse.

**(III)** untersucht den Einfluss einer umweltbedingten Alterung auf das Sorptionsverhalten von MP in Bezug auf organische Schadstoffe. Da MP in der Umwelt Alterungsprozessen unterliegt und gegenüber Schadstoffen exponiert ist, und gleichzeitig in Interaktion mit Flora und Fauna tritt, ist es für die Risikobewertung von MP im Umweltkompartiment Boden entscheidend, abzuschätzen, in welchem Umfang MP als Vektor für organische Schadstoffe dient.

In **(III)** zeigte PS nach der Alterung eine reduzierte Sorptionskapazität für die unpolare Substanzgruppe der BTEX. Selbiger Effekt konnte für Tetrabromdiphenylether gezeigt werden (Wu et al. 2020). Durch Alterung erhöht sich die Sorptionskapazität für polare Stoffe wie die Antibiotika Ciprofloxacin (Liu et al. 2019) und Oxytetracyclin (Zhang et al. 2018). Dieser Effekt wurde in **(III)** für die polaren Kraftstoffether nicht beobachtet. In einer weiteren Studie zeigte sich bei PS-Nanopartikeln nach künstlicher Alterung eine erhöhte Adsorption von unpolarem Pyren und gleichzeitig dem polareren 4-Nonylphenol (Liu et al. 2019). Eine Erklärung hierfür können substanzspezifisch unterschiedliche Sorptionsmechanismen sein. Bei PP beeinflusste die Polymeralterung die Sorption von BTEX nicht, während die polaren Kraftstoffether stärker sorbiert wurden. Letzteres gilt auch für Arzneimittel, welche über Wasserstoffbrückenbindungen an funktionelle Gruppen des gealterten PP binden können (Yao et al. 2022). Diese Ergebnisse anderer Studien verdeutlichen, dass die Auswirkungen der Polymeralterung auf die Schadstoffsorption an MP weiterer Forschung bedürfen.

Die Frage, ob MP als Quelle oder Senke für organische Schadstoffe dient oder deren Mobilität im Boden erhöht, ist noch ungeklärt und ist u.a. abhängig vom Polymertyp, dem Schadstoff und der Schadstoffverteilung/Gefälle zwischen Boden und Plastikphase. Eine substanzspezifische Betrachtung ist sinnvoll und wird deutlich am Beispiel von Pestiziden. Einige Pestizide (Endosulfan, Trifluralin, Deltamethrin, Procymidone) werden an PE-Folien stärker sorbiert als an Blumenerde, und können in das Material migrieren, vergleichbar der BTEX-Absorption durch PP. In diesem Fall kann MP eine Senke für Pestizide im Boden darstellen. Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass durch die Aufnahme in das Polymer der hydrolytische Abbau der Pestizide verlangsamt wird. Eine Desorption der Pestizide von der PE-Folie in die Bodenmatrix ist ebenfalls möglich (Ramos et al. 2015). Gegensätzliche Ergebnisse wurden bei Atrazin und 2,4-

Dichlorphenoxyessigsäure ermittelt. Deren Sorption an PE-Partikeln war geringer als an der verwendeten Bodenmatrix, wodurch bei sehr hohen MP-Gehalten im Boden die Mobilität dieser Pestizide erhöht wird (Hüffer et al. 2019).

Photooxidation führt allerdings nicht nur zu geändertem Sorptionsverhalten, sondern auch zu Änderungen in der Freisetzung von Polymeradditiven. Beispielsweise wird das Flammschutzmittel 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclodecan (HBCD) schneller von gealterten PS-Partikeln in ein wässriges Wasser abgegeben, als bei nicht verwitterten Partikel (Rani et al. 2017). Zudem erhöht Alterung die grundsätzliche Mobilität von MP im Boden. Aufgrund von funktionellen Gruppen wird eine negative Oberflächenspannung induziert und einhergehend die Hydrophilität erhöht. Dies führt in gesättigten Böden zu einem erhöhten Transport in der Bodenlösung (Liu et al. 2019) und in Kombination mit sorbierten Schadstoffen zu einer erhöhten Schadstoffmobilität im Boden. Letztendlich besteht sogar die Möglichkeit, dass Schadstoffe mittels MP ins Grundwasser transportiert werden könnten (Wanner 2020).

Ob MP als Senke oder Quelle für Schadstoffe im Boden gilt und zur Steigerung oder Reduktion der Schadstoffmobilität führt, ist nicht nur abhängig vom Polymer, Polymeralterung, Bodentyp, Schadstoff und Schadstoffverteilung/Gefälle zwischen Boden und Plastikphase. Umweltfaktoren wie pH-Wert der Bodenlösung, Ionenstärke und Kationen, Anteil an Eisen- und Aluminiumoxiden und Organikgehalt im Boden sind relevant für die Schadstoffverteilung zwischen Boden und Plastikphase und für den vertikalen Transport von MP, ebenso wie Nass-Trocken und Gefrier-Auftau Zyklen und die Fließgeschwindigkeit im Boden (Ren et al. 2021). Diese Vielzahl an Einflussfaktoren verdeutlicht den Bedarf an weiteren Studien, die die Sorption organischer Schadstoffe an MP in Böden untersuchen.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Mikroplastik findet sich heute bereits in allen Ökosystemen der Erde. Die Auswirkungen auf terrestrische Ökosysteme sind aber weitestgehend unbekannt, auch weil die Datenlage noch sehr beschränkt ist. Bisher stehen in der MP-Analytik keine Universalmethoden zur Verfügung. Unter Berücksichtigung des Kosten- oder Zeitaufwandes der für die meisten Verfahren notwendigen umfangreichen Probenaufbereitung werden abhängig von der zugrunde liegenden Fragestellung spezifische analytische Lösungen gewählt.

Die vorliegende Arbeit zeigt drei Anwendungen Chromatografie basierter Analyseverfahren für die Charakterisierung von MP im Boden. Erstmals konnte anhand realer Umweltproben demonstriert werden, dass die TED-GC/MS eine gut geeignete Methode darstellt für den Nachweis von Reifenabrieb in Bodenproben. Mittels einer umfangreichen und repräsentativen Beprobung konnten vertikale und horizontale Verteilungsmuster von Reifenabrieb im Boden eines Straßenrandes beschrieben werden. Da die TED-GC/MS keine Isolation der MP-Partikel verlangt und bei hohen Umweltkonzentration zudem keine Anreicherung mittels Dichteseperation nötig ist, können MP-Verluste während der Aufbereitung weitestgehend ausgeschlossen werden. Dasselbe gilt für das vorgestellte LC-UV basierte Verfahren zum Nachweis von PET, welches erfolgreich auf unterschiedliche Boden- und Umweltmatrizen angewandt wurde. Das Verfahren kann eingesetzt werden, um in landwirtschaftlichen Böden Polyester-Fasern nachzuweisen, welche über Klärschlammdüngung eingetragen wurden oder um den Abbau von PBAT-basierter Mulchfolien zu untersuchen. Aufgrund der minimalen Probenvorbereitung und der Bestimmung eines MP-Gehaltes als Ergebnis können beide gezeigten Verfahren in zukünftigen Screening-Untersuchungen genutzt werden. Dies ist essenziell für eine Abschätzung der MP-Gehalte im Boden und einer Identifikation von MP-Kontaminationsschwerpunkten, da zum jetzigen Zeitpunkt nur sehr wenige Studien existieren, die MP in realen Bodenproben detektierten.

Des Weiteren konnte in einem Batchexperiment mittels Headspace-GC-FID-Analytik gezeigt werden, dass bei unterschiedlichen Polymeren die Aufnahme organischer Schadstoffe durch unterschiedliche Sorptionsprozesse dominiert wird.

Eine Alterung der Polymere hatte dabei keinen oder einen reduzierenden Effekt auf die Sorptionskapazität.

Die ermittelten MP-Gehalte in Umweltproben sowie die gewonnenen Erkenntnisse über Schadstoffsorption können als Grundlage dienen, um zukünftige ökotoxikologische Laborstudien realitätsnaher zu gestalten. Für eine Bewertung der Wirkung von MP und sorbierter Schadstoffe auf Bodenorganismen müssen neben der Größe der MP-Partikel und strukturellen Eigenschaften der Polymere und Schadstoffe auch Bodentyp und -art und auftretende Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

## 5 Literatur

- Andrady, A. L., 2011. "Microplastics in the marine environment." *Marine Pollution Bulletin* 62(8): 1596-1605
- Andrady, A. L., 2017. "The plastic in microplastics: A review." *Marine Pollution Bulletin* 119(1): 12-22
- Antunes, J. C., J. G. L. Frias, A. C. Micaelo and P. Sobral, 2013. "Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 130: 62-69
- Austen, K., J. MacLean, D. Balanzategui and F. Hölker, 2022. "Microplastic inclusion in birch tree roots." *Science of the Total Environment* 808: 152085
- Baensch-Baltruschat, B., B. Kocher, C. Kochleus, F. Stock and G. Reifferscheid, 2021. "Tyre and road wear particles - A calculation of generation, transport and release to water and soil with special regard to German roads." *Sci Total Environ* 752: 141939
- Baensch-Baltruschat, B., B. Kocher, F. Stock and G. Reifferscheid, 2020. "Tyre and road wear particles (TRWP) - A review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment." *Sci Total Environ* 733: 137823
- Bakir, A., I. A. O'Connor, S. J. Rowland, A. J. Hendriks and R. C. Thompson, 2016. "Relative importance of microplastics as a pathway for the transfer of hydrophobic organic chemicals to marine life." *Environmental Pollution* 219: 56-65
- Barnes, D. K., F. Galgani, R. C. Thompson and M. Barlaz, 2009. "Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments." *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 364(1526): 1985-1998
- Barrett, J., Z. Chase, J. Zhang, M. M. B. Holl, K. Willis, A. Williams, B. D. Hardesty and C. Wilcox, 2020. "Microplastic Pollution in Deep-Sea Sediments From the Great Australian Bight." *Frontiers in Marine Science* 7(808)
- Besseling, E., A. Wegner, E. M. Foekema, M. J. van den Heuvel-Greve and A. A. Koelmans, 2013. "Effects of Microplastic on Fitness and PCB Bioaccumulation by the Lugworm *Arenicola marina* (L.)." *Environmental Science & Technology* 47(1): 593-600
- Boots, B., C. W. Russell and D. S. Green, 2019. "Effects of Microplastics in Soil Ecosystems: Above and Below Ground." *Environ Sci Technol* 53(19): 11496-11506
- Boughattas, I., S. Hattab, N. Zitouni, M. Mkhinini, O. Missawi, N. Bousserhine and M. Banni, 2021. "Assessing the presence of microplastic particles in Tunisian agriculture soils and their potential toxicity effects using *Eisenia andrei* as bioindicator." *Science of the Total Environment* 796: 148959
- Belz S., I. Bianchi, C. Cella, H. Emteborg, F. S. Fumagalli, O. Geiss, D. Gilliland, A. Held, U. Jacobsson, R. La Spina, D. Méhn, Y. Ramaye, P. Robouch, J. Seghers, B. Sokull-Klüttgen, E. Stefaniak, J. Stroka "Current status of the quantification of microplastics in water – Results of a JRC/BAM inter-laboratory comparison study on PET in water." EUR 30799 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2021, ISBN 978-92-76- 40957-1, doi:10.2760/27641, JRC125383
- Braun, U., 2021. Analysis of Microplastics - Sampling, preparation and detection methods - Status Report, Bundesministerium für Bildung und Forschung. [https://bmbf-plastik.de/sites/default/files/2021-06/Status%20Paper\\_Microplastics%20Analytics\\_PidU\\_May\\_2021.pdf](https://bmbf-plastik.de/sites/default/files/2021-06/Status%20Paper_Microplastics%20Analytics_PidU_May_2021.pdf): retrieved 09.03.2023.
- Braun, U., K. Altmann, D. Herper, M. Knefel, M. Bednarz and C. G. Bannick, 2021. "Smart filters for the analysis of microplastic in beverages filled in plastic bottles." *Food Additives & Contaminants: Part A* 38(4): 691-700
- Braun, U., A. Müller, M. Kittner, K. Altmann, J. Meierdierks, P. Grathwohl, C. Lackmann, A. Šimić, A. Weltmeyer, M. Schmitz, S. Tofan, M. Roß-Nickoll, M. Velki and H. Hollert, 2021. "Plastik in Böden - Vorkommen, Quellen, Wirkungen Abschlussbericht." Umweltbundesamt
- Carpenter, E. J., S. J. Anderson, G. R. Harvey, H. P. Miklas and B. B. Peck, 1972. "Polystyrene spherules in coastal waters." *Science* 178(4062): 749-750



- Carr, S. A., J. Liu and A. G. Tesoro, 2016. "Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants." *Water Research* 91: 174-182
- Catarino, A. I., R. Thompson, W. Sanderson and T. B. Henry, 2017. "Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues." *Environmental toxicology and chemistry* 36(4): 947-951
- Celina, M. C., 2013. "Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction." *Polymer Degradation and Stability* 98(12): 2419-2429
- Chen, Y., Y. Leng, X. Liu and J. Wang, 2020. "Microplastic pollution in vegetable farmlands of suburb Wuhan, central China." *Environmental Pollution* 257: 113449
- Claessens, M., L. Van Cauwenberghe, M. B. Vandegehuchte and C. R. Janssen, 2013. "New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms." *Marine Pollution Bulletin* 70(1-2): 227-233
- Cole, M., P. Lindeque, C. Halsband and T. S. Galloway, 2011. "Microplastics as contaminants in the marine environment: A review." *Marine Pollution Bulletin* 62(12): 2588-2597
- Cole, M., H. Webb, P. K. Lindeque, E. S. Fileman, C. Halsband and T. S. Galloway, 2014. "Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms." *Scientific Reports* 4: 4528
- Colton, J. B., Jr., B. R. Burns and F. D. Knapp, 1974. "Plastic particles in surface waters of the northwestern atlantic." *Science* 185(4150): 491-497
- Corradini, F., H. Bartholomeus, E. Huerta Lwanga, H. Gertsen and V. Geissen, 2019. "Predicting soil microplastic concentration using vis-NIR spectroscopy." *Science of the Total Environment* 650: 922-932
- Corradini, F., P. Meza, R. Eguiluz, F. Casado, E. Huerta-Lwanga and V. Geissen, 2019. "Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal." *Science of the Total Environment* 671: 411-420
- Council, T. B., K. U. Duckenfield, E. R. Landa and E. Callender, 2004. "Tire-wear particles as a source of zinc to the environment." *Environ Sci Technol* 38(15): 4206-4214
- Courtene-Jones, W., B. Quinn, F. Murphy, S. F. Gary and B. E. Narayanaswamy, 2017. "Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics." *Analytical Methods* 9(9): 1437-1445
- Cowie, J. M. G. and V. Arrighi, 2007. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, CRC press.
- Crichton, E. M., M. Noël, E. A. Gies and P. S. Ross, 2017. "A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments." *Analytical Methods* 9(9): 1419-1428
- Crossman, J., R. R. Hurley, M. Futter and L. Nizzetto, 2020. "Transfer and transport of microplastics from biosolids to agricultural soils and the wider environment." *Science of the Total Environment*: 138334
- David, J., Z. Steinmetz, J. Kučerík and G. E. Schaumann, 2018. "Quantitative Analysis of Poly(ethylene terephthalate) Microplastics in Soil via Thermogravimetry–Mass Spectrometry." *Analytical Chemistry* 90(15): 8793-8799
- de Souza Machado, A. A., C. W. Lau, W. Kloas, J. Bergmann, J. B. Bachelier, E. Faltin, R. Becker, A. S. Görlich and M. C. Rillig, 2019. "Microplastics Can Change Soil Properties and Affect Plant Performance." *Environmental Science & Technology* 53(10): 6044-6052
- de Souza Machado, A. A., C. W. Lau, J. Till, W. Kloas, A. Lehmann, R. Becker and M. C. Rillig, 2018. "Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment." *Environmental Science & Technology* 52(17): 9656-9665
- Dehaut, A., A.-L. Cassone, L. Frère, L. Hermabessiere, C. Himber, E. Rinnert, G. Rivière, C. Lambert, P. Soudant, A. Huvet, G. Duflos and I. Paul-Pont, 2016. "Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization." *Environmental Pollution* 215: 223-233
- Dierkes, G., T. Lauschke, S. Becher, H. Schumacher, C. Földi and T. Ternes, 2019. "Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*: 1-10

- Ding, J., D. Zhu, H.-T. Wang, S. B. Lassen, Q.-L. Chen, G. Li, M. Lv and Y.-G. Zhu, 2020. "Dysbiosis in the Gut Microbiota of Soil Fauna Explains the Toxicity of Tire Tread Particles." *Environmental Science & Technology* 54(12): 7450-7460
- Ding, L., S. Zhang, X. Wang, X. Yang, C. Zhang, Y. Qi and X. Guo, 2020. "The occurrence and distribution characteristics of microplastics in the agricultural soils of Shaanxi Province, in north-western China." *Science of the Total Environment* 720: 137525
- Dümichen, E., P. Eisenrauch, C. G. Bannick, A. K. Barthel, R. Senz and U. Braun, 2017. "Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method." *Chemosphere* 174: 572-584
- Dümichen, E., P. Eisenrauch, M. Celina and U. Braun, 2019. "Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products." *Journal of Chromatography A* 1592: 133-142
- Eisenrauch, P., E. Dümichen, A. S. Ruhl, M. Jekel, M. Albrecht, M. Gehde and U. Braun, 2018. "Two Birds with One Stone—Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear." *Environmental Science & Technology Letters* 5(10): 608-613
- Elert, A. M., R. Becker, E. Duemichen, P. Eisenrauch, J. Falkenhagen, H. Sturm and U. Braun, 2017. "Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters?" *Environ Pollut* 231(Pt 2): 1256-1264
- Endo, S., R. Takizawa, K. Okuda, H. Takada, K. Chiba, H. Kanehiro, H. Ogi, R. Yamashita and T. Date, 2005. "Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences." *Marine Pollution Bulletin* 50(10): 1103-1114
- European-Commission, 2010. Zinc - European Union Risk Assessment Report. JRC Scientific and Technical Reports. Chapter 3.
- Farrell, P. and K. Nelson, 2013. "Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.)." *Environmental Pollution* 177: 1-3
- Fausser, P., K. Pilegaard, H. Mosbaek and J. C. Tjell, 1999. "Quantification of Tire-Tread Particles Using Extractable Organic Zinc as Tracer." *Rubber Chemistry and Technology* 72(5): 969-977
- Fausser, P., J. C. Tjell, H. Mosbaek and K. Pilegaard, 2002. "Tire-Tread and Bitumen Particle Concentrations in Aerosol and Soil Samples." *Petroleum Science and Technology* 20(1-2): 127-141
- Fayolle, B., E. Richaud, X. Colin and J. Verdu, 2008. "Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state." *Journal of Materials Science* 43(22): 6999-7012
- Felsing, S., C. Kochleus, S. Buchinger, N. Brennholt, F. Stock and G. Reifferscheid, 2018. "A new approach in separating microplastics from environmental samples based on their electrostatic behavior." *Environmental Pollution* 234: 20-28
- Fischer, M. and B. M. Scholz-Böttcher, 2017. "Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry." *Environmental Science & Technology* 51(9): 5052-5060
- Free, C. M., O. P. Jensen, S. A. Mason, M. Eriksen, N. J. Williamson and B. Boldgiv, 2014. "High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake." *Marine Pollution Bulletin* 85(1): 156-163
- Fuller, S. and A. Gautam, 2016. "A Procedure for Measuring Microplastics using Pressurized Fluid Extraction." *Environmental Science & Technology* 50(11): 5774-5780
- George, S. C. and S. Thomas, 2001. "Transport phenomena through polymeric systems." *Progress in Polymer Science* 26(6): 985-1017
- Goedecke, C., D. Dittmann, P. Eisenrauch, Y. Wiesner, B. Schartel, P. Klack and U. Braun, 2020. "Evaluation of thermoanalytical methods equipped with evolved gas analysis for the

- detection of microplastic in environmental samples." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 152: 104961
- Goßmann, I., M. Halbach and B. M. Scholz-Böttcher, 2021. "Car and truck tire wear particles in complex environmental samples – A quantitative comparison with “traditional” microplastic polymer mass loads." *Science of the Total Environment* 773: 145667
- Guo, X., X. Wang, X. Zhou, X. Kong, S. Tao and B. Xing, 2012. "Sorption of Four Hydrophobic Organic Compounds by Three Chemically Distinct Polymers: Role of Chemical and Physical Composition." *Environmental Science & Technology* 46(13): 7252-7259
- Hartmann, N. B., T. Hüffer, R. C. Thompson, M. Hassellöv, A. Verschoor, A. E. Daugaard, S. Rist, T. Karlsson, N. Brennholt, M. Cole, M. P. Herrling, M. C. Hess, N. P. Ivleva, A. L. Lusher and M. Wagner, 2019. "Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris." *Environmental Science & Technology* 53(3): 1039-1047
- Hartmann, N. B., S. Rist, J. Bodin, L. H. Jensen, S. N. Schmidt, P. Mayer, A. Meibom and A. Baun, 2017. "Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota." *Integrated environmental assessment and management* 13(3): 488-493
- He, D. F., Y. M. Luo, S. B. Lu, M. T. Liu, Y. Song and L. L. Lei, 2018. "Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks." *TRAC-Trends in Analytical Chemistry* 109: 163-172
- Hirai, H., H. Takada, Y. Ogata, R. Yamashita, K. Mizukawa, M. Saha, C. Kwan, C. Moore, H. Gray, D. Laursen, E. R. Zettler, J. W. Farrington, C. M. Reddy, E. E. Peacock and M. W. Ward, 2011. "Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches." *Marine Pollution Bulletin* 62(8): 1683-1692
- Hodson, M. E., C. A. Duffus-Hodson, A. Clark, M. T. Prendergast-Miller and K. L. Thorpe, 2017. "Plastic Bag Derived-Microplastics as a Vector for Metal Exposure in Terrestrial Invertebrates." *Environmental Science & Technology* 51(8): 4714-4721
- Holmes, L. A., A. Turner and R. C. Thompson, 2012. "Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment." *Environmental Pollution* 160(1): 42-48
- Horton, A. A., A. Walton, D. J. Spurgeon, E. Lahive and C. Svendsen, 2017. "Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities." *Science of the Total Environment* 586: 127-141
- Hüffer, T. and T. Hofmann, 2016. "Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution." *Environmental Pollution* 214: 194-201
- Hüffer, T., F. Metzelder, G. Sigmund, S. Slawek, T. C. Schmidt and T. Hofmann, 2019. "Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil." *Science of the Total Environment* 657: 242-247
- Hurley, R., J. Woodward and J. J. Rothwell, 2018. "Microplastic contamination of river beds significantly reduced by catchment-wide flooding." *Nature Geoscience* 11(4)
- Hurley, R. R., A. L. Lusher, M. Olsen and L. Nizzetto, 2018. "Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices." *Environmental Science & Technology* 52(13): 7409-7417
- Imhof, H. K., J. Schmid, R. Niessner, N. P. Ivleva and C. Laforsch, 2012. "A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments." *Limnology and Oceanography-Methods* 10(7): 524-537
- ISO/TR, 21960: 2020. Technical Report ISO/TR 21960:2020 Plastics-Environmental aspects-State of knowledge and methodologies, ISO - International Organization of Standardization.
- ISO/TS 20593:2017. Technical Standard ISO/TS 20593:2017 Ambient air - Determination of the mass concentration of tire and road wear particles (TRWP) - Pyrolysis-GC-MS method
- ISO/TS 21396:2017. Technical Standard ISO/TS 21396:2017 Rubber-Determination of mass concentration of tire and road wear particles (TRWP) in soil and sediments - Pyrolysis-GC/MS method

- Jahnke, A., H. P. H. Arp, B. I. Escher, B. Gewert, E. Gorokhova, D. Kühnel, M. Ogonowski, A. Potthoff, C. Rummel, M. Schmitt-Jansen, E. Toorman and M. MacLeod, 2017. "Reducing Uncertainty and Confronting Ignorance about the Possible Impacts of Weathering Plastic in the Marine Environment." *Environmental Science & Technology Letters* 4(3): 85-90
- Jambeck, J. R., R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan and K. L. Law, 2015. "Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean." *Science* 347(6223): 768-771
- Käppler, A., D. Fischer, S. Oberbeckmann, G. Schernewski, M. Labrenz, K.-J. Eichhorn and B. Voit, 2016. "Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408(29): 8377-8391
- Käppler, A., M. Fischer, B. M. Scholz-Böttcher, S. Oberbeckmann, M. Labrenz, D. Fischer, K.-J. Eichhorn and B. Voit, 2018. "Comparison of  $\mu$ -ATR-FTIR spectroscopy and py-GCMS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 410(21): 5313-5327
- Karapanagioti, H. K. and I. Klontza, 2008. "Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesvos island beaches (Greece)." *Marine Environmental Research* 65(4): 283-290
- Kim, S. W., W. R. Waldman, T.-Y. Kim and M. C. Rillig, 2020. "Effects of Different Microplastics on Nematodes in the Soil Environment: Tracking the Extractable Additives Using an Ecotoxicological Approach." *Environmental Science & Technology*
- Klößner, P., T. Reemtsma, P. Eisentraut, U. Braun, A. S. Ruhl and S. Wagner, 2019. "Tire and road wear particles in road environment – Quantification and assessment of particle dynamics by Zn determination after density separation." *Chemosphere* 222: 714-721
- Klößner, P., B. Seiwert, P. Eisentraut, U. Braun, T. Reemtsma and S. Wagner, 2020. "Characterization of tire and road wear particles from road runoff indicates highly dynamic particle properties." *Water Research* 185: 116262
- Klößner, P., B. Seiwert, S. Wagner and T. Reemtsma, 2021. "Organic Markers of Tire and Road Wear Particles in Sediments and Soils: Transformation Products of Major Antiozonants as Promising Candidates." *Environmental Science & Technology* 55(17): 11723-11732
- Knight, L. J., F. N. F. Parker-Jurd, M. Al-Sid-Cheikh and R. C. Thompson, 2020. "Tyre wear particles: an abundant yet widely unreported microplastic?" *Environ Sci Pollut Res Int* 27(15): 18345-18354
- Kocher, B., S. Brose, J. Feix, C. Görg, A. Peters and K. Schenker, 2010. "Stoffeinträge in den Straßenseitenraum - Reifenabrieb." *Verkehrstechnik - Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen Heft V 188*
- Kocher, B., S. Brose and I. Siebertz, 2008. "Schadstoffgehalte von Bankett - Bundesweite Datenauswertung." *Verkehrstechnik - Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen Heft V 167*
- Koelmans, A. A., A. Bakir, G. A. Burton and C. R. Janssen, 2016. "Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies." *Environmental Science & Technology* 50(7): 3315-3326
- Kole, P. J., A. J. Löhr, F. G. A. J. Van Belleghem and A. M. J. Ragas, 2017. "Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment." *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14(10): 1265
- Kumata, H., J. Yamada, K. Masuda, H. Takada, Y. Sato, T. Sakurai and K. Fujiwara, 2002. "Benzothiazolamines as tire-derived molecular markers: sorptive behavior in street runoff and application to source apportioning." *Environ Sci Technol* 36(4): 702-708
- Lackmann, C., M. Velki, A. Šimić, A. Müller, U. Braun, S. Ečimović and H. Hollert, 2022. "Two types of microplastics (polystyrene-HBCD and car tire abrasion) affect oxidative stress-related biomarkers in earthworm *Eisenia andrei* in a time-dependent manner." *Environment International* 163: 107190

- Lebreton, L. C. M., J. van der Zwet, J.-W. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady and J. Reisser, 2017. "River plastic emissions to the world's oceans." *Nature Communications* 8(1): 15611
- Lehmann, A., K. Fitschen and M. C. Rillig, 2019. "Abiotic and Biotic Factors Influencing the Effect of Microplastic on Soil Aggregation." *Soil Systems* 3(1): 21
- Li, Q., J. Wu, X. Zhao, X. Gu and R. Ji, 2019. "Separation and identification of microplastics from soil and sewage sludge." *Environmental Pollution*: 113076
- Lin, C., K. A. Nguyen, C. T. Vu, D. Senoro and M. C. Villanueva, 2017. "Contamination levels and potential sources of organic pollution in an Asian river." *Water Science and Technology* 76(9): 2434-2444
- Liu, G., Z. Zhu, Y. Yang, Y. Sun, F. Yu and J. Ma, 2019. "Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater." *Environmental Pollution* 246: 26-33
- Liu, J., T. Zhang, L. Tian, X. Liu, Z. Qi, Y. Ma, R. Ji and W. Chen, 2019. "Aging Significantly Affects Mobility and Contaminant-Mobilizing Ability of Nanoplastics in Saturated Loamy Sand." *Environmental Science & Technology* 53(10): 5805-5815
- Liu, M., S. Lu, Y. Song, L. Lei, J. Hu, W. Lv, W. Zhou, C. Cao, H. Shi and X. Yang, 2018. "Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China." *Environmental Pollution* 242: 855-862
- Liu, Y., R. Guo, S. Zhang, Y. Sun and F. Wang, 2022. "Uptake and translocation of nano/microplastics by rice seedlings: Evidence from a hydroponic experiment." *Journal of Hazardous Materials* 421: 126700
- Löder, M. G. J., H. K. Imhof, M. Ladehoff, L. A. Löschel, C. Lorenz, S. Mintenig, S. Piehl, S. Primpke, I. Schrank, C. Laforsch and G. Gerdt, 2017. "Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples." *Environmental Science & Technology* 51(24): 14283-14292
- Lusher, A. L., M. McHugh and R. C. Thompson, 2013. "Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel." *Marine Pollution Bulletin* 67(1-2): 94-99
- Mahon, A. M., B. O'Connell, M. G. Healy, I. O'Connor, R. Officer, R. Nash and L. Morrison, 2017. "Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment." *Environmental Science & Technology* 51(2): 810-818
- Mato, Y., T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake and T. Kaminuma, 2001. "Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment." *Environmental Science & Technology* 35(2): 318-324
- Müller, A., B. Kocher, K. Altmann and U. Braun, 2022. "Determination of tire wear markers in soil samples and their distribution in a roadside soil." *Chemosphere* 294: 133653
- Nelson, T. F., S. C. Remke, H.-P. E. Kohler, K. McNeill and M. Sander, 2020. "Quantification of Synthetic Polyesters from Biodegradable Mulch Films in Soils." *Environmental Science & Technology* 54(1): 266-275
- Nizzetto, L., M. Futter and S. Langaas, 2016. "Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin?" *Environmental Science & Technology* 50(20): 10777-10779
- Nuelle, M.-T., J. H. Dekiff, D. Remy and E. Fries, 2014. "A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments." *Environmental Pollution* 184: 161-169
- O'Connor, I. A., L. Golsteijn and A. J. Hendriks, 2016. "Review of the partitioning of chemicals into different plastics: Consequences for the risk assessment of marine plastic debris." *Marine Pollution Bulletin* 113(1-2): 17-24
- Panko, J. M., K. M. Hitchcock, G. W. Fuller and D. Green, 2019. "Evaluation of Tire Wear Contribution to PM2.5 in Urban Environments." *Atmosphere* 10(2): 99
- Peeken, I., S. Primpke, B. Beyer, J. Gütermann, C. Katlein, T. Krumpfen, M. Bergmann, L. Hehemann and G. Gerdt, 2018. "Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic." *Nature Communications* 9(1): 1-12
- Pérez-Reverón, R., J. González-Sálamo, C. Hernández-Sánchez, M. González-Pleiter, J. Hernández-Borges and F. J. Díaz-Peña, 2022. "Recycled wastewater as a potential source of microplastics

- in irrigated soils from an arid-insular territory (Fuerteventura, Spain)." *Science of the Total Environment* 817: 152830
- Piehl, S., A. Leibner, M. G. J. Loder, R. Dris, C. Bogner and C. Laforsch, 2018. "Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland." *Sci Rep* 8(1): 17950
- PlasticsEurope, 2021. *Plastics - the Facts 2021*, PlasticsEurope e.V.,
- Qi, Y., X. Yang, A. M. Pelaez, E. Huerta Lwanga, N. Beriot, H. Gertsen, P. Garbeva and V. Geissen, 2018. "Macro- and micro- plastics in soil-plant system: Effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth." *Science of the Total Environment* 645: 1048-1056
- Ramos, L., G. Berenstein, E. A. Hughes, A. Zalts and J. M. Montserrat, 2015. "Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina." *Science of the Total Environment* 523: 74-81
- Rani, M., W. J. Shim, M. Jang, G. M. Han and S. H. Hong, 2017. "Releasing of hexabromocyclododecanes from expanded polystyrenes in seawater -field and laboratory experiments." *Chemosphere* 185: 798-805
- Rauert, C., E. S. Rødland, E. D. Okoffo, M. J. Reid, S. Meland and K. V. Thomas, 2021. "Challenges with Quantifying Tire Road Wear Particles: Recognizing the Need for Further Refinement of the ISO Technical Specification." *Environmental Science & Technology Letters* 8(3): 231-236
- Ren, Z., X. Gui, X. Xu, L. Zhao, H. Qiu and X. Cao, 2021. "Microplastics in the soil-groundwater environment: Aging, migration, and co-transport of contaminants – A critical review." *Journal of Hazardous Materials* 419: 126455
- Renner, G., A. Nellessen, A. Schwiers, M. Wenzel, T. C. Schmidt and J. Schram, 2020. "Hydrophobicity–water/air–based enrichment cell for microplastics analysis within environmental samples: A proof of concept." *MethodsX* 7: 100732
- Rillig, M. C., M. Hoffmann, A. Lehmann, Y. Liang, M. Lück and J. Augustin, 2021. "Microplastic fibers affect dynamics and intensity of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O fluxes from soil differently." *Microplastics and Nanoplastics* 1(1): 3
- Rillig, M. C. and A. Lehmann, 2020. "Microplastic in terrestrial ecosystems." *Science* 368(6498): 1430-1431
- Rochman, C. M., B. T. Hentschel and S. J. Teh, 2014. "Long-term sorption of metals is similar among plastic types: implications for plastic debris in aquatic environments." *PLOS ONE* 9(1): e85433
- Rochman, C. M., E. Hoh, B. T. Hentschel and S. Kaye, 2013. "Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris." *Environmental Science & Technology* 47(3): 1646-1654
- Rochman, C. M., C. Manzano, B. T. Hentschel, S. L. Simonich and E. Hoh, 2013. "Polystyrene Plastic: A Source and Sink for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Marine Environment." *Environmental Science & Technology* 47(24): 13976-13984
- Rødland, E. S., S. Samanipour, C. Rauert, E. D. Okoffo, M. J. Reid, L. S. Heier, O. C. Lind, K. V. Thomas and S. Meland, 2022. "A novel method for the quantification of tire and polymer-modified bitumen particles in environmental samples by pyrolysis gas chromatography mass spectroscopy." *Journal of Hazardous Materials* 423: 127092
- Ryan, P. G., A. D. Connell and B. D. Gardner, 1988. "Plastic ingestion and PCBs in seabirds: Is there a relationship?" *Marine Pollution Bulletin* 19(4): 174-176
- Scheurer, M. and M. Bigalke, 2018. "Microplastics in Swiss Floodplain Soils." *Environmental Science & Technology* 52(6): 3591-3598
- Selonen, S., A. Dolar, A. J. Kokalj, L. N. Sackey, T. Skalar, V. C. Fernandes, D. Rede, C. Delerue-Matos, R. Hurley and L. Nizzetto, 2021. "Exploring the impacts of microplastics and associated chemicals in the terrestrial environment–Exposure of soil invertebrates to tire particles." *Environmental Research*: 111495
- Sieber, R., D. Kawecki and B. Nowack, 2020. "Dynamic probabilistic material flow analysis of rubber release from tires into the environment." *Environ Pollut* 258: 113573
- Sommer, F., V. Dietze, A. Baum, J. Sauer, S. Gilge, C. Maschowski and R. Gieré, 2018. "Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment." *Aerosol Air Qual. Res* 18(8): 2014-2028

- Song, Y., C. Cao, R. Qiu, J. Hu, M. Liu, S. Lu, H. Shi, K. M. Raley-Susman and D. He, 2019. "Uptake and adverse effects of polyethylene terephthalate microplastics fibers on terrestrial snails (*Achatina fulica*) after soil exposure." *Environmental Pollution* 250: 447-455
- Steinmetz, Z., C. Wollmann, M. Schaefer, C. Buchmann, J. David, J. Tröger, K. Muñoz, O. Frör and G. E. Schaumann, 2016. "Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation?" *Science of the Total Environment* 550(Supplement C): 690-705
- Tanaka, K., H. Takada, R. Yamashita, K. Mizukawa, M.-a. Fukuwaka and Y. Watanuki, 2013. "Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics." *Marine Pollution Bulletin* 69(1): 219-222
- Tanaka, K., H. Takada, R. Yamashita, K. Mizukawa, M. A. Fukuwaka and Y. Watanuki, 2015. "Facilitated Leaching of Additive-Derived PBDEs from Plastic by Seabirds' Stomach Oil and Accumulation in Tissues." *Environmental Science & Technology* 49(19): 11799-11807
- Taylor, S. E., C. I. Pearce, K. A. Sanguinet, D. Hu, W. B. Chrisler, Y.-M. Kim, Z. Wang and M. Flury, 2020. "Polystyrene nano-and microplastic accumulation at *Arabidopsis* and wheat root cap cells, but no evidence for uptake into roots." *Environmental Science: Nano* 7(7): 1942-1953
- Teuten, E. L., J. M. Saquing, D. R. Knappe, M. A. Barlaz, S. Jonsson, A. Bjorn, S. J. Rowland, R. C. Thompson, T. S. Galloway, R. Yamashita, D. Ochi, Y. Watanuki, C. Moore, P. H. Viet, T. S. Tana, M. Prudente, R. Boonyatumanond, M. P. Zakaria, K. Akkhavong, Y. Ogata, H. Hirai, S. Iwasa, K. Mizukawa, Y. Hagino, A. Imamura, M. Saha and H. Takada, 2009. "Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife." *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 364(1526): 2027-2045
- Thompson, R. C., Y. Olsen, R. P. Mitchell, A. Davis, S. J. Rowland, A. W. John, D. McGonigle and A. E. Russell, 2004. "Lost at sea: where is all the plastic?" *Science* 304(5672): 838
- Turner, A. and L. A. Holmes, 2015. "Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water." *Environmental Chemistry* 12(5): 600-610
- Unice, K. M., M. L. Kreider and J. M. Panko, 2012. "Use of a Deuterated Internal Standard with Pyrolysis-GC/MS Dimeric Marker Analysis to Quantify Tire Tread Particles in the Environment." *Int. J. Environ. Res. Public Health* 9(11): 4033-4055
- Unice, K. M., M. L. Kreider and J. M. Panko, 2013. "Comparison of tire and road wear particle concentrations in sediment for watersheds in France, Japan, and the United States by quantitative pyrolysis GC/MS analysis." *Environ Sci Technol* 47(15): 8138-8147
- Unice, K. M., M. P. Weeber, M. M. Abramson, R. C. D. Reid, J. A. G. van Gils, A. A. Markus, A. D. Vethaak and J. M. Panko, 2019. "Characterizing export of land-based microplastics to the estuary - Part I: Application of integrated geospatial microplastic transport models to assess tire and road wear particles in the Seine watershed." *Sci Total Environ* 646: 1639-1649
- Van Cauwenberghe, L., M. Claessens, M. B. Vandegehuchte and C. R. Janssen, 2015. "Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats." *Environmental Pollution* 199: 10-17
- Wagner, S., T. Huffer, P. Klockner, M. Wehrhahn, T. Hofmann and T. Reemtsma, 2018. "Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects." *Water Res* 139: 83-100
- Wang, F., C. S. Wong, D. Chen, X. Lu, F. Wang and E. Y. Zeng, 2018. "Interaction of toxic chemicals with microplastics: a critical review." *Water Research* 139: 208-219
- Wang, J., S. Coffin, D. Schlenk and J. Gan, 2020. "Accumulation of HOCs via Precontaminated Microplastics by Earthworm *Eisenia fetida* in Soil." *Environmental Science & Technology* 54(18): 11220-11229
- Wang, J., S. Coffin, C. Sun, D. Schlenk and J. Gan, 2019. "Negligible effects of microplastics on animal fitness and HOC bioaccumulation in earthworm *Eisenia fetida* in soil." *Environmental Pollution* 249: 776-784
- Wang, L., J. J. Zhang, S. G. Hou and H. W. Sun, 2017. "A Simple Method for Quantifying Polycarbonate and Polyethylene Terephthalate Microplastics in Environmental Samples by Liquid

- Chromatography-Tandem Mass Spectrometry." *Environmental Science & Technology Letters* 4(12): 530-534
- Wang, T., L. Wang, Q. Chen, N. Kalogerakis, R. Ji and Y. Ma, 2020. "Interactions between microplastics and organic pollutants: Effects on toxicity, bioaccumulation, degradation, and transport." *Science of the Total Environment* 748: 142427
- Wanner, P., 2020. "Plastic in agricultural soils—A global risk for groundwater systems and drinking water supplies?—A review." *Chemosphere*: 128453
- Watteau, F., M.-F. Dignac, A. Bouchard, A. Revallier and S. Houot, 2018. "Microplastic Detection in Soil Amended With Municipal Solid Waste Composts as Revealed by Transmission Electronic Microscopy and Pyrolysis/GC/MS." *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2(81)
- Weithmann, N., J. N. Möller, M. G. J. Löder, S. Piehl, C. Laforsch and R. Freitag, 2018. "Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment." *Sci Adv* 4(4)
- Werkenthin, M., B. Kluge and G. Wessolek, 2014. "Metals in European roadside soils and soil solution—a review." *Environ Pollut* 189: 98-110
- Wheeler, G. and G. Rolfe, 1979. "The relationship between daily traffic volume and the distribution of lead in roadside soil and vegetation." *Environ Pollut* 18(4): 265-274
- Wu, J., P. Xu, Q. Chen, D. Ma, W. Ge, T. Jiang and C. Chai, 2020. "Effects of polymer aging on sorption of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether by polystyrene microplastics." *Chemosphere* 253: 126706
- Yang, J., L. Li, R. Li, L. Xu, Y. Shen, S. Li, C. Tu, L. Wu, P. Christie and Y. Luo, 2021. "Microplastics in an agricultural soil following repeated application of three types of sewage sludge: A field study." *Environmental Pollution* 289: 117943
- Yao, J., J. Wen, H. Li and Y. Yang, 2022. "Surface functional groups determine adsorption of pharmaceuticals and personal care products on polypropylene microplastics." *Journal of Hazardous Materials* 423: 127131
- Youn, J.-S., Y.-M. Kim, M. Z. Siddiqui, A. Watanabe, S. Han, S. Jeong, Y.-W. Jung and K.-J. Jeon, 2021. "Quantification of tire wear particles in road dust from industrial and residential areas in Seoul, Korea." *Science of the Total Environment* 784: 147177
- Zhang, G. S. and Y. F. Liu, 2018. "The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China." *Sci Total Environ* 642: 12-20
- Zhang, G. S., F. X. Zhang and X. T. Li, 2019. "Effects of polyester microfibers on soil physical properties: Perception from a field and a pot experiment." *Science of the Total Environment* 670: 1-7
- Zhang, H., J. Wang, B. Zhou, Y. Zhou, Z. Dai, Q. Zhou, P. Christie and Y. Luo, 2018. "Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors." *Environmental Pollution* 243: 1550-1557
- Zhang, J., L. Wang, R. U. Halden and K. Kannan, 2019. "Polyethylene Terephthalate and Polycarbonate Microplastics in Sewage Sludge Collected from the United States." *Environmental Science & Technology Letters* 6(11): 650-655
- Zhang, S., J. Wang, X. Liu, F. Qu, X. Wang, X. Wang, Y. Li and Y. Sun, 2018. "Microplastics in the environment: a review of analytical methods, distribution, and biological effects." *TrAC Trends in Analytical Chemistry*
- Zhu, F., C. Zhu, C. Wang and C. Gu, 2019. "Occurrence and ecological impacts of microplastics in soil systems: a review." *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 102(6): 741-749
- Zubris, K. A. V. and B. K. Richards, 2005. "Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge." *Environmental Pollution* 138(2): 201-211



## 6 Anhang

### 6.1 Publikation I

Müller, A., B. Kocher, K. Altmann and U. Braun, 2022. "Determination of tire wear wear markers in soil samples and their distribution in a roadside soil." *Chemosphere* 294:133653;  
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133653

#### **Erklärung zu den Autorenanteilen an der Publikation:**

Determination of tire wear markers in soil samples and their distribution in a roadside soil

Status:	<i>published</i>
Name der Zeitschrift:	Chemosphere
Beteiligte AutorInnen:	Müller, Axel (Promovierender) Kocher, Birgit (KB) Altmann, Korinna (AK) Braun, Ulrike (BU)

#### **Was hat der Promovierende bzw. was haben die Koautoren beigetragen?**

##### **(1) zu Entwicklung und Planung**

Promovierender: 60 %  
Co-Autorin KB: 20 %  
Co-Autorin BU: 20 %

##### **(2) zur Durchführung der einzelnen Untersuchungen und Experimente**

Promovierender: 70 % (Probenahme, Aufbereitung, TED-GC/MS Analytik)  
Co-Autorin KB: 30 % (Probenahme, Organisation ICP-OES Analytik)

##### **(3) zur Erstellung der Datensammlung und Abbildungen**

Promovierender: 60 % (Maßgebliche Durchführung)  
Co-Autorin KB: 25 % (Hilfestellung Datenkorrelation Methodenvergleich)  
Co-Autorin BU: 15 % (Hilfestellung, redaktionelle Korrektur)

##### **(4) zur Analyse und Interpretation der Daten**

Promovierender: 50 % (Maßgebliche Durchführung)  
Co-Autorin KB: 20 % (Interpretation ICP-OES Analytik)  
Co-Autorin AK: 5 % (Hilfestellung Darstellung)  
Co-Autorin BU: 25 % (Interpretation TED-GC/MS Ergebnisse)

##### **(5) zum Verfassen des Manuskripts**

Promovierender: 60 %  
Co-Autorin KB: 15 %  
Co-Autorin KA: 5 %  
Co-Autorin BU: 20 %



## Determination of tire wear markers in soil samples and their distribution in a roadside soil

Axel Müller<sup>a,b,\*</sup>, Birgit Kocher<sup>c</sup>, Korinna Altmann<sup>a</sup>, Ulrike Braun<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter Den Eichen 87, D-12205, Berlin, Germany

<sup>b</sup> Goethe University Frankfurt, Max-von-Laue-Str. 13, D-60438, Frankfurt Am Main, Germany

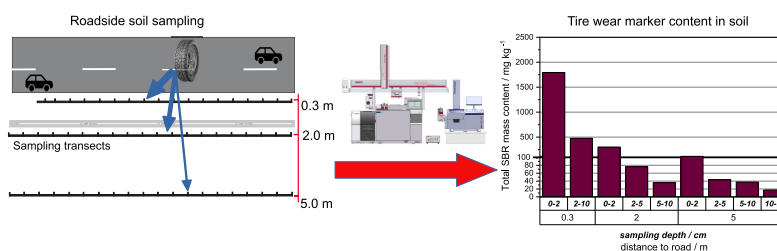
<sup>c</sup> Bundesanstalt für Straßenwesen, Brüderstraße 53, D-51427, Bergisch Gladbach, Germany

<sup>d</sup> Umweltbundesamt, Schichauweg 58, D-12307, Berlin, Germany

### HIGHLIGHTS

- Determination of styrene-butadiene rubber as tire constituent using TED-GC/MS.
- Determination of zinc content as tire constituent using ICP-OES.
- Representative sampling strategy with large-volume mixed samples.
- Tire wear content is decreasing with increasing sampling depth and distance to road.
- Deposited tire wear particles are mainly present in soil fraction <100 μm.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

Handling Editor: Michael Bank

#### Keywords:

Tyre wear  
Microplastics  
SBR  
Zinc  
Soil samples  
TED-GC/MS

### ABSTRACT

Tire wear (TW) constitutes a significant source of microplastic in terrestrial ecosystems. It is known that particles emitted by roads can have an effect up to 100 m into adjacent areas. Here, we apply for the first-time thermal extraction desorption gas chromatography-mass spectrometry (TED-GC/MS) to determine TW in soil samples by detection of thermal decomposition products of styrene-butadiene rubber (SBR), without additional enrichment. Additionally, zinc contents were determined as an elemental marker for TW. Mixed soil samples were taken along three transects along a German motorway in 0.3, 2.0, and 5.0 m distance from the road. Sampling depths were 0–2, 2–5, 5–10, and 10–20 cm. Four fine fractions, 1 000–500, 500–100, 100–50, and <50 μm, were analyzed.

TW contents based on SBR ranged from 155 to 15 898 mg kg<sup>-1</sup>. TW contents based on zinc were between 413 and 44 812 mg kg<sup>-1</sup>. Comparison of individual values of SBR and zinc reveals SBR as a more specific marker. Results confirm that most TW ends up in the topsoil within a 2 m distance.

The sampling strategy resulted in representative data for a larger area. Standard deviations of quadruple TED-GC/MS determination of SBR were <10% for all grain size fractions. TED-GC/MS is a suitable analytical tool for determining TW in soil samples without the use of toxic chemicals, enrichment, or special sample preparation.

\* Corresponding author. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, D-12205, Berlin, Germany.

E-mail address: [axel.mueller@bam.de](mailto:axel.mueller@bam.de) (A. Müller).

## 1. Introduction

Microplastics are particles in size from 1 to 1 000  $\mu\text{m}$  (ISO/TR 21960:2020), but particles between 1 and 5 mm are often considered as well in microplastics studies. Strictly speaking, the term microplastics only includes thermoplastics and thermosets, but in the running discussion elastomers are involved as well because they can also form polymer particles (Braun, 2021).

Tire wear (TW) is generated by shear stress between tires and road surface during the driving process. The abrasion particles consist of tread material, including rubber and integrated mineral and organic particles from road wear and other road dust, and are thus referred to as tire and road wear particles (TRWP), with a TW content of about 50% (Sommer et al., 2018; Baensch-Baltruschat et al., 2020).

The mass of emitted TW is globally a challenge. It is estimated to be 1 327 000  $\text{t a}^{-1}$  for the European Union and up to 133 000  $\text{t a}^{-1}$  for Germany (Wagner et al., 2018; Baensch-Baltruschat et al., 2021). Kole et al. (2017) calculated TW emissions per capita per year ranging from 0.2 kg in India up to 4.7 kg in the US. For Germany, modeled values range from 0.7 to 1.4 kg for annual emission per capita (Wagner et al., 2018; Baensch-Baltruschat et al., 2021). Annual input rates in the environment per capita of  $0.98 \pm 0.35$  kg and  $1.8$   $\text{kg a}^{-1}$  were modeled for Switzerland and the Seine watershed catchment in France, respectively (Unice et al., 2019; Sieber et al., 2020).

TW can be found in several environmental compartments including soils and surface waters and may affect the respective ecosystems (Baensch-Baltruschat et al., 2020; Knight et al., 2020). Previous studies, investigating road runoff treatment facilities, found contents between  $0.38$   $\text{mg g}^{-1}$  TRWP in a settling pond and  $80$   $\text{mg g}^{-1}$  TW in the sediment of a clarification tank (Eisentraut et al., 2018; Klöckner et al., 2019). With road runoff, TW can be transported to drainage systems and could end up finally in freshwater ecosystems. It was modeled that about 18–22% of TW is released to freshwater (Unice et al., 2019; Sieber et al., 2020), and TW was detected in sediments of surface waters, with a content  $<1$   $\text{mg g}^{-1}$  in lake sediment and up to  $11.6$   $\text{mg g}^{-1}$  in river sediments (Unice et al., 2013). A detailed assessment for Germany determined 75 200 to 98 400  $\text{T a}^{-1}$  non-airborne (coarse) TW emissions and calculated input of TW into soils of 58 700 to 68 190 and surface waters of maximum 8 660 to 19 770  $\text{T a}^{-1}$  (Baensch-Baltruschat et al., 2021). Though no studies about retention of TW in wastewater treatment plants are conducted yet, it is assumed that TW is removed with the sewage sludge due to its high density of at least  $1.1$   $\text{g cm}^{-3}$ , or higher if TW is agglomerated with street abrasive particles in TRWP (Baensch-Baltruschat et al., 2020).

Estimated 5 to 10 mass percent of TRWP are transported by air and 90 to 95 mass percent with road runoff (Baensch-Baltruschat et al., 2021). Nevertheless, the main share of TW are coarse particles (Sommer et al., 2018) and remain in close vicinity to the road. However, only a few studies investigated the occurrence of TW in soils with highly variable results ranging from 200 to 158 000  $\text{mg kg}^{-1}$  (Fauser et al., 2002; Kocher et al., 2008; Unice et al., 2013; Baensch-Baltruschat et al., 2020). Most likely, the majority of TW emission ends up in the top layer of adjacent soils (Kole et al., 2017; Sieber et al., 2020). Information about the distribution of TW with depth and distance from the road edge is not yet available. It can be expected that the distribution of TW in roadside soils follows the well-known pattern of exponential decrease with depth and distance generally found for heavy metals (Ward et al., 1977; Wheeler and Rolfe, 1979; Carrero et al., 2013; Werkenthin et al., 2014). These heavy metals can derive from TW and other traffic-related sources as brake lining, fuel additives, or oil leaking (Werkenthin et al., 2014). Furthermore, higher metal contents were found in size fractions,  $<250$   $\mu\text{m}$ , of road dust and road sediments (Ellis and Revitt, 1982; Xanthopoulos and Hahn, 1990).

For the analysis of microplastics in soil, it is common to isolate the polymer particles from the particulate soil matrix, as polymer particles have often been found to be associated with or in soil aggregates (Zhang

and Liu, 2018; Rillig and Lehmann, 2020). TW particles are known to be part of heteroaggregates including road particles and brake particles (Sommer et al., 2018; Wagner et al., 2018; Klöckner et al., 2019). Isolation of TRWP from the soil matrix using density separation is difficult, as the density of these heteroaggregates is  $1.5$ – $1.8$   $\text{g cm}^{-3}$ . Hence, a liquid with a density of  $>1.9$   $\text{g cm}^{-3}$  is required for the enrichment of TRWP in the light fraction, resulting in the inadvertent enrichment of clay and other particles with lower density in the light fraction as well (Klöckner et al., 2019).

Detection of TW cannot be performed by spectroscopic methods, although widely used in microplastics analysis, as the added black carbon causes total absorbance or fluorescence interferences (Wagner et al., 2018). But several analytical techniques, based on the detection of either elemental or organic markers, have already been applied to identify and quantify TW in different environmental compartments (Councell et al., 2004; Kocher et al., 2010; Unice et al., 2012; Klöckner et al., 2019; Panko et al., 2019; Knight et al., 2020; Roychand and Pramanik, 2020). As an elemental marker, mainly zinc has been considered, which is used for stabilization and material performance and accounts for approx. 1.1% of tire tread material (Kocher et al., 2010). Therefore, TW is known as a significant source of zinc in the environment (Councell et al., 2004; Kocher et al., 2010; Klöckner et al., 2019). Consequently, zinc is a suitable elemental marker for quantifying TW in environmental samples, but not completely specific for TW. Zinc can originate from other sources, e.g. zinc oxide from the corrosion of galvanized road installations and is found with a geogenic background content of 50–100  $\text{mg kg}^{-1}$  in unpolluted soils (European Commission, 2010). Furthermore, zinc can be transported in dissolved form with the soil solution (Werkenthin et al., 2014). Therefore, TRWP should be extracted from the inorganic matrix before zinc is extracted by acid digestion. Alternatively, to the aforementioned difficult density separation of TRWP, TW can be extracted with organic solvents from the mainly inorganic soil matrix. After evaporation of the solvent, the extractable organic zinc can be redissolved as inorganic zinc in nitric acid and measured via a heated graphite atomizer (Fauser et al., 1999).

As organic TW marker *N*-cyclohexyl-2-benzothiazolamine was used in GC-MS after Soxhlet-extraction of drain sediments (Knight et al., 2020). However, the use of toxic organic solvents such as dichloromethane or toluene for chemical extraction should be minimized regarding environmental sustainability. While Pyrolysis-GC/MS does not require any solvents, the analyzed sample mass is very small. Panko et al. analyzed the fine particulate matter,  $<2.5$   $\mu\text{m}$ , of airborne emission collected at roadside locations in urban hotspots and used vinyl-cyclohexene and dipentene as a specific marker for TW in Pyrolysis-GC/MS (Unice et al., 2012; Panko et al., 2019).

TED-GC/MS can detect and quantify microplastics mass contents in environmental samples by measurement of specific decomposition products after thermal degradation of the sample (Dümichen et al., 2017; Eisentraut et al., 2018). TED-GC/MS does not require any additional sample preparation, neither the decomposition of organic matrix components by oxidation or enzyme treatment nor an enrichment by density separation. For TED-GC/MS, if the limit of detection is reached, no minimal particle size exists, and even the smallest particles are captured. The measurement time of 2.5 h is relatively short, and the analyzed sample mass, up to 1 g, is high compared to Pyrolysis-GC/MS and larger sample quantities are necessary to obtain reliable and representative analytical results.

The aim of the study was to investigate the suitability of TED-GC/MS for the detection of TW in soil samples with minimal sample preparation. For comparison, zinc as an elemental marker was quantified by ICP-OES after acid digestion of the soil samples. Samples were collected next to a highly frequented road in Germany and a focus was set on the representative sampling of the roadside area based on mixed samples from 20 single samples. The samples were divided into several horizontal layers to capture a possible vertical translocation of particles from the top-layer soil into the ground. Furthermore, samples were collected

at 0.3, 2.0, and 5.0 m distances from the road to investigate TW's horizontal transport. Four fine fractions, <1 mm, were analyzed. The obtained mass contents can improve the estimation of input quantities and transport of TW in roadside soil and thereby the assessment of soil contamination with TW.

## 2. Methods and materials

### 2.1. Sampling

The sampling location was at the German Bundesstraße B27 with the technical standard of a motorway featuring two lanes each direction, double steel safety barriers in the central reservation, and single steel safety barriers on the road shoulders (see Fig. 1). Safety barriers were galvanized to prevent corrosion. The average daily traffic (ADT) amounts to 34 000 cars and 2 000 trucks (BaSt, 2021). Samples were taken along three 80-m-transects, parallel to the road. Sampling distances from the sealed road edge were 0.3, 2.0, and 5.0 m.

Along each transect 20 single samples, every 4 m, were cut out of the grassy vegetated soil using a spade. Samples were mostly solid cubic shaped due to high silt contents. The samples were divided into different horizontal layers using a knife to display a vertical displacement in the soil. All layers of one sampling depth were combined in an aluminum tub to a mixed sample and thoroughly mixed to even out the heterogeneity of the TW contents along the transects. These mixed samples had a volume between 2 and 20 L, depending on the chosen thickness of the layer. One resulting lab sample of 1–2.5 L was taken for subsequent sample preparation and analysis.

The road bank has been constructed from local soil material and gravel and therefore does not correspond to natural pedogenesis. This results in a variable soil composition and clay content at the three transects and in the different sampling depths. A loose soil structure prevented the division into thin layers for some samples. Thus, not the same layers could be obtained at all three transects.

In total, ten mixed samples were collected and analyzed. An overview of the samples is listed in Table 1. In addition to the mixed samples, eight single samples, with volumes between 100 and 500 mL, were obtained along the transect in 0.3 m distance to show small-scale variability. At the transect points 0 m, 20 m, and 40 m, single samples of the depth 0–2 cm and 2–10 cm were obtained. In the 60–80 m range of the 0.3 m distance transect, the topsoil had recently been scraped by the road maintenance department, thus only sampling in 0–10 cm was possible at the transect points 60 and 70 m. A background sample was taken from the adjacent field at about 300 m distance from the roadside and 0–20 cm sampling depth. This sample was collected as a single sample and was not divided into different layers, as the agricultural field is plowed regularly.

All tools, including knives, spades, and containers used for sampling



Fig. 1. Sampling site: Lee side of Bundesstraße B27 near Tübingen, southern Germany. Viewing direction south.

Table 1

Overview of collected samples, the distance of the transects from the sealed road edge, and the sampled depth layers. A mixed sample consisted of 20 individual samples collected along the 80 m transect at 4 m intervals.

0.3 m distance	2.0 m distance	5.0 m distance
Mixed samples	Mixed samples	Mixed samples
0–2 cm	0–2 cm	0–2 cm
2–10 cm	2–5 cm	2–5 cm
0–10 cm	5–10 cm	5–10 cm
–	–	10–20 cm
<u>Single samples</u>	<u>No single samples</u>	<u>No single samples</u>
0–2 cm		
2–10 cm		
0–10 cm		

and sample preparation in the field, were made of stainless steel or aluminum and completely zinc-, plastic-, and rubber-free. A graphical description of the sampling strategy is found in the SI.

### 2.2. Sample preparation

The single-point soil samples were air-dried at 60 °C for three days, then sieved in five fractions: >2 mm, 2–1 mm, 1 000–500 µm, 500–100 µm, and <100 µm, using stainless steel sieves with 20 cm diameter (Retsch GmbH, 42 781 Haan, Germany) and a shaking plate for 2 h. Due to clay content soil aggregates are partly stuck together. Consequently, mixed samples - which were prepared afterward - were freeze-dried for six days to decompose soil aggregates. To avoid wet sieving, the remaining small aggregates were accepted as “realistic” grain sizes near to the natural situation in the field. The dried samples were shaken for 1 h before being sieved in six fractions >2 mm, 2–1 mm, 1 000–500 µm, 500–100 µm, 100–50 µm, and <50 µm (Braun, 2021). Masses of the fractions were recorded to obtain a particle size distribution of the samples. The fraction >1 mm was not analyzed further as optical investigation displayed no visible TW or microplastic particles. All fractions, <1 mm, of single and mixed samples, were analyzed by TED-GC/MS and ICP-OES. The samples were not grounded before analysis to avoid heat or mechanical influence on the TW components.

### 2.3. TED-GC/MS analysis

Soil samples were analyzed by TED-GC/MS, as described in the literature (Eisentraut et al., 2018; Dümichen et al., 2019). Each sample is first thermally extracted in an aluminum oxide crucible from 25 to 600 °C with a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup> under nitrogen atmosphere in a thermal balance equipped with an autosampler (TGA2, Mettler Toledo, Gießen, Germany). During this process, organic compounds are



decomposed into volatile products, which are then transferred with a nitrogen flow to a solid-phase-adsorber, the so-called Sorb-star. After the pyrolysis, this Sorb-star is transferred to a thermal desorption unit at the GC/MS system (7890, Agilent, Palo Alto, CA) via an autosampler (MPS, Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany). Desorption products then are mobilized at 200 °C and get focused by a cold injection system, previous to chromatographic separation in the GC-column. Specific decomposition products are detected in the mass spectrometer (5973 N, Agilent, Palo Alto, CA). Cyclo-hexenyl benzene was used as a specific marker for styrene-butadiene rubber (SBR). Based on the quintuple signal-noise-ratio, a limit of detection (LOD) of 0.10 µg absolute SBR per crucible was calculated. Analyzed sample masses were 20–70 mg.

Mass contents of SBR were quantified by using a matrix-free external calibration using SBR dissolved in toluene with six levels from 4 to 328 µg SBR. Due to the samples' low organic content, a competition between pyrolytic decomposition products from the soil matrix and decomposition products from TW for the sorption sites on the solid phase adsorber is low. Therefore, a matrix-free calibration is suitable. Total SBR mass content in the soil <1 mm was calculated as the sum of the contents in fine fractions multiplied with their relative proportion of the grain size distribution <1 mm (SI, Table 1) of the respective sample. Total SBR content in the complete soil was calculated by multiplying total content <1 mm with its relative proportion of the grain size distribution of the complete soil sample.

#### 2.4. Quality assurance sampling strategy and TED GC/MS

Blanks with 4 µg of deuterated polystyrene as internal standard were measured before each sequence and within a sequence after three samples to demonstrate the absence of detectable cyclo-hexenyl benzene in the TED-GC/MS system and the system's proper functioning.

To screen for possible false-positive signals from the soil matrix, a soil with a total organic carbon content of 2.52%, originating from a remote area without traffic influence, and presumably no TW content, was analyzed. Using the same soil matrix, a spiking experiment with two levels, 177 and 421 mg kg<sup>-1</sup>, was conducted to determine recoveries.

Individual measurements, with 20–70 mg sample masses, might not accommodate for possible sample heterogeneity and result in non-reproducible results. To check measurement uncertainty and sample heterogeneity of individual measurements, the four fine fractions of a mixed sample were analyzed four times each.

For transect 1, additionally to the mixed samples, three single samples were collected at 0, 20, and 40 m of the 80 m transect. An average mass content, based on measurements of three single samples, was calculated and compared to the mass content of the mixed sample to display the variability. This was done to account for the potentially inhomogeneous distribution of the TRWP along the transect to validate the representativity of the sampling strategy.

#### 2.5. Trace metal analysis

Contents of TW in soils and sediments can also be estimated by determining zinc contents. 150–300 mg of each fine fraction <1 mm of the mixed samples was digested using 2 mL 50% hydrofluoric acid (HF) and 7 mL 67% nitric acid (HNO<sub>3</sub>) in a closed microwave digester (Ethos plus 2, MLS, Leutkirch, Germany). With this method, taken slightly modified from VDI-RL 2267–14, all silica minerals are completely dissolved. Elemental analysis was performed using ICP-OES (5110, Agilent, Palo Alto, CA) with external 7-point calibration. Each sample was digested and analyzed twice to minimize the influence of sample heterogeneity due to unground soil samples. Results are displayed as an average of the duplicate determinations. The total zinc contents for <1 mm, were corrected by subtraction the background value for <1 mm. Individual fine fractions were not corrected because the grain size distribution at the background was different from the samples. The total zinc content in complete soil and TW contents were calculated based on

the corrected total zinc content in <1 mm. Two mixed samples of tire powder from a bulk product of tread recycling were analyzed to determine an average zinc content in the current tire material.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Quality assurance sampling strategy and TED-GC/MS

Fig. 2 shows the total SBR mass content in the analyzed fine fractions (<1 mm) along the transect at a 0.3 m distance. In the uppermost layer, a total SBR content of 1 960 ± 294 mg kg<sup>-1</sup> was calculated based on three single samples. For the mixed sample, a mass content of 2 113 mg kg<sup>-1</sup> was calculated, which is within the standard deviation of the calculated average value of the single samples. The variability in the layer beneath (2–10 cm) was higher but the value of the mixed sample (812 mg kg<sup>-1</sup>) was still within the standard deviation of the average value of the single samples (729 ± 217 mg kg<sup>-1</sup>). The results show that variability of the SBR content near the road is low and imply that the applied sampling strategy resulted in representative data for the whole sampling area. Since the single samples were only obtained at the 0.3 m transect, this statement cannot necessarily be transferred to the transects in 2 m and 5 m distance, since lower contents were determined, and TW could also be less homogeneously distributed.

To obtain measurement uncertainty (including sample heterogeneity), all fractions of one mixed sample (0.3 m distance, 0–2 cm sampling depth) were measured as quadruple. Standard deviations based on quadruple measurements were 4.7, 6.1, 9.8, and 6.6 percent for the fractions 1 000–500 µm, 500–100 µm, 100–50 µm, and <50 µm, respectively. Concerning the fact, that the sieved soil fractions were used unground, this is a satisfactory result.

A presumably TW-free soil matrix gave an SBR signal below LOD, while the content of organic matter was higher than in the background sample, which showed an SBR signal 5 times over the LOD. This highlights the specificity of SBR as a TW marker. The spiking experiment with two levels of 177 and 421 mg kg<sup>-1</sup> resulted in recoveries of 93.3 and 104.8 percent, respectively. Data are given in Table 2 in the SI.

#### 3.2. Detailed appearance of tire wear markers

Samples were taken at three different distances from the road to investigate the transport of TW orthogonal to the road. Vertical

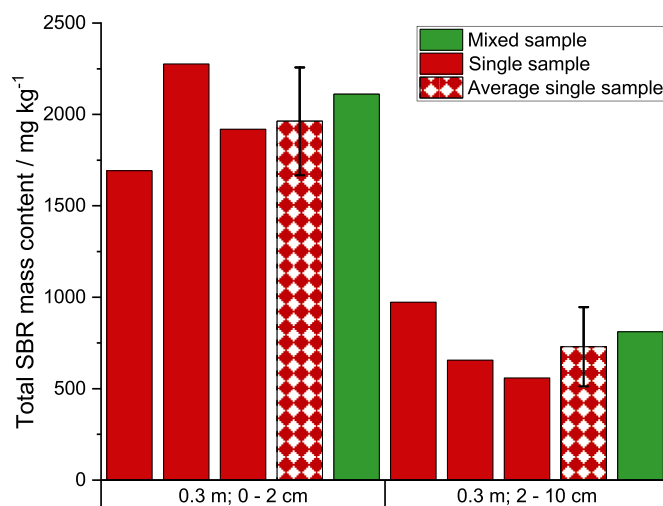


Fig. 2. Comparison of total SBR mass contents of single samples and mixed samples analyzed by TED-GC/MS. Single samples were sampled at 0, 20, and 40 m of the 0.3 m transect. Mixed samples consisted of ten single samples. The error bar shows the standard deviation of the total content in the three single samples.

transport of TW within the soil was investigated by different sampling depths. Results of SBR and zinc determination in all distances, depths, and size fractions are given in Table 2 and as figures in the SI. The background sample was collected as a single sample and was not divided into different soil horizons.

In the background sample, SBR was detected in all fractions of this sample, with an average SBR content of 14.6 mg kg<sup>-1</sup>. This indicates that part of the TW is transported over long distances and that the background content is quite high. Also, an input of TW through previous sewage sludge fertilization cannot be excluded.

With increasing sampling depth, the measured SBR content is decreasing. The maximum SBR content of 1 771–3 056 mg kg<sup>-1</sup> was found of the top layer in 0.3 m distance from the road, while the lowest value of 19.4–23.6 mg kg<sup>-1</sup> was found in more than 10 cm depth and 5 m distance to the road.

In nearly all cases (vertical and horizontal positions) SBR contents increase with decreasing particle size regarding the fractions 1 000–500, 500–100, and 100–50 µm. The particles <50 µm do not, in general, follow this pattern, here the values are often similar to the values of the 100–50 µm fraction or even lower.

The decrease of SBR in the vertical dimension is strongest in the upper layer (about a factor of 1.5–5) and lower in the deeper layers (about a factor of 1–2.5). Decrease factors are given in Tables 3 and 4 in the SI. The fraction 1 000–500 µm shows the highest relative decrease of SBR at all transects. This might result from lesser vertical transport of very large TRWP.

The decrease of SBR content in the horizontal dimension is about a factor of 5–9 in the first 2 m distance from the road (top 2 cm), but only about a factor of 0.9–3 in further distance from the road or deeper layers. Regarding the horizontal transport, no systematic trend of SBR content for different particle fractions can be observed.

Zinc contents depending on sampling depth and distance to the road are also displayed in Table 2 and Fig. 2 in the SI. In the fine fractions, the maximum zinc contents of 423–884 mg kg<sup>-1</sup> were found of the top layer

in 0.3 m distance from the road, while the lowest values of less than 100 mg kg<sup>-1</sup> were found in more than 10 cm depth and 5 m distance to the road. Zinc was also found in the background sample with a total content of 85.8 mg kg<sup>-1</sup>, which is in the range of zinc content (90th-percentile: 107 mg kg<sup>-1</sup>) typically found for agricultural soils in this region of Germany (European Commission, 2010).

In vertical and horizontal directions, the zinc contents decrease, but less than the SBR contents. As with SBR, the vertical decrease is most pronounced in the uppermost layer, although less pronounced in comparison (factor 0.9–3.5). The decrease in the horizontal dimension is about a factor of 3–8 in the first 2 m distance from road (top 2 cm), but neglectable, <1.5, in longer distance from road or deeper layers. No trend could be determined in which size fraction the highest zinc contents were found.

### 3.3. Total tire wear marker content

Results of grain size distribution are given in Table 1 in the SI. Nearly all soil samples show less than 20% of coarse sand and stones (>1 mm). Only in 0.3 m distance from the sealed road edge, the road bank material displays a coarse fraction of more than 20%, here only the upper layer 0–2 cm is similarly fine-grained as most other samples. The reason for the high content of fine material is here the high input of abraded material from road and tires. The reason for the high content of fine material in all other distances including the background sample is the natural grain size distribution of the local soil. In the coarse fraction >1 mm no TW was visible. Nevertheless, this fraction must be considered when describing the whole soil as an environmental compartment.

Fig. 3 displays the total SBR and zinc contents in soil samples collected in different depths and distances to the road. Values are listed in Table 2.

For the complete soil, the maximum SBR content of 1 796 mg kg<sup>-1</sup> was detected in the topsoil in 0.3 m distance, and the minimum content was 17.5 mg kg<sup>-1</sup> in a 10–20 cm depth in 5 m distance. The same trend

**Table 2**

Detected styrene-butadiene rubber (SBR) and zinc contents in fine fractions and the complete soil samples, including coarse fractions, based on TED-GC/MS and ICP-OES measurements as well as calculated TW mass fraction.

Transect; sampling depth		Detected SBR mass content in fine fractions / mg kg <sup>-1</sup>				Detected total SBR mass content / mg kg <sup>-1</sup>		Calculated total TW mass content / mg kg <sup>-1</sup>	
		1000–500 µm	500–100 µm	100–50 µm	<50 µm	<1 mm	Complete soil	<1 mm	Complete soil
0.3 m	0–2 cm	1 771	1 968	2 455	3 056	2 113	1 796	18 703	15 898
0.3 m	2–10 cm	360	1 029	1 565	1 673	812	525	7 183	4 648
0.3 m	0–10 m	918	409	1 250	1 091	767	575	6 788	5 084
2.0 m	0–2 cm	318	371	514	335	356	300	3 152	2 657
2.0 m	2–5 cm	60.5	130	123	108	94.7	76.1	838	674
2.0 m	5–10 cm	35.0	52.3	58.9	50.8	43.0	35.9	381	318
5.0 m	0–2 cm	102	145	169	127	120	114	1 061	1 006
5.0 m	2–5 cm	40.7	60.1	73.3	75.5	50.4	43.4	446	383
5.0 m	5–10 cm	39.4	48.0	45.2	42.2	42.6	37.6	377	333
5.0 m	10–20 cm	19.4	20.1	23.6	23.3	20.2	17.5	179	155
300 m*	0–20 cm	13.4	14.0	16.4	15.1	14.6	13.1	129	116
Transect; sampling depth		Detected zinc mass content in fine fractions / mg kg <sup>-1</sup>				Detected total zinc mass content / mg kg <sup>-1</sup>		Calculated total TW mass content / mg kg <sup>-1</sup>	
		1000–500 µm	500–100 µm	100–50 µm	<50 µm	<1 mm	Complete soil	<1 mm	Complete soil
0.3 m	0–2 cm	423	722	884	876	627	533	52 720	44 812
0.3 m	2–10 cm	121	311	343	298	143	92.8	12 058	7 802
0.3 m	0–10 m	72.2	183	246	207	73.0	54.6	6 131	4 592
2.0 m	0–2 cm	130	137	134	113	46.1	38.9	3 877	3 268
2.0 m	2–5 cm	115	108	98.8	82.3	23.7	19.1	1 993	1 602
2.0 m	5–10 cm	98.1	101	86.3	71.0	11.9	9.89	998	832
5.0 m	0–2 cm	117	112	103	95.3	27.3	25.9	2 292	2 173
5.0 m	2–5 cm	108	130	98.0	78.6	27.1	23.3	2 275	1 954
5.0 m	5–10 cm	101	105	98.0	76.3	15.5	13.7	1304	1152
5.0 m	10–20 cm	92.4	92.2	90.9	78.9	5.65	4.91	475	413
300 m*	0–20 cm	90.7	93.8	77.6	72.8	85.8	77.2	7 209	6 488

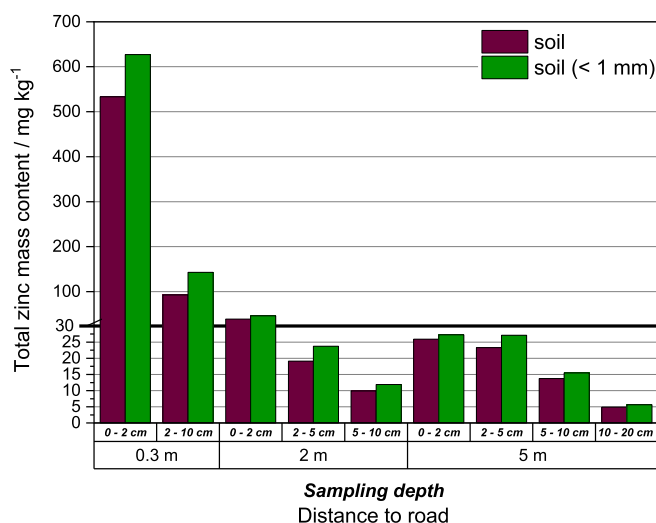
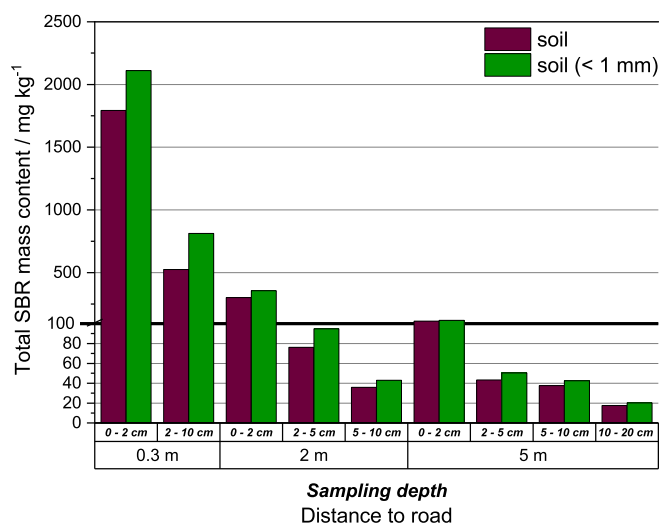


Fig. 3. Total SBR mass content detected by TED-GC/MS (left) and total zinc mass content detected by ICP-OES (right) in roadside soil samples of complete soil or soil < 1 mm.

can be seen for the fine fraction (<1 mm) with values of 2 113 and 20.2 mg kg<sup>-1</sup> respectively. The differences between the fine fractions and total soil samples' contents illustrate the variability in the coarse fractions between the different samples. At transect 1, with increasing sampling depth, the proportion of the coarse fraction >2 mm is increasing, which in turn leads to a decrease in SBR content in the complete soil.

The zinc contents, which were corrected for the background content, follow a similar pattern to the SBR contents, with a maximum of 533 mg kg<sup>-1</sup> in the topsoil in 0.3 m distance and 4.91 mg kg<sup>-1</sup> in the 10–20 cm layer in 5 m distance. It is notable, that the relative decrease from the 0–2 cm layer to the 2–5 cm layer in 2 and 5 m distance is less pronounced for zinc than for SBR. Detected zinc could be leached from TW in the upper layer and subsequently be adsorbed by soil particles in the layer beneath (Councell et al., 2004).

### 3.4. Correlation of tire wear markers

To compare SBR and zinc Fig. 4 shows the correlation of mass content of SBR and zinc of the roadside soil samples in all fractions, depths,

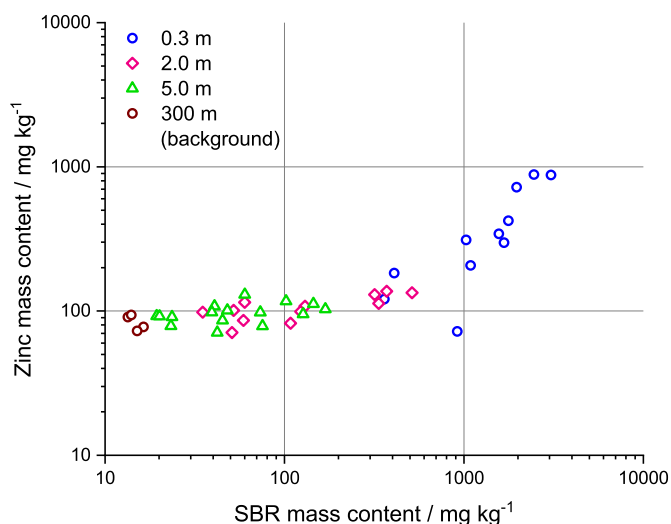


Fig. 4. Correlation of mass contents of SBR and Zinc of the roadside soil samples in all fine fractions and depths displayed for different distances. Background values are not subtracted.

and distances. Zinc values are displayed without background correction to demonstrate the superposition effect of the background contents.

In 0.3 m distance from the road edge, which is also in the direct vicinity of the crash barrier, a zinc content reaching from 72.2 to 884 mg kg<sup>-1</sup> is detected, whereas, at a distance of 2 m and more, low and quite similar zinc content of 71–137 mg kg<sup>-1</sup> near to background can be found in all grain size fractions and all depths. In comparison, SBR content shows a much wider range of values and continuously decreases from the maximum of 3056 mg kg<sup>-1</sup> directly at the road edge to 13.4 mg kg<sup>-1</sup> in 300 m distance. Variation of zinc contents is much larger for distance than for depth which shows that horizontal transport is much more dominant than vertical transport. This seems not to be the case for SBR - the variation of SBR content in size fractions and depth span a quite wide range for the same sampling distance. In 0.3 m distance, zinc and SBR values correlate because TW dominates zinc contents compared to leaching from the barrier. In 2 and 5 m distance, the influence of zinc in dissolved form increases in relation to TW, and consequently the correlation with SBR decreases.

We conclude that SBR is the most specific marker describing particle transport of TW because:

- 1) the influence of the crash barrier is clearly visible in the distribution of zinc content found at this site. The use of road safety systems is becoming more widespread, and the systems are more elaborated, consisting of more steel than older versions, which in turn could lead to increased zinc input and thus to a further overestimation of TW levels based on the zinc content.
- 2) vertical and horizontal content gradients of SBR are higher than those of zinc. This might indicate a (partly) separation of zinc from the TW particles, as zinc can be transported in dissolved form (Werkenthin et al., 2014).
- 3) SBR content gives a more differentiated impression of TW distribution in the roadside environment than zinc content due to the wider range of values. Moreover, it is less affected by other sources and by transport in dissolved form, which is found for zinc (Werkenthin et al., 2014) and other TW-markers like e.g. benzothiazoles (Kumata et al., 2002; Knight et al., 2020).

### 3.5. Conversion to tire wear

Based on worldwide production tonnages of elastomers and their share in tire production, including all different types of tires, it was estimated that general TW consists of 11.3% SBR (Eisentraut et al.,

2018).

The detected zinc content in the reference tire powder was 11.9 g kg<sup>-1</sup>, which fits well to the share of 11.3 g kg<sup>-1</sup> based on the analysis of tread material from 65 different tires (Kocher et al., 2010). Based on 11.9 g kg<sup>-1</sup> the amount of TW in the soil samples was calculated. Values were corrected for the background concentration and listed in Table 2. TW contents based on the zinc contents exceed the values determined using SBR on average by a factor of 2.5.

It becomes clear that different detection methods lead to different TW contents. Therefore, a comparison of different TW contents in soil from different studies, is not very meaningful, as, besides analytical methods, sampling distances and depths, and samples masses are variable. The emission rate, the most important factor, is strongly dependent on traffic volume and varies greatly at different study sites. Furthermore, soil structure has a significant influence on the vertical displacement of TW, as well as the meteorological conditions, since the majority of TW is transported by irregular occurring runoff during high rain intensities (Baensch-Baltruschat et al., 2020). Within 1 m distance from the road edge, road maintenance, in terms of removing the topsoil layer, has a decisive impact on TW content near the surface. In the greater distance, vegetation, soil type, and soil use should be considered in the comparison of environmental TW contents, but data are rarely completely available. For future investigations, therefore, as many as possible of these factors should be recorded to enable better comparability and thus also to gain a better understanding of TW as a soil contaminant.

#### 4. Conclusion

TED-GC/MS is well suited to detect SBR as a tire constituent in soil samples with minimal sample preparation. Additionally, zinc as an elemental marker for TW was determined employing acid digestion and subsequent ICP-OES analysis. Both methods mutually corroborate qualitatively, but not quantitatively. SBR is the more specific TW marker because zinc contents from TW are superimposed by leaching from the galvanized crash barriers and geogenic background levels.

Comparison of mixed samples and single samples resulted in similar contents and displayed that the sampling strategy resulted in representative data. The division into different layers clearly shows a decreasing SBR content with increasing sampling depth. Sampling in the distances 0.3, 2.0, and 5.0 m demonstrated the horizontal distribution of TW particles from the road. The highest SBR contents were found in the topsoil from 0 to 2 cm sampling depth in 0.3 m distance to the road. Elevated contents in the soil fractions 100–50 µm and <50 µm indicate that the majority of the deposited TW particles are <100 µm.

SBR contents, calculated for the soil samples, including the coarse fraction >1 mm without evident TW, range from 1 796 mg kg<sup>-1</sup> (converted in TW: 15 898 mg kg<sup>-1</sup>) in 0–2 cm depth and 0.3 m distance to 17.5 mg kg<sup>-1</sup> (converted in TW: 155 mg kg<sup>-1</sup>) in 10–20 cm depth and 5 m distance. In 300 m distance to the road, in 0–20 cm, 13.1 mg kg<sup>-1</sup> SBR (converted in TW: 116 mg kg<sup>-1</sup>) was detected in the soil. TW contents calculated using zinc content, exceed the SBR-based values and appear to be overestimated.

In summary, the study gives sound insight into the contents and distribution of TW in roadside soil at the lee side of a road with medium-range traffic volume. It confirms the well-known distribution hypothesis known from heavy metal input into these soils. Sampling strategy and the subsequent analysis by TED-GC/MS yield expressive information on TW mass distribution with depth and distance from the road edge. Furthermore, the method allows studies on vertical TW particle transport and degradation in soils.

#### Credit author statement

**Axel Müller:** Writing – original draft, Investigation, Visualization. **Birgit Kocher:** Writing- Reviewing and Editing, Investigation. **Korinna Altmann:** Writing- Reviewing and Editing. **Ulrike Braun:**

Conceptualization, Writing- Reviewing and Editing, Supervision.

#### Author contributions

**AM** and **BK** were responsible for sampling strategy and conducted sampling. **AM** performed TED-GC/MS measurements and data processing. **AM**, **BK**, **KA**, and **UB** drafted the manuscript. All authors edited and reviewed the manuscript. All authors approved the final manuscript.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

We are grateful to Miriam Vogler and Jana Meierdierks from the University of Tübingen for their support during the sampling campaign and sample preparation and Peter Quiring (BAST, Federal Highway Research Institute of Germany) for conducting digestion and ICP-OES analysis. Furthermore, we thank Claus Gerhard Bannick, Katrin Scholz, and Annegret Biegel-Engler (German Environment Agency, Germany), Peter Grathwohl (University of Tübingen, Germany) as well as Henner Hollert (Goethe University Frankfurt, Germany) for meaningful discussions. This study was part of the project “Plastik in Böden”, FKZ 37 17 72 2320, funded by the German Environment Agency, Germany.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133653>.

#### References

- Baensch-Baltruschat, B., Kocher, B., Kochleus, C., Stock, F., Reifferscheid, G., 2021. Tyre and road wear particles - a calculation of generation, transport and release to water and soil with special regard to German roads. *Sci. Total Environ.* 752, 141939.
- Baensch-Baltruschat, B., Kocher, B., Stock, F., Reifferscheid, G., 2020. Tyre and road wear particles (TRWP) - a review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment. *Sci. Total Environ.* 733, 137823.
- BaSt. "https://www.bast.de/BASt\_2017/DE/Verkehrstechnik/Fachthemen/v2-verkehrszählung/Aktuell/zaehl\_aktuell\_node.html?nn=1819516&cms\_detail=8601&cms\_map=0." Retrieved 13.08.2021.
- Braun, U., 2021. Analysis of Microplastics - Sampling, Preparation and Detection Methods - Status Report. Bundesministerium für Bildung und Forschung retrieved 13.08.2021. [https://bmbf-plastik.de/sites/default/files/2021-06/Status%20Pa\\_per\\_Microplastics%20Analytics\\_PiDU\\_May\\_2021.pdf](https://bmbf-plastik.de/sites/default/files/2021-06/Status%20Pa_per_Microplastics%20Analytics_PiDU_May_2021.pdf).
- Carrero, J.A., Arrizabalaga, I., Bustamante, J., Goienaga, N., Arana, G., Madariaga, J.M., 2013. Diagnosing the traffic impact on roadside soils through a multianalytical data analysis of the concentration profiles of traffic-related elements. *Sci. Total Environ.* 458–460, 427–434.
- Council, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callender, E., 2004. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 38 (15), 4206–4214.
- Dümichen, E., Eisentraut, P., Bannick, C.G., Barthel, A.K., Senz, R., Braun, U., 2017. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere* 174, 572–584.
- Dümichen, E., Eisentraut, P., Celina, M., Braun, U., 2019. Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: a multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products. *J. Chromatogr. A* 1592, 133–142.
- Eisentraut, P., Dümichen, E., Ruhl, A.S., Jekel, M., Albrecht, M., Gehde, M., Braun, U., 2018. Two birds with one stone—fast and simultaneous analysis of microplastics: microparticles derived from thermoplastics and tire wear. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5 (10), 608–613.
- Ellis, J.B., Revitt, D.M., 1982. Incidence of heavy metals in street surface sediments: solubility and grain size studies. *Water Air Soil Pollut.* 17 (1), 87–100.
- European Commission, 2010. Zinc - European Union Risk Assessment Report. JRC Scientific and Technical Reports (Chapter 3).
- Fausner, P., Pilegaard, K., Mosbaek, H., Tjell, J.C., 1999. Quantification of tire-tread particles using extractable organic zinc as tracer. *Rubber Chem. Technol.* 72 (5), 969–977.
- Fausner, P., Tjell, J.C., Mosbaek, H., Pilegaard, K., 2002. Tire-tread and bitumen particle concentrations in aerosol and soil samples. *Petrol. Sci. Technol.* 20 (1–2), 127–141.



- ISO/TR, 21960, 2020. Technical Report ISO/TR 21960:2020 Plastics-Environmental Aspects-State of Knowledge and Methodologies. ISO - International Organization of Standardization.
- Klöckner, P., Reemtsma, T., Eisentraut, P., Braun, U., Ruhl, A.S., Wagner, S., 2019. Tire and road wear particles in road environment – quantification and assessment of particle dynamics by Zn determination after density separation. *Chemosphere* 222, 714–721.
- Knight, L.J., Parker-Jurd, F.N.F., Al-Sid-Cheikh, M., Thompson, R.C., 2020. Tyre wear particles: an abundant yet widely unreported microplastic? *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 27 (15), 18345–18354.
- Kocher, B., Brose, S., Feix, J., Görg, C., Peters, A., Schenker, K., 2010. Stoffeinträge in Den Straßenseitenraum - Reifenabrieb, vol. 188. *Verkehrstechnik - Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen Heft*.
- Kocher, B., Brose, S., Siebertz, I., 2008. Schadstoffgehalte von Bankett - Bundesweite Datenauswertung, vol. 167. *Verkehrstechnik - Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen Heft*.
- Kole, P.J., Löhr, A.J., Van Belleghem, F.G.A.J., Ragas, A.M.J., 2017. Wear and tear of tyres: a stealthy source of microplastics in the environment. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 14 (10), 1265.
- Kumata, H., Yamada, J., Masuda, K., Takada, H., Sato, Y., Sakurai, T., Fujiwara, K., 2002. Benzothiazolamines as tire-derived molecular markers: sorptive behavior in street runoff and application to source apportioning. *Environ. Sci. Technol.* 36 (4), 702–708.
- Panko, J.M., Hitchcock, K.M., Fuller, G.W., Green, D., 2019. Evaluation of tire wear contribution to PM<sub>2.5</sub> in urban environments. *Atmosphere* 10 (2), 99.
- Rillig, M.C., Lehmann, A., 2020. Microplastic in terrestrial ecosystems. *Science* 368 (6498), 1430–1431.
- Roychand, R., Pramanik, B.K., 2020. Identification of micro-plastics in Australian road dust. *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (1), 103647.
- Sieber, R., Kawecki, D., Nowack, B., 2020. Dynamic probabilistic material flow analysis of rubber release from tires into the environment. *Environ. Pollut.* 258, 113573.
- Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S., Maschowski, C., Gieré, R., 2018. Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment. *Aerosol Air Qual. Res.* 18 (8), 2014–2028.
- Unice, K.M., Kreider, M.L., Panko, J.M., 2012. Use of a deuterated internal standard with pyrolysis-GC/MS dimeric marker analysis to quantify tire tread particles in the environment. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 9 (11), 4033–4055.
- Unice, K.M., Kreider, M.L., Panko, J.M., 2013. Comparison of tire and road wear particle concentrations in sediment for watersheds in France, Japan, and the United States by quantitative pyrolysis GC/MS analysis. *Environ. Sci. Technol.* 47 (15), 8138–8147.
- Unice, K.M., Weeber, M.P., Abramson, M.M., Reid, R.C.D., van Gils, J.A.G., Markus, A.A., Vethaak, A.D., Panko, J.M., 2019. Characterizing export of land-based microplastics to the estuary - Part I: application of integrated geospatial microplastic transport models to assess tire and road wear particles in the Seine watershed. *Sci. Total Environ.* 646, 1639–1649.
- Wagner, S., Huffer, T., Klockner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., Reemtsma, T., 2018. Tire wear particles in the aquatic environment - a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water Res.* 139, 83–100.
- Ward, N.I., Brooks, R.R., Roberts, E., Boswell, C.R., 1977. Heavy-metal pollution from automotive emissions and its effect on roadside soils and pasture species in New Zealand. *Environ. Sci. Technol.* 11 (9), 917–920.
- Werkenthin, M., Kluge, B., Wessolek, G., 2014. Metals in European roadside soils and soil solution-a review. *Environ. Pollut.* 189, 98–110.
- Wheeler, G., Rolfe, G., 1979. The relationship between daily traffic volume and the distribution of lead in roadside soil and vegetation. *Environ. Pollut.* 18 (4), 265–274.
- Xanthopoulos, C., Hahn, H., 1990. Pollutants attached to particles from drainage areas. *Sci. Total Environ.* 93, 441–448.
- Zhang, G.S., Liu, Y.F., 2018. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. *Sci. Total Environ.* 642, 12–20.

## 6.2 Publikation II

Müller, A., C. Goedecke, P. Eisentraut, C. Piechotta and U. Braun, 2020. "Microplastic analysis using chemical extraction followed by LC-UV analysis: a straightforward approach to determine PET content in environmental samples." *Environmental Sciences Europe* 32:85; DOI: 10.1186/s12302-020-00358-x

### **Erklärung zu den Autorenanteilen an der Publikation:**

Microplastic analysis using chemical extraction followed by LC-UV analysis: a straightforward approach to determine PET content in environmental samples

Status:	<i>published</i>
Name der Zeitschrift:	Environmental Sciences Europe
Beteiligte AutorInnen:	Müller, Axel (Promovierender) Goedecke, Caroline (GC) Eisentraut, Paul (EP) Piechotta, Christian (PC) Braun, Ulrike (BU)

### **Was hat der Promovierende bzw. was haben die Koautoren beigetragen?**

#### **(1) zu Entwicklung und Planung**

Promovierender:	50 %
Co-Autorin GC:	10 %
Co-Autorin BU:	40 %

#### **(2) zur Durchführung der einzelnen Untersuchungen und Experimente**

Promovierender:	70 % (Maßgebliche Durchführung)
Co-Autorin GC:	10 % (Einführung in LC-UV Analytik)
Co-Autor EP:	10 % (TED-GC/MS Analytik für Methodenvergleich)
Co-Autor PC:	10 % (Hilfestellung LC-UV Analytik)

#### **(3) zur Erstellung der Datensammlung und Abbildungen**

Promovierender:	70 % (Maßgebliche Durchführung)
Co-Autor EP:	15 % (Dateninterpretation TED-GC/MS)
Co-Autorin GC:	15 % (Hilfestellung und Korrektur)

#### **(4) zur Analyse und Interpretation der Daten**

Promovierender:	50 % (Maßgebliche Durchführung)
Co-Autorin GC:	25 % (Hilfestellung Qualitätssicherung)
Co-Autorin BU:	25 % (Hilfestellung Interpretation)

#### **(5) zum Verfassen des Manuskripts**

Promovierender:	55 %
Co-Autorin GC:	15 %
Co-Autor EP:	10 %
Co-Autor PC:	5 %
Co-Autorin BU:	15 %

RESEARCH

Open Access



# Microplastic analysis using chemical extraction followed by LC-UV analysis: a straightforward approach to determine PET content in environmental samples

Axel Müller<sup>1,2</sup>, Caroline Goedecke<sup>1</sup>, Paul Eisentraut<sup>1</sup>, Christian Piechotta<sup>1</sup> and Ulrike Braun<sup>1\*</sup> 

## Abstract

**Background:** The ubiquitous occurrence of microplastic particles in marine and aquatic ecosystems was intensively investigated in the past decade. However, we know less about the presence, fate, and input paths of microplastic in terrestrial ecosystems. A possible entry path for microplastic into terrestrial ecosystems is the agricultural application of sewage sludge and solid bio-waste as fertilizers. Microplastic contained in sewage sludge also includes polyethylene terephthalate (PET), which could originate as fiber from textile products or as a fragment from packaging products (foils, bottles, etc.). Information about microplastic content in such environmental samples is limited yet, as most of the used analytical methods are very time-consuming, regarding sample preparation and detection, require sophisticated analytical tools and eventually need high user knowledge.

**Results:** Here, we present a simple, specific tool for the analysis of PET microplastic particles based on alkaline extraction of PET from the environmental matrix and subsequent determination of the monomers, terephthalic acid, using liquid chromatography with UV detection (LC-UV). The applicability of the method is shown for different types of PET in several soil-related, terrestrial environmental samples, e.g., soil, sediment, compost, fermentation residues, but also sewage sludge, suspended particles from urban water management systems, and indoor dust. Recoveries for model samples are between 94.5 and 107.1%. Limit of determination and limit of quantification are absolute masses of 0.031 and 0.121 mg PET, respectively. In order to verify the measured mass contents of the environmental samples, a method comparison with thermal extraction-desorption-gas chromatography–mass spectrometry (TED-GC/MS) was conducted. Both methods deliver similar results and corroborated each other. PET mass contents in environmental samples range from values below LOQ in agriculture soil up to 57,000 mg kg<sup>-1</sup> in dust samples.

**Conclusions:** We demonstrate the potential of an integral method based on chemical extraction for the determination of PET mass contents in solid environmental samples. The method was successfully applied to various matrices and may serve as an analytical tool for further investigations of PET-based microplastic in terrestrial ecosystems.

**Keywords:** Microplastic, Fibers, PET, Analysis, LC-UV, Soil, Sewage sludge, Depolymerization

## Background

Microplastic defined as plastic particles in the dimension of 1–1000 µm [1] are considered a new emerging threat to ecosystems worldwide. Microplastic particles are observed in every environmental medium, however the effects on the ecosystem are still unclear. It is

\*Correspondence: [ulrike.braun@bam.de](mailto:ulrike.braun@bam.de)

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

Full list of author information is available at the end of the article

likely, however, that a further significant increase in the number of microplastic particles will have environmental impacts, whether it is a change in the accumulation behavior of natural particles [2] or the sorption and permeation of persistent pollutants of larger quantities [3, 4].

Marine ecosystems were intensively studied in the last decade, while the status of terrestrial ecosystems remains mainly unknown [5]. This knowledge gap is particularly alarming as plastic contamination in terrestrial ecosystems might be 4–23 times higher than in aquatic ecosystems [6].

Besides littering, a possible input path of plastic in soils is the application of sewage sludge as fertilizer [7]. Fibers and primary microplastic particles from laundry, cosmetic, and hygienic products are mostly retained in water treatment plants and end up in the sewage sludge [8]. Sewage sludge and municipal solid waste compost [9] are globally used as fertilizers in agriculture. A microplastic input of 63,000–430,000 t a<sup>-1</sup> was estimated for European farmlands through the use of sludge as fertilizer [10]. Studies of agricultural soil detected concentrations between 78 particles kg<sup>-1</sup> [11] and 18,760 particles kg<sup>-1</sup> [12] and 0.88–0.95 mg g<sup>-1</sup> [17]. Studies investigating the occurrence of microplastic in the soil after the applications of sewage sludge resulted in concentrations between 1100 and 3500 particles kg<sup>-1</sup> [13]. Depending on the sewage sludge treatment process, sewage sludge shows concentration up to 34,000 particles kg<sup>-1</sup> [14, 15], or mass content up to 12,000 mg kg<sup>-1</sup> [16] or 3300 mg kg<sup>-1</sup> [17]. 92% of the detected microplastic in soil aggregates from croplands in China consisted of synthetic fibers [12]. Synthetic fibers comprise 70% of polyethylene terephthalate (PET) regarding the production volume [18], and could remain up to 15 years in soils, after the application of sludge [19]. These fibers might negatively influence soil biota. A recent study indicate that the intake of PET fibers by snails leads to reduced food intake and induced damage in the villi of the gastrointestinal walls [20]. Furthermore, fibers might negatively affect the germination of ryegrass [21].

The few existing conducted studies about microplastic in soils use different analytical methods with non-comparable results. Therefore, relevant sources, occurrences, transport pathways, and the fate of microplastic are difficult to assess. Most studies use optical or microscopic-spectroscopic methods as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) or Raman spectroscopy. These methods deliver information about particle numbers, size, and shape. Those spectroscopic methods are very time-consuming for environmental samples, especially because often, complex sample pretreatment is needed. It is mandatory to reduce the inorganic matrix and enrich the microplastic concentration before analysis [22, 23].

Usually, density separation is used for this purpose. To reduce the organic matrix before FTIR or microscopy analysis, an additional oxidation step with peroxide is needed [11, 12, 22, 24]. A faster, spectroscopic method is Fourier-transform near-infrared (FT-NIR) spectroscopy by the use of a fiber-optic reflection probe. It was successfully used to determine the presence of PET in soil samples without pretreatment, but requires minimum mass contents of 1%, which is very high and practically not observed in reality [25].

An alternative is the use of integral methods, which are faster and deliver mass fractions, an important value for monitoring. Thermoanalytical methods determine polymer mass fractions by the detection of specific decomposition products formed under thermal treatment. Common are pyrolysis-gas chromatography—mass spectrometry (Py-GC/MS) [26, 27] or thermal extraction-desorption-gas chromatography—mass spectrometry (TED-GC/MS) [28, 29].

Furthermore, chemical methods are possible with two principal strategies. Either polymer chains can be extracted by solvents and detected afterward [17, 30, 31]. Regarding the poor solubility of polymers, including PET, these methods often require poisonous or expensive solvents. This is especially disadvantageous when large sample volumes must be analyzed, which is mandatory to account for the heterogeneity of soil samples [1]. The second principle is based on the decomposition of the polymeric chain and subsequent analysis of specific decomposition products. The latter is generally only possible when the polymer structure offers specific functionality for bond cut, which, for example, is present in polyesters or polyamides.

Regarding the analysis of suspected high contents of PET in soil from fertilization, such extraction techniques developed by Wang et al. [32] are of high interest for routine application. Wang et al. described a way to depolymerize PET in its monomers, among others, terephthalic acid, and to subsequently detect the terephthalic acid by LC-MS/MS (liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry). LC-based methods are widespread in analytical service laboratories, could be used in routine analysis, and have particularly low detection limits.

The objective of the present study is to adapt the sample extraction procedure described by Wang et al. to soil samples and to transfer the analysis to a LC-UV system (liquid chromatography with ultraviolet detection) [32]. LC-MS/MS is a complex method for the structure elucidation of trace substances in environmental samples, especially for chemical compounds of unknown composition (non-target analysis). The application of LC-UV, however, can only provide an assignable signal if the

structure of the components is known. Since the terephthalic acid is already known as a target for the detection of PET, we have therefore adapted the LC–MS/MS method by Wang et al. to LC-UV. LC-UV is a more robust and cost-effective method because the prerequisites for MS measurement (ultra-high vacuum) are not necessary, and the maintenance procedures for the MS, such as sticky char contaminations cannot occur. Here we present for the first time the use of LC-UV for the determination of PET mass content in soil. Such LC techniques require moderate conditions of sample preparation without critical chemicals in terms of costs and toxicity [17, 30, 31], and therefore allow investigations of high sample masses. This method is not limited to PET analysis in soil but suitable for the detection of PET particles in any solid environmental matrix, such as sewage sludge or bio-waste. It is also applicable for analysis of PET in dust or airborne particles and could even be used in the future for the monitoring analysis of PET fibers from washing machines or PET particles in bottled water.

## Materials and methods

### Materials and environmental samples

As a reference material bottle-grade PET pellets (PET Lighter C 93, provided by Equipolymers, Schkopau, Germany) were cryo-milled under constant cooling with liquid nitrogen in a Retsch *CryoMill* (Retsch GmbH, Haan, Germany). A pre-cooled 50-ml milling beaker equipped with a 25-mm steel ball was used for milling. After milling at 5 Hz for 5 min, the frequency was increased to 25 Hz for 5 min and subsequently reduced again to 5 Hz for 0.5 min. Furthermore, additional real polymeric samples of PET were used. They came from everyday applications, such as fibers from textiles and fragments cut from a commercial single-use soda bottle.

For calibrations and recoveries experiments, a reference soil matrix, originating from a field test facility of the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung was used. The used reference soil matrix came from a mostly plastic-free environment and was defined as sandy sand with 12% gravel, 70% Sand, 18% silt and clay, with a total organic carbon content of 0.7%. As an alternative matrix, a mixture of 95% pure quartz sand and 5% peat was used.

The environmental samples were chosen based on an expected PET mass content. All samples were collected in Germany and were air-dried. The selection of the samples did not aim to assess entry sources but to test the suitability of our method for real samples. An overview of the origin of the samples is given in Table 1. The table also includes the organic content of all samples, determined by the first heating of thermogravimetric analysis between 180 and 600 °C [33].

Beach sediments of 10 l were sampled at the wash margin in Warnemuende, Germany. Here we expected possible microplastic particles from marine water. The agriculture soil sample was taken from a field in Baden-Wuerttemberg as a mixed sample of 2.5 l, consisting of 20 single samples collected with an Edelman-Driller. The agriculture soil sample originated from a field that was previously fertilized with sewage sludge.

We suspected that bio-waste may have a high percentage of littering content from plastic packaging. Compost samples were provided by a compost plant in Lower Saxony. The samples A, B, and C are taken at different days, respectively. All compost samples were cryo-milled (Retsch GmbH, Haan, Germany). Furthermore, fermentation residue samples were taken from a biogas plant in Berlin. Sample A was from the aerobization container, sample B was a liquid fermentation residue, and sample C a solid fermentation residue. Fermentation residues were

**Table 1** Overview of the environmental samples

Environmental sample	Origin	Presumed source of PET entry	Pyrolisable organic content (180–600 °C)
Beach sediment	Warnemuende 54.194910 N 12.140777 E	Marine littering	< 1%
Agriculture soil	Baden-Wuerttemberg 48.787672 N 8.179543 E	Performed sewage sludge fertilization	3.6%
Compost	Lower Saxony	Littering from urban waste	18–24%
Fermentation residue	Berlin	Littering from urban waste	34–39%
Suspended particles of WWTP effluent	Kaiserslautern	No content suspected due to WWTP process	59%
Filter residue of greywater	Rhineland-Palatinate	Fibers of textile washing	62%
Sewage sludge	Berlin	Separation and enrichment due to WWTP process	47%
Dust samples	Berlin	Textile fibers in indoor air	72–78%

homogenized by milling in a liquid nitrogen-cooled centrifugal mill (ZM 200, Retsch GmbH, Haan, Germany) with 1-mm mesh size.

Although the paper focuses on soils, we investigated also samples from urban water management. Here we expected PET, especially from fragmented littering or from textile products (fibers). Suspended particles were collected using a sedimentation trap in the effluent of a wastewater treatment plant (WWTP) in Kaiserslautern. Here we did not expect a PET signal from the purification line of the plant. Particles from greywater were collected by filtration (>100 µm), from a farmstead in Rhineland-Palatinate. Sewage sludge samples were taken from a WWTP in Berlin.

Finally, we chose two indoor dust samples with an expected high loading of textile fibers. Dust samples were collected in two households in Berlin.

For sample preparation butanol (>99.5%), methanol (>99.9%), hydrochloric acid (analytical grade), and potassium hydroxide (analytical grade) were obtained from Merck-Schuchardt (Hohenbrunn, Germany). SPE cartridges, type OASIS VAC HLB 6 cc with 200 mg solid phase and 30 µm particle size, were from Waters (Eschborn, Germany). Glass fiber filters, type 9, with 90 mm diameter and syringe filters based on cellulose acetate with a pore size of 0.45 µm were both purchased from TH Geyer (Berlin, Germany).

#### LC-UV

LC-UV analysis was carried out on an HP-1100 system (Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA), equipped with a binary pump (G1312A), autosampler (G1313A), thermostatted column compartment and diode array detector (1315A). The system was equipped with an *accucore reversed phase column* (100 mm × 2.1 mm; particle size 2.6 µm; Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA). The column oven was set to 35 °C. The injection volume was 50 µl. The eluent flow was set to 200 µL min<sup>-1</sup>. Mobile phases were ultrapure water with 1% acetic acid (Solvent A) and 1/1 v/v methanol/acetonitrile (Solvent B). The starting gradient was 95% A at 0 min, 80% A at 7 min, 80% A at 15 min, 95% A at 20 min and 95% A at 30 min. The LC system was operated with a UV-detector at a wavelength of 240 nm. At this wavelength, the UV/Vis spectra of terephthalic acid own a broad absorption peak [34]. Chemstation (A.09.03 version, Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA) was used for data acquisition, processing, and peak integration.

#### TED-GC/MS

To check whether the method provides reliable and comparable results, environmental samples were additionally

measured with a thermal analytical method. Thermal extraction-desorption-gas chromatography–mass spectrometry (TED-GC/MS) was used as a reference method. Measurements were conducted as described by Eisentraut et al. [28, 29]. In routine analysis, sample masses of 20 mg (composts, fermentation residue) were analyzed and variable masses between 6 and 15 mg were analyzed for samples from water and air (samples from WWTP, dust). In TED-GC/MS, ethyl benzoate was used as a specific marker for PET (m/z value of 105).

## Results and discussion

### Optimization of the extraction process for terephthalic acid

The sample extraction was performed in principle on the procedure described by Wang et al. [32]. However, according to the different detection systems and different samples, several steps were simplified and adapted to higher sample masses. In general, 20 g of sample was used, but sample mass varied for other matrices depending on expected PET content and available sample mass. 20 ml of 1-butanol was added to the solid sample in a 100 ml round flask. 1 g of potassium hydroxide pellets were added. The mixture was heated to 115 °C in an oil bath under constant stirring for 1 h. A tubular cooler was used for reflux. 50 ml of ultra-pure water was added, and the 2-phase system was mixed for 1 h on a stirring plate at 300 rpm. The extract was then vacuum filtrated with a glass fiber filter to remove the sediment/solids and collected. The buoyant organic phase was removed with a pipet. 10 ml of the aqueous phase was transferred to a 100 ml flask using a graduated pipette. The solution was diluted 1:10 with ultra-pure water, and the pH was adjusted to 2.5 by adding hydrochloric acid (conc. = 10%).

Before the LC-UV measurements, the aqueous extracts were cleaned up with a solid-phase extraction to avoid interferences of the organic matrix during analysis. A constant vacuum of 0.6 bar was applied using a vacuum chamber connected to a membrane pump. Cartridges were subsequently equilibrated and conditioned with 10 ml methanol and 10 ml ultra-pure water, respectively. Afterward, 10 ml of the aqueous extracts were passed over the cartridge. 5 ml of a 90:10 ultra-pure water/methanol mixture was used for washing the cartridges, before elution of the analyte with 10 ml methanol. The eluate was collected in 20 ml screw cap vials, and the solvent got evaporated. Precipitated terephthalic acid was subsequently reconstituted in 10 ml ultra-pure water, of which 1 ml was filtrated with a 0.45 µm syringe filter and transferred to LC-vials with PTFE-lined screw caps. The sample was acidified to a pH of 1–1.5 by adding 25 µl HCl (conc. = 1%). Acidification ensures complete protonation of the terephthalic acid. Pre-experiments showed a



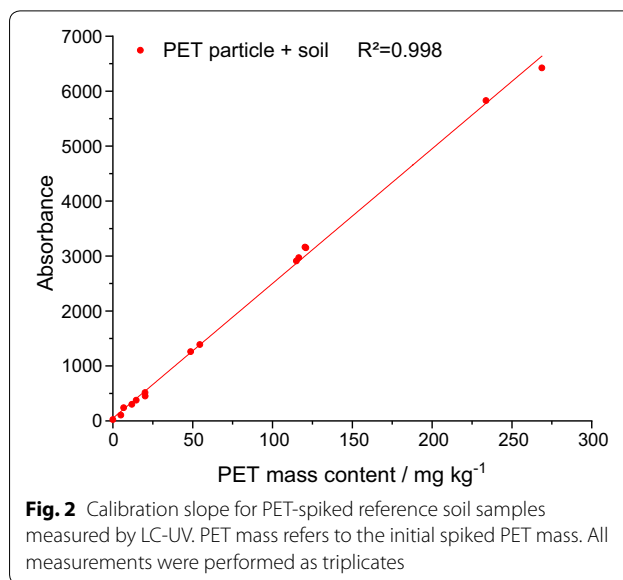
sharpened peak form in the chromatogram and increased analytical sensitivity after acidification.

**Determination of the quality parameters**

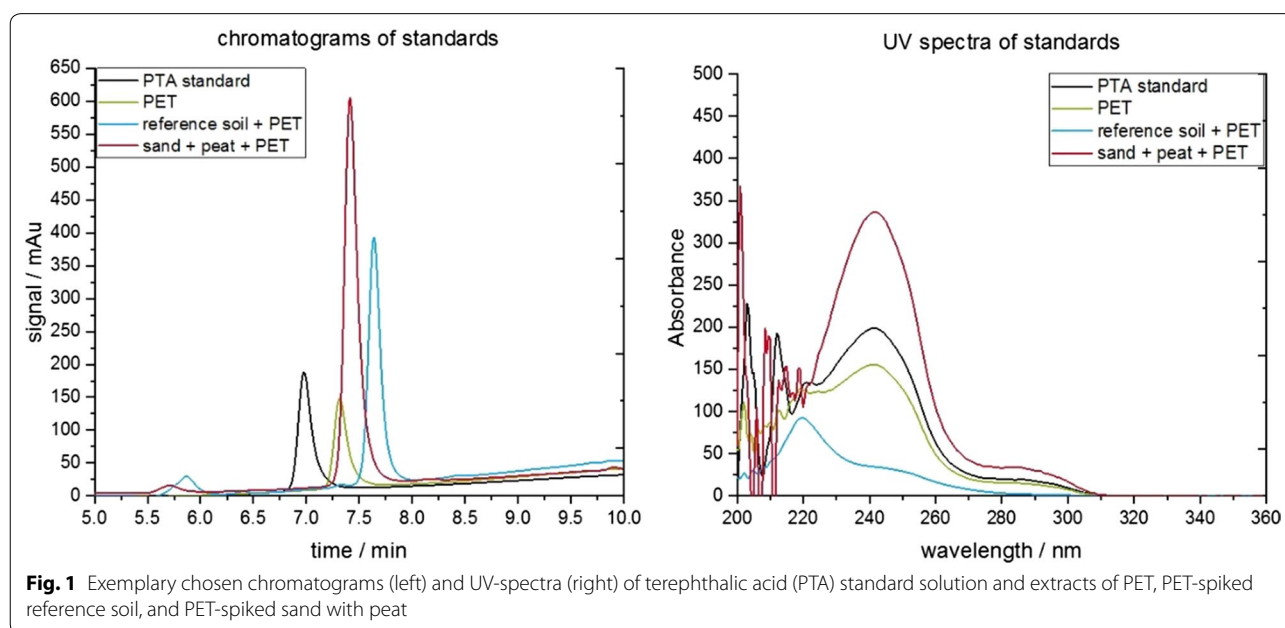
A 6-level calibration with concentrations from 0 to 269 mg PET kg<sup>-1</sup> in the reference soil was prepared, following the described sample preparation. Therefore, reference soil samples of 20 g were spiked with PET particles, which originated from cryo-milled PET pellets. All concentration levels were prepared in duplicates. All values were based on triplicate measurements. By using reference measurements, the peak in the chromatogram with a retention time of 7.7 min at a wavelength of 240 nm was identified as terephthalic acid (Fig. 1).

Figure 2 shows the linear relationship between the initially weighed PET and the signal for terephthalic acid.

The coefficient of determination was found to be  $R^2 > 0.998$ . Linearity was given up to 300 mg PET kg<sup>-1</sup> reference soil and defined the working range. This maximum mass content of 300 mg PET kg<sup>-1</sup> corresponded to a concentration of 12 mg l<sup>-1</sup> terephthalic acid in the analyzed aqueous phase. The maximum solubility of terephthalic acid in water was 15 mg l<sup>-1</sup> at pH 7 and 25 °C [35]. The measurement uncertainty based on a triplicate measurement was <0.5%. According to DIN 32645, with a significance level of 0.9, the calculated limit of determination (LOD) and limit of quantification (LOQ) were 0.031 mg and 0.121 mg absolute PET, respectively. Based on the conducted calibration with 20 g reference soil matrix, this corresponds to a LOD of 1.55 mg kg<sup>-1</sup> and LOQ of 6.05 mg kg<sup>-1</sup>. The determined LOQ and LOD



were specific for the used reference soil matrix and can be varying for other matrices. The calculated LOQ of 6.05 mg kg<sup>-1</sup> PET of our developed method was significantly higher, compared to Wang et al., they calculated a LOQ of 53.0 µg kg<sup>-1</sup> PET. This LOQ was two magnitudes lower than our LOQ, mainly due to the use of different detectors. However, it is noteworthy that the calculated LOQ in our study was not based on a calibration using water and purified terephthalic acid, but on a calibration based on the initially spiked PET in a reference soil matrix.



To achieve a high level of quality control, control experiments were conducted before each series of measurements to test the measurement quality of the LC-UV system. These were measurements of a terephthalic acid solution as well as repeated measurements of calibration standards of reference soil with different PET contents. Additionally, blanks of purified water were measured after environmental samples and showed no carry-overs of terephthalic acid or organic matrix compounds.

Table 2 summarizes the results of different model matrices containing different spiked PET types. We selected two different mass contents for all sample sorts, which covered the linear calibration area of the method as well as a compromise of microplastic contents in existing works [12, 16, 17]. Recoveries were based on

reference soil calibration, as shown in Fig. 2. Sample masses of 20 g were analyzed in all cases.

Calculated recoveries for the sand and peat matrix were 94.5 and 107.1% and proofed the robustness of the method and the applicability for different environmental matrices. Calculated recoveries for different PET types, were 97.3 and 94.8% for bottle fragments, and 101.9 and 98.5% for fabric fibers. Generally, lower recoveries for the samples spiked with higher PET masses was explained by the limited solubility of terephthalic acid in water. Interference of the solid organic matter of the matrix on the detection of the terephthalic acid was not evident, as recoveries in the sand–peat matrix were not affected by the higher solid organic matter content compared to the reference soil. Hence, the method applied to different PET types and different soil matrices.

**Table 2 Recovery rates of different PET types in model samples, with two different spiking levels**

Model sample	Spiked mass contents/mg kg <sup>-1</sup>	Recovery rate*/%
Reference soil + bottle fragments	213	97.3
	431	94.8
Reference soil + fabric fibers	139	101.9
	191	98.5
Sand + 5% peat + PET particles	210	107.1
	475	94.5

Measurements were performed as duplicate

#### Analysis of environmental samples

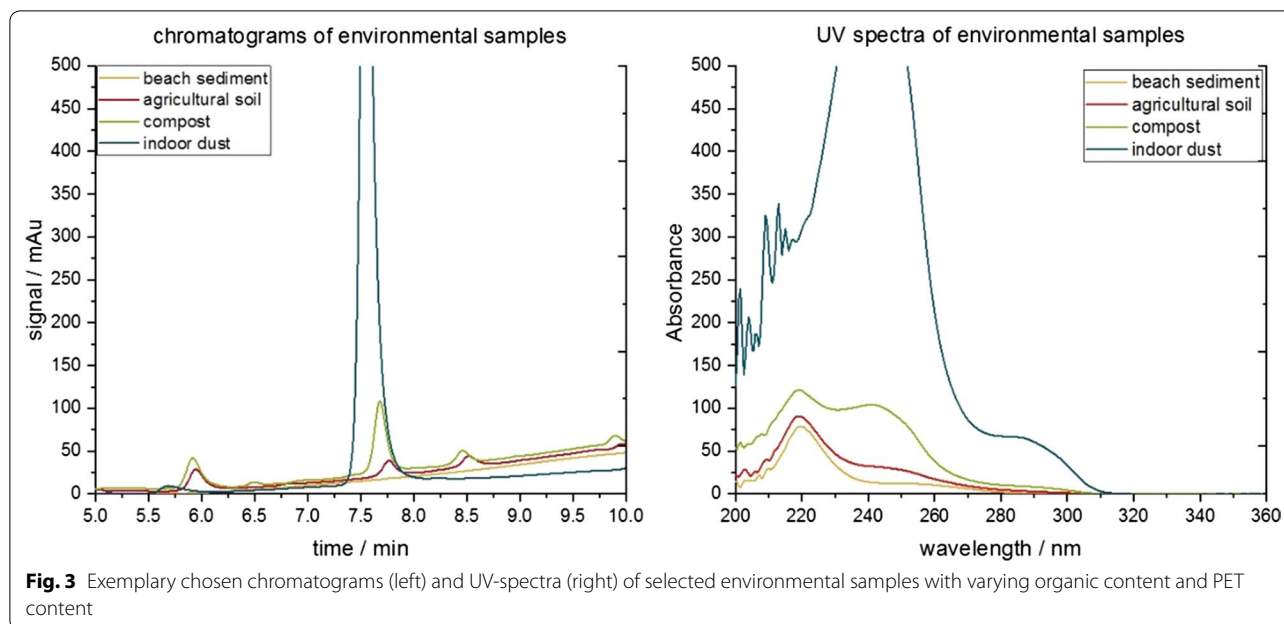
In the next step, real environmental samples were analyzed. The values of PET mass contents were based on extraction as described above and subsequent duplicate or triplicate measurement. Table 3 shows the detected mass contents and the extracted sample mass, which differed from 150 to 300 mg for dust samples up to 10,000–50,000 mg for sewage sludge, agriculture soil, and sediment samples. Figure 3 presents exemplary chromatograms and UV-spectra of selected samples.

PET was found in all investigated environmental samples, except for the samples of beach sediment.

**Table 3 Detected PET mass contents in environmental samples using PET extraction and TED-GC/MS**

Environmental sample	PET extraction		TED-GC/MS	
	Sample weight/mg	Mass content/mg kg <sup>-1</sup>	Sample weight/mg	Mass content/mg kg <sup>-1</sup>
Beach sediment, 1. extraction	50,000	Below LOD	–	–
Beach sediment, 2. extraction	50,000	Below LOD	–	–
Agriculture soil, 1. extraction	20,000	Below LOQ	–	–
Agriculture soil, 2. extraction	20,000	Below LOQ	–	–
Compost A	5000	81.5	21.3	Below LOD
Compost B	5000	Below LOQ	23.9	Below LOD
Compost C	5000	102	22.1	Below LOD
Fermentation residue A	3000	777	20.4	Below LOD
Fermentation residue B	3000	210	20.7	Below LOD
Fermentation residue C	3000	475	20.5	Below LOD
Particles of WWTP effluent	5000	38.6	14.9	Below LOD
Filter residue of greywater	500	1430	9.87	Below LOQ
Sewage sludge, 1. extraction	10,000	98.7	–	–
Sewage sludge, 2. extraction	10,000	142	–	–
Dust sample A	276	12,500	6.11	7100
Dust sample B	149	43,600	8.23	57,000





**Fig. 3** Exemplary chosen chromatograms (left) and UV-spectra (right) of selected environmental samples with varying organic content and PET content

Lowest PET mass contents of 3.85 and 3.99 mg kg<sup>-1</sup> were detected in the agriculture soil samples, however, this is below LOQ.

PET mass contents of compost samples were between 10.2 (below LOQ) and 102 mg kg<sup>-1</sup>. Compared to the compost, fermentation residues showed all over higher mass contents with values up to 776 mg kg<sup>-1</sup> in the sample from the aerobization container. Mass contents in the liquid and solid fermentation residues were 209 and 475 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. A correlation between the organic content and the observed PET findings could not be found for individual samples.

In the urban water management samples, an even higher PET content of 1430 mg kg<sup>-1</sup> was found in the filter residue of greywater. The investigated sewage sludge showed mass contents of 98.7 and 141 mg kg<sup>-1</sup>, while only 38.6 mg kg<sup>-1</sup> PET was found in the suspended particles of the WWTP effluent.

The highest PET mass contents of 12,500 and 57,000 mg kg<sup>-1</sup> were found in the indoor dust samples. The determined polymer type was congruent with the findings of Lui [36] and Vianello [37] and suggests a future application in the field of dust analysis.

Some of the most promising samples were analyzed in parallel using TED-GC/MS. It should be noticed, that all experiments run with lower samples masses. The results were also summarized in Table 3. The findings of bio-waste samples were all below LOD. Additional investigation using TED-GC/MS of samples with high PET findings from urban waste management did also not result in significant signals. However, PET was clearly

found in the dust samples with amounts of 7100 mg kg<sup>-1</sup> and 57,000 mg kg<sup>-1</sup>. The results of LC-UV and TED-GC/MS corroborated each other.

Using TED-GC/MS the LOD for PET was 0.88 µg absolute (fivefold signal-to-noise ratio). In environmental samples the variability of this value is influenced by inherent matrix components and LOD values of up to 1.37 µg were detected (Kittner et al. 2020, unpublished data). The determination of LOQ for TED-GC/MS according to DIN 32645 was not possible, because the standard deviation was found to change with relative PET content in the environmental matrix.

If the values of the PET extraction were extrapolated to the masses used for the TED-GC/MS measurement (clearly less, namely 20.4 mg and 9.87 mg) a signal can only be expected for the fermentation residues and the greywater sample. Whereas in TED-GC/MS measurement the result of greywater indicates a minor content of PET, no evidence of any PET presence was found in the fermentation residue samples.

Different reasons might be responsible for missing PET signal in the TED-GC/MS measurements of the fermentation residue samples. First, the organic environmental matrix influenced the formation of PET marker for LC-UV measurement stronger than expected from previous measurements. However, such a correlation to the background value related to the organic content in those samples (see Table 1) could not be determined. Second, the PET extraction procedure did not discriminate different kinds of polyesters, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate or polybutylene adipate

terephthalate. The latter is a biodegradable polymer that might be present in larger quantities in fertilizer samples from urban waste and could, therefore, be responsible for the high terephthalic acid findings in LC-UV. In contrast to that, TED-GC/MS detected ethyl benzoate as a specific marker, which could only be formed by the decomposition of PET. However, such a reason was not plausible for the greywater sample. In fact, there could also be a third, and this could be the main reason for explaining these differences. Terrestrial samples own a high heterogeneity, and 20 mg of sample in TED-GC/MS measurement might be too low for a representative measurement. For the chemical extraction method, the used extracted samples masses were always higher and will, therefore, catch a higher number of representative particles.

Even if there were still uncertainties about background signals, contributions of possible false-positive signals from other polymers, or the representatives of the analyzed samples, it became clear that a relative classification of the signal intensities of both methods was possible.

## Conclusions

The goal of this study was to adapt and further simplify the chemical extraction of PET, proposed by Wang et al. [32]. It was optimized for higher soil sample masses and transferred to an LC-UV system. LC-UV is commonly available in routine labs, no poisonous chemicals were needed when larger sample volumes must be analyzed (regarding the representativeness of the sample), it was easy to automatize, a measurement took only 30 min and evaluation of the data did not need any high user knowledge.

Within this study, we showed the application of this new LC-UV analysis, including optimized sample preparation for the determination of PET in environmental samples. The recovery of spiked samples was between 95 and 107%, using different PET sorts and soil types. The sample size was up to 50 g and can be adjusted easily to even higher masses. This is of high interest for routine analysis of soils in future, because this would avoid additional sample preparation steps for analysis (e.g., density separation). A LOD and LOQ was determined of 0.031 mg and 0.121 mg absolute PET, respectively.

Using LC-UV, PET signals was found in all environmental samples: terrestrial samples, bio-waste residues, urban wastewater, and indoor dust. Mass contents varied strongly dependent on the sample between values below LOQ in agricultural soil and 57,000 mg kg<sup>-1</sup> in indoor dust. Values for sewage sludge, compost, and fermentation residue were up to three magnitudes higher than in agricultural soil. Therefore, fertilization with

the latter could be a possible source for microplastic in agroecosystems.

The proposed extraction can be used to quantify the mass input of PET into agroecosystems, thus providing a better understanding of the microplastic input by fertilization with sewage sludge and bio-waste. Advantageous of the method is the applicability for complex matrices. The method is a cost-effective and simple integral method and applicable for diverse environmental matrices.

The present method is a useful addition in the field of microplastic analysis and could be used for the analysis of PET in samples, but also where high findings expected. This could be PET particles in bottled water or samples with a high load of especially PET fibers, e.g., indoor dust samples or washing machine effluent. However, it should be noticed, that for environmental samples in general (e.g., like surface water, air samples) with more complex mixtures of different MP particles other method are more suitable.

Finally, this work demonstrates that also simple methods can be applied for specific questions of microplastic analytics. The use of such alternatives depends on the scientific issue of the analysis, i.e., the aim of the investigation. The present method, but also TED-GC/MS determine mass contents and are not comparable with methods for determining particle numbers, which can provide an even more in-depth description of microplastic (including particle shape and size). However, the described methods aim to be faster applicable (including sample preparation and detection) and less complicated in use. This is the only way to perform comprehensive measurements, e.g., for the screening of hot-spot entries.

However, in the end it will always be the individual goal of an investigation campaign, which investigation result should be achieved with which time horizon and analytical depth.

## Abbreviations

FTIR: Fourier-transform Infrared spectroscopy; FT-NIR: Fourier-transform near-infrared spectroscopy; LC-MS/MS: Liquid chromatography-tandem mass spectrometry; LC-UV: Liquid chromatography with UV-detection; LOD: Limit of detection; LOQ: Limit of quantification; PET: Polyethylene terephthalate; PTFE: Polytetrafluoroethylene; Py-GC-MS: Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry; rpm: Revolutions per minute; TED-GC/MS: Thermal extraction-desorption-gas chromatography-mass spectrometry.

## Acknowledgements

We are grateful to our colleagues Dominique Lörchner and Robert Köppen for their support with liquid chromatography measurements as well as Franz-Georg Simon for providing the sewage sludge samples. We kindly thank the group of Heidrun Steinmetz from the Technical University of Kaiserslautern, making samples of WWTP effluent and greywater available. Furthermore, we thank Claus Gerhard Bannick for the compost and fermentation residues samples, Katrin Scholz and David Kaiser (all from German Environment Agency, Germany) as well as Henner Hollert (Goethe University Frankfurt, Germany) for

meaningful discussions. A very special thanks goes finally to Maria Kittner and Yosri Wiesner.

#### Authors' contributions

AM, CG, and UB designed the experimental set-up. Sample extractions were carried out by AM. AM, CG, and CP were responsible for development of the LC method. AM performed LC measurements and data acquisition and processing. PE conducted TED-GC/MS measurements. AM and UB drafted the manuscript. All authors edited and reviewed the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

#### Funding

This study was part of the Projekt "Plastik in Böden", FKZ 37 17 72 2320, funded by the German Environment Agency, Germany.

#### Availability of data and materials

Material and data are described in the main manuscript. The datasets used and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

#### Ethics approval and consent to participate

Not applicable.

#### Consent for publication

Not applicable.

#### Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

#### Author details

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany. <sup>2</sup> RWTH Aachen University, Worringer Weg 1, 52062 Aachen, Germany.

Received: 26 February 2020 Accepted: 20 May 2020

Published online: 02 June 2020

#### References

- Technical Report ISO/PRF TR 21960. (2019-in progress) Plastics-Environmental aspects-State of knowledge and methodologies, *ISO-International Organization of Standardization*
- Porter A, Lyons BP, Galloway TS, Lewis C (2018) Role of marine snows in microplastic fate and bioavailability. *Environ Sci Technol* 52(12):7111–7119
- Wang F, Wong CS, Chen D, Lu X, Wang F, Zeng EY (2018) Interaction of toxic chemicals with microplastics: a critical review. *Water Res* 139:208–219
- Müller A, Becker R, Dorgerloh U, Simon F-G, Braun U (2018) The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics. *Environ Pollut* 240:639–646
- He DF, Luo YM, Lu SB, Liu MT, Song Y, Lei LL (2018) Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *Trac-Trend Anal Chem* 109:163–172
- Horton AA, Walton A, Spurgeon DJ, Lahive E, Svendsen C (2017) Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci Total Environ* 586:127–141
- Weithmann N, Möller JN, Löder MGJ, Piehl S, Laforsch C, Freitag R (2018) Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment. *Sci Adv* 4(4):8060
- Carr SA, Liu J, Tesoro AG (2016) Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res* 91:174–182
- Watteau F, Dignac M-F, Bouchard A, Revallier A, Houot S (2018) Microplastic detection in soil amended with municipal solid waste composts as revealed by transmission electronic microscopy and pyrolysis/GC/MS. *Front Sustain Food Syst* 2:81
- Nizzetto L, Futter M, Langaa S (2016) Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? *Environ Sci Technol* 50(20):10777–10779
- Liu M, Lu S, Song Y, Lei L, Hu J, Lv W, Zhou W, Cao C, Shi H, Yang X (2018) Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. *Environ Pollut* 242:855–862
- Zhang G, Liu Y (2018) The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. *Sci Total Environ* 642:12–20
- Corradini F, Meza P, Eguiluz R, Casado F, Huerta-Lwanga E, Geissen V (2019) Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Sci Total Environ* 671:411–420
- Mahon AM, O'Connell B, Healy MG, O'Connor I, Officer R, Nash R, Morrison L (2017) Microplastics in sewage sludge: effects of treatment. *Environ Sci Technol* 51(2):810–818
- Corradini F, Bartholomeus H, Huerta Lwanga E, Gertsen H, Geissen V (2019) Predicting soil microplastic concentration using vis-NIR spectroscopy. *Sci Total Environ* 650:922–932
- Zhang J, Wang L, Halden RU, Kannan K (2019) Polyethylene terephthalate and polycarbonate microplastics in sewage sludge collected from the United States. *Environ Sci Technol Lett* 6(11):650–655
- Dierkes G, Lauschke T, Becher S, Schumacher H, Földi C, Ternes T (2019) Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. *Anal Bioanal Chem* 411(26):6959–6968
- Geyer R, Jambeck JR, Law KL (2017) Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* 3(7):e1700782
- Zubris KAV, Richards BK (2005) Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environ Pollut* 138(2):201–211
- Song Y, Cao C, Qiu R, Hu J, Liu M, Lu S, Shi H, Raley-Susman KM, He D (2019) Uptake and adverse effects of polyethylene terephthalate microplastics fibers on terrestrial snails (*Achatina fulica*) after soil exposure. *Environ Pollut* 250:447–455
- Boots B, Russell CW, Green DS (2019) Effects of microplastics in soil ecosystems: above and below ground. *Environ Sci Technol* 53(19):11496–11506
- Scheurer M, Bigalke M (2018) Microplastics in swiss floodplain soils. *Environ Sci Technol* 52(6):3591–3598
- Hurley R, Woodward J, Rothwell JJ (2018) Microplastic contamination of river beds significantly reduced by catchment-wide flooding. *Nat Geosci* 11(4):251–257
- Piehl S, Leibner A, Loder MGJ, Dris R, Bogner C, Laforsch C (2018) Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland. *Sci Rep* 8(1):17950
- Paul A, Wander L, Becker R, Goedecke C, Braun U (2019) High-throughput NIR spectroscopic (NIRS) detection of microplastics in soil. *Environ Sci Pollut Res Int* 26(8):7364–7374
- Fischer M, Scholz-Böttcher BM (2017) Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Environ Sci Technol* 51(9):5052–5060
- Fries E, Dekiff JH, Willmeyer J, Nuelle MT, Ebert M, Remy D (2013) Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ Sci Process Impacts* 15(10):1949–1956
- Dümichen E, Eisentraut P, Bannick CG, Barthel AK, Senz R, Braun U (2017) Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere* 174:572–584
- Eisentraut P, Dümichen E, Ruhl AS, Jekel M, Albrecht M, Gehde M, Braun U (2018) Two birds with one stone—fast and simultaneous analysis of microplastics: microparticles derived from thermoplastics and tire wear. *Environ Sci Technol Lett* 5(10):608–613
- Fuller S, Gautam A (2016) A procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction. *Environ Sci Technol* 50(11):5774–5780
- Elert AM, Becker R, Duemichen E, Eisentraut P, Falkenhagen J, Sturm H, Braun U (2017) Comparison of different methods for MP detection: what can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environ Pollut* 231(Pt 2):1256–1264
- Wang L, Zhang JJ, Hou SG, Sun HW (2017) A simple method for quantifying polycarbonate and polyethylene terephthalate microplastics in environmental samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ Sci Technol Lett* 4(12):530–534
- Dittmann D, Braun U, Jekel M, Ruhl AS (2018) Quantification and characterisation of activated carbon in activated sludge by thermogravimetric and evolved gas analyses. *J Environ Chem Eng* 6(2):2222–2231

34. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry>. Accessed 20 Apr 2020
35. Merck (2011), Terephthalsäure zur Synthese. *Sicherheitsdatenblatt* (Version 2.3)
36. Liu C, Li J, Zhang Y, Wang L, Deng J, Gao Y, Yu L, Zhang J, Sun H (2019) Widespread distribution of PET and PC microplastics in dust in urban China and their estimated human exposure. *Environ Int* 128:116–124
37. Vianello A, Jensen RL, Liu L, Vollertsen J (2019) Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin. *Sci Rep* 9(1):8670

### Publisher's Note

Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

**Submit your manuscript to a SpringerOpen<sup>®</sup> journal and benefit from:**

- ▶ Convenient online submission
- ▶ Rigorous peer review
- ▶ Open access: articles freely available online
- ▶ High visibility within the field
- ▶ Retaining the copyright to your article

---

Submit your next manuscript at ▶ [springeropen.com](https://www.springeropen.com)

---

### 6.3 Publikation III

Müller, A., R. Becker, U. Dorgerloh, F-G. Simon and U. Braun, 2018. "The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics." *Environmental Pollution* 240: 639-646; DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.127

#### **Erklärung zu den Autorenanteilen an der Publikation:**

The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics

Status	<i>published</i>
Name der Zeitschrift:	Environmental Pollution
Beteiligte AutorInnen:	Müller, Axel (Promovierender) Becker, Roland (BR) Dorgerloh, Ute (DU) Simon, Franz-Georg (SFG) Braun, Ulrike (BU)

#### **Was hat der Promovierende bzw. was haben die Koautoren beigetragen?**

##### **(1) zu Entwicklung und Planung**

Promovierender: 40 %  
Co-Autor RB: 20 %  
Co-Autor SFG: 15 %  
Co-Autorin BU: 20 %  
Co-Autorin DU: 5 %

##### **(2) zur Durchführung der einzelnen Untersuchungen und Experimente**

Promovierender: 80 % (maßgebliche Durchführung)  
Co-Autorin DU: 20 % (Hilfestellung Headspace-GC-FID)

##### **(3) zur Erstellung der Datensammlung und Abbildungen**

Promovierender: 80 % (maßgebliche Durchführung)  
Co-Autor RB: 10 % (Hilfestellung Korrelation Sorption und Sorbateigenschaften)  
Co-Autor SFG: 10 % (Modellierung Sorptionskinetik)

##### **(4) zur Analyse und Interpretation der Daten**

Promovierender: 35 % (Maßgebliche Durchführung)  
Co-Autor RB: 25 % (Hilfestellung Interpretation Sorptionsverhalten)  
Co-Autor SFG: 10 % (Hilfestellung Interpretation Sorptionsverhalten)  
Co-Autorin BU: 30 % (Interpretation Materialcharakterisierung)

##### **(5) zum Verfassen des Manuskripts**

Promovierender: 50 %  
Co-Autor RB: 20 %  
Co-Autor SFG: 15 %  
Co-Autorin BU: 15 %



# The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics<sup>☆</sup>

Axel Müller, Roland Becker, Ute Dorgerloh, Franz-Georg Simon, Ulrike Braun<sup>\*</sup>

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 December 2017

Received in revised form

25 April 2018

Accepted 26 April 2018

### Keywords:

BTEX

Polypropylene

Polystyrene

Polymer characterization

Sorption

## ABSTRACT

Microplastics are increasingly entering marine, limnic and terrestrial ecosystems worldwide, where they sorb hydrophobic organic contaminants. Here, the sorption behavior of the fuel-related water contaminants benzene, toluene, ethyl benzene and xylene (BTEX) and four tertiary butyl ethers to virgin and via UV radiation aged polypropylene (PP) and polystyrene (PS) pellets was investigated. Changes in material properties due to aging were recorded using appropriate polymer characterization methods, such as differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and microscopy.

Pellets were exposed to water containing BTEX and the ethers at  $130\text{--}190\ \mu\text{g L}^{-1}$  for up to two weeks. Aqueous sorbate concentrations were determined by headspace gas chromatography. Sorption to the polymers was correlated with the sorbate's  $K_{ow}$  and was significant for BTEX and marginal for the ethers. Due to substantially lower glass transition temperatures, PP showed higher sorption than PS. Aging had no effect on the sorption behavior of PP. PS sorbed less BTEX after aging due to an oxidized surface layer.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Microplastic particles (MP) or microplastics (MPs), defined as polymer particles  $< 5\ \text{mm}$  in size, are found in marine and freshwater ecosystems worldwide (Andrady, 2011; Erkes-Medrano et al., 2015). MPs can be ingested by several biotas such as various fish, mussels and invertebrates (Lusher et al., 2013; Murray and Cowie, 2011; Van Cauwenberghe et al., 2015). Furthermore, MPs are known to accumulate hydrophobic organic contaminants. The uptake of ubiquitously occurring, persistent, organic pollutants (POPs) has been observed, such as chlorinated biphenyls, organochlorine pesticides or polycyclic aromatic hydrocarbons (Antunes et al., 2013; Endo et al., 2005; Mato et al., 2001; Rochman et al., 2013c; Teuten et al., 2009). POP desorption after ingestion may pose a threat to wildlife (Rochman et al., 2013b). A correlation between plastic particle ingestion and the uptake of chemicals by seabirds and lugworms has been reported (Besseling et al., 2013; Tanaka et al., 2013). Additionally, desorption of POPs under gut conditions is likely to be higher than under seawater conditions

(Bakir et al., 2014).

In general, the sorption of POPs by MPs is determined by the properties of the basis polymer, which have often been neglected in previous studies (Andrady, 2017), and by the properties of the contaminant. Sorption to MP is positively correlated with contaminant hydrophobicity (Hüffer and Hofmann, 2016; Lee et al., 2014) as described by the octanol/water partitioning coefficient  $K_{ow}$ . Previous studies on sorption by polymers relevant as MPs sources focused on nonpolar organic compounds, with  $\log K_{ow}$  ranging from 2.08 to 7.88 (O'Connor et al., 2016), and POP concentrations in marine MPs that were up to  $10^6$  times higher than in the surrounding seawater (Mato et al., 2001). Nevertheless, the importance of MPs as a vector for POP bioaccumulation was recently questioned and found to be negligible compared to food intake (Bakir et al., 2016; Koelmans et al., 2016). Furthermore, their role as transport vector for POPs in aquatic ecosystems was found to be unimportant compared to natural sediments (Wang and Wang, 2018). In general, the mass of MPs in the environment is too low to outcompete the distribution of POPs by water and natural organic matter (Lohmann, 2017).

Previous sorption studies used either virgin polymer material (Guo et al., 2012; Hüffer and Hofmann, 2016; Rochman et al., 2013a) or investigated samples of unknown age from the marine environment (Antunes et al., 2013; Endo et al., 2005; Karapanagioti and

<sup>☆</sup> This paper has been recommended for acceptance by Eddy Y. Zeng.

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: [ulrike.braun@bam.de](mailto:ulrike.braun@bam.de) (U. Braun).



Klontza, 2008). Consequently, a knowledge gap exists with regard to freshwater ecosystems (Horton et al., 2017) and the impact of polymer aging status on sorption behavior (Hartmann et al., 2017). In the present paper, the meaning of sorption behavior includes the sorption capacity (amount of uptake) and as well as the sorption velocity (time depended uptake).

MPs are subject to chemical, physical, mechanical or even biological processes in the environment. The exposure to solar radiation is the most significant mechanism in environment, resulting in fast aging of polymers. Solar UV radiation initiates autocatalytic oxidation, especially at the exposed surface of the particles (Andrady, 2017). Dependent on the polymer type, this oxidation process results in the formation of functional groups, such as ketones, esters, carboxylates or hydroxyl groups. This yields more hydrophilic properties and might reduce the sorption of hydrophobic organic compounds (Mato et al., 2001). Furthermore, under oxidative conditions, polyolefines undergo chain scissions that lead to reduced molecular weight (Celina, 2013). This process can change the relative content of the crystalline phase (as long as the polymer is semi-crystalline), and liberates more flexible chain segments (Fayolle et al., 2008). This in turn might change the sorption at the polymer particle, because predominantly the amorphous fraction of a semi-crystalline polymer is able to dissolve POPs (Andrady, 2017). These effects of aging on sorption behavior have received minor attention in previous studies (Jahnke et al., 2017; O'Connor et al., 2016).

The present study aimed at a better understanding of the sorption behavior of different pollutants to two different polymer types, polypropylene (PP) and polystyrene (PS) as virgin and aged pellets. Pellets are typical primary MP found in the environment. Furthermore, the use of pellets ensures a high reproducibility of the experiment due to their uniform shape. Special attention is given to the characterization of relevant polymer properties. Surface oxidation was recorded with Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). While XPS was used to determine elemental concentrations of oxygen, carbon and nitrogen on the pellet surface, the chemical bond structure, namely the formation of carbonyl groups, was measured via FTIR, which is commonly used as an indicator for the grade of aging. Changes in phase morphology were determined by differential scanning calorimetry (DSC). Molar weight distribution was characterized by gel permeation chromatography (GPC), to draw conclusions about aging-related chain degradation.

As sorbates we chose typical freshwater pollutants: the fuel-based aromatics benzene, toluene, ethyl benzene and xylene (BTEX), and four fuel ethers. BTEX is a group of priority water pollutants, that occur together at contaminated sites. Similar concentration levels ( $\sim 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), as used in this study, can be found in contaminated rivers (Lin et al., 2017). As BTEX are often investigated as a group in environmental analysis, they are used as group in this study as well.

The sorption behavior of benzene and toluene to virgin PE and PS has already been investigated (Hüffer and Hofmann, 2016), but studies on xylene, ethyl benzene and the tertiary butyl ethers are lacking. These sorbates are critical in the environment due to their mass production, high water solubility and low biodegradability (Schwarzenbach et al., 2017), and their high presence in surface waters and groundwater used to supply drinking water (Rosell et al., 2006; Williams and Pierce, 2009). Furthermore, their relatively small molecular size, compared to other well-established pollutants like polycyclic aromatic hydrocarbons, predestinates these molecules to diffuse even better through polymers. It should be emphasized that the present study is a lab experiment with tap water and specific pollutants in high concentrations and virgin and artificially aged pellets. The main objective was the connection

between ageing related polymer properties, and the observed sorption to gain a better understanding of the underlying sorption mechanisms, which are contradictorily discussed in the literature.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and chemicals

The PS pellets were of cylindrical shape, 3.5 mm in length and 2.2 mm wide, and weighed an average of 18.3 mg. PP pellets were of spherical shape and 3–5 mm in size with an average weight of 22.3 mg. Both polymers were provided by partners of *PlasticEurope Deutschland* and Partners and contained no UV stabilizers. The chosen materials own low loadings of additives, as it is expected for materials in packings, which represent a relevant class of plastic products or fragments, found in the environment.

Methyl *tert*-butyl ether (MTBE), *tert*-amyl ethyl ether (TAME), benzene, toluene, ethyl benzene, *o*-xylene and *p*-xylene, were >99% pure and were purchased from Merck-Schuchardt (Hohenbrunn, Germany). Ethyl *tert*-butyl ether (ETBE, >99%) was from Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Germany) and *tert*-amyl ethyl ether (TAEE >98%) was from abcr GmbH (Karlsruhe, Germany).

### 2.2. Aging and characterization of polymers

Pellets were weathered in a Global UV 200 aging test chamber (Weiss Umwelttechnik GmbH, Reiskirchen, Germany) by exposure to UV radiation in a mono granular layer at 60 °C for four weeks. UVA-340 nm fluorescent lamps were installed with orthogonal deflection mirrors, and the UV irradiance applied to the pellets was  $26 \text{ W m}^{-2}$ . The irradiation corresponds to a natural solar radiation of 16 weeks, the increased temperature accelerated the degradation effects. PP and PS pellets were analyzed before and after batch experiments in virgin and weathered conditions, respectively.

A VHX-1000 digital microscope (Keyence Deutschland GmbH, Berlin, Germany) was used to visualize pellet surfaces. Surface photooxidation was measured with a Perkin Elmer 2000 FT-IR system equipped with a diamond crystal, using attenuated total reflection (ATR). The measurement range was  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $1 \text{ cm}^{-1}$  and a penetration depth of about  $1 \mu\text{m}$  depending on the spectral range. Ten individual pellets were analyzed, resulting in an average spectrum. Carbonyl absorbance was measured as band area between  $1700$  and  $1740 \text{ cm}^{-1}$ .

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on a Sage 100 XPS apparatus (Specs GmbH, Berlin, Germany) with non-monochromatic  $\text{AlK}_{\alpha}$  radiation under a pressure lower than  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar as the X-ray source, and was used for elemental analysis of carbon, oxygen and nitrogen in the uppermost surface layer of the pellets. Spectra were recorded with 16 mA, 12.5 kV and were normalized to 285.0 eV (C-C). The scanned area was  $1 \times 3 \text{ mm}$ . An average spectrum of nine pellets was recorded. The typical measurement depth is in the range of tens of nanometers and allows the identification of all interesting elements except hydrogen (Wei, 2004).

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a Perkin Elmer STA 6000 apparatus equipped with a simultaneous thermal analyzer (Rodgau-Jügesheim, Germany). Heating cycles were applied to samples of about 10 mg under nitrogen protection gas, at a heating rate of  $10 \text{ °C min}^{-1}$  up to a maximum temperature of 190 °C. The expected phase transition signal of PP between  $-20 \text{ °C}$  and  $20 \text{ °C}$  is not covered in this temperature program, because it is usually too small for detection in DSC.

Gel permeation chromatography (GPC) was performed on a SECurity GPC system, equipped with three columns (PL gel,  $30 \times 0.8 \text{ cm}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $10^5$ ; PSS SDV gel,  $30 \times 0.8 \text{ cm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ , 1000 Å; PL

gel  $30 \times 0.8$  cm,  $3 \mu\text{m}$ ,  $100 \text{ \AA}$ ) and refractive index detection to determine molar mass and molar mass distribution for PS. Tetrahydrofuran was used as an eluent with a flow rate of  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . The sample concentration was  $5 \text{ mg mL}^{-1}$ . The molar mass distribution ( $M_n$ ,  $M_w$ ) was calculated with WinGPC Software (PSS GmbH, Mainz, Germany). GPC was performed only for PS; because of the high crystallinity and chemical resistance of PP, high-temperature GPC and solvents other than tetrahydrofuran would be required.

### 2.3. Sorption experiments

The sorption behavior was examined by exposing polymer pellets for two weeks to tap water fortified with the sorbates, and subsequently determining the sorbate concentrations in the water. Tap water has higher ion loads than deionized water but ensures that no biofilm is built on the polymer surface by bacteria from the water (A chemical analysis of the used tap water is found in the supplementary material; Table S2). A methanolic stock solution, containing MTBE, ETBE, TAME, TAEE, benzene, toluene, ethyl benzene, *o*-xylene and *p*-xylene in concentrations from  $56.4$  to  $70.4 \text{ mg L}^{-1}$ , was used to fortify the water phase.

Prior to the batch experiment, all pellets were rinsed shortly with methanol to remove possible adherent dust, wax or fat and were afterwards rinsed with tap water. Both polymers were submitted to the sorption experiments in tap water in separate batches with  $1 \text{ g}$  virgin pellets,  $5 \text{ g}$  virgin pellets,  $5 \text{ g}$  weathered pellets, and a pellet-free control, respectively. Individual samples of each batch were exposed in glass vials for 1, 3, 7, 16, 30, 71 (73 for PS), 192 (212 for PS) and 336 h. The initial sorbate concentrations were between  $138 \mu\text{g L}^{-1}$  (MTBE) and  $193 \mu\text{g L}^{-1}$  (benzene) and nearly constant in all runs. Runs for the exposure times of 16 h (PS) and 336 h (PS and PP) were performed in triplicate.

For each exposure, pellets were placed in 40 or 65 mL glass vials, which were then filled with tap water and sealed with screw caps and butyl/PTFE lined septa. To prevent sorbate losses, no remaining headspace was allowed in the vial. Then the samples were spiked with multi-substance working solutions by injecting using Hamilton syringes through the septum. To reduce co-solvent effects, the methanol concentration was kept below 0.5% in the aqueous solution. The samples were tumbled in a RA20 overhead shaker (Gerhardt GmbH, Königswinter, Germany) at 10 rpm at  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ .

For analysis,  $3 \times 5 \text{ mL}$  of the solution was transferred into 10 mL headspace vials, which were immediately closed using aluminum crimp caps lined with butyl/PTFE septa. The values are based on triplicate measurements. The concentration in the polymer phase [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ] was calculated as the difference between the starting concentration in the solution [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] and the concentration measured in the solution after addition of polymer pellets and agitation for 336 h. Concentrations in the polymer phase and distribution coefficients between the water phase and the polymer phase were corrected for sorbates losses obtained from the control batches without pellets.

### 2.4. Gas chromatography - flame ionization detection

A HP6890 gas chromatograph (Agilent Technologies, Palo Alto, U.S.A.) equipped with a PAL-COMBI-xt autosampler (Chromtech, Idstein, Germany), a flame ionization detector (FID) and a VF-624ms column,  $60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm i.d.} \times 1.8 \mu\text{m}$  (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) was used for quantification. Hydrogen was used as the carrier gas ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ). Headspace vials were pre-conditioned in a heated agitator for 15 min at  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  to ensure analyte equilibration between the sample and the gas phase. The injection volume was  $1 \text{ mL}$  (split/split less, 5:1) and the injector temperature was  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . The oven program started at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (held

for 15 min) was raised to  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), and then to  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $35 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) and held for 2 min. The detector temperature was  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . ChemStation Software (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) was used for data acquisition and processing. External calibrations (10 points, ranging from  $0.5$  to  $350 \mu\text{g L}^{-1}$ ) were prepared using the stock solution and tap water. The coefficients of determination ( $R^2$ ) were  $>0.98$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Polymer characterization

Table 1 lists the recorded material properties before and after aging, before and after the batch experiment. Microscope images are attached in the supplementary material (Fig. S1 and Fig. S2).

PP is generally a semi-crystalline polymer, consisting only of hydrocarbon aliphatic chains substituted with methyl groups. Its glass transition temperature ( $T_g$ ) is around  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , whereas the crystalline phases melt above  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Consequently, the polymer is in a flexible state at room temperature (Cowie and Arrighi, 2007).

After aging, the surface shows cracks and embrittlement that was also found for beached PP pellets (Fotopoulou and Karapanagioti, 2012). A color change was not observed. The melting behavior was not influenced, but crystallinity was increased to about 50%, indicating a degradation of the amorphous phase, which is known to be the oxidation-sensitive structure in the polymer. This increase could also be influenced by a post-crystallization process, caused by oxidative chain scission and subsequent rearrangement to an ordered structure (Fayolle et al., 2008). This is consistent with the observation that marine plastic debris show a higher crystallinity compared to raw packaging material (ter Halle et al., 2017). Chemical surface analysis revealed the oxidation of particles through clearly increased carbonyl bands from 0.22 to 1.65 (ATR-FTIR) and an 3.6% increase in oxygen content (XPS). The observed oxidation process for PP, resulting in the formation of carbonyl groups and scission of the polymer backbone, is described in detail in the literature (Zweifel et al., 2009). PS generally consists of an aliphatic hydrocarbon backbone substituted with aromatic rings. It is a completely amorphous polymer with a  $T_g$  of around  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . At room temperature the polymer is stiff and hard (Cowie and Arrighi, 2007).

The PS employed was transparent and smooth. In its virgin state a  $T_g$  of  $103.5 \text{ }^\circ\text{C}$  was determined and a number average molecular weight of around  $100 \text{ kg mol}^{-1}$  and a weight average molecular weight of  $220 \text{ kg mol}^{-1}$ . Similar to PP, minor signals of oxygen were detected on the surface of particles by means of ATR-FTIR and XPS.

After aging the surface was still smooth, but the particles had turned yellow. Similar to the PP aging, an increase in carbonyl bands (1.24) and oxygen content (16.6%) was observed for PS particles. The reduction of  $T_g$  from  $103.5 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $102.2 \text{ }^\circ\text{C}$  as well as the decrease in the number molecular weight from  $99.2 \text{ kg mol}^{-1}$  to  $68.1 \text{ kg mol}^{-1}$  clearly illustrates a significant chain scission process (Yousif and Haddad, 2013). The observed PS aging corresponds to the mechanism described in the literature (Zweifel et al., 2009).

Up to this point of polymer characterization, the particles behaved as expected after aging. However, detailed XPS and FTIR analysis of particles offered some surprising results, especially after the sorption experiments. First, we observed that the oxygen content (XPS) of PP had decreased about 4% after the sorption experiments. This indicated a loss of the oxidized surface layer material during overhead tumbling during the sorption experiments. The UV-induced oxidation of the pellets caused an embrittlement of the pellets surface, which in turn led to abrasion of the latter during the overhead tumbling. The solubility of the oxidized surface layer of PP in water is known (Bajer and Braun, 2014). For environmental



**Table 1** Properties of the investigated polymer pellets. Standard deviation of ATR-FTIR refers to measurements of 10 pellets. Standard deviation of XPS refers to scans of 9 pellets. Standard deviation of GPC refers to triplicate measurements. DSC measurements were duplicates.

Visual features	Digital microscope		XPS				DSC			GPC	
	ATR-FTIR		Surface oxidation				Bulk morphology				
	Crack formation	Color	Carbonyl groups [area unit]	Oxygen conc. [%]	Carbon conc. [%]	Nitrogen conc. [%]	Crystallinity [%]	Melting point [°C]	Glass transition temperature [°C]	M <sub>n</sub> [kg mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>w</sub> [kg mol <sup>-1</sup> ]
PP	no	white, opaque	0.222 ± 0.065	10.0 ± 0.8	90.0 ± 0.8	–	39.1	145.2	–	–	–
PP	pre sorption										
PP	after sorption										
Aged PP	yes	white, opaque	0.142 ± 0.061	6.1 ± 0.25	92.5 ± 0.4	1.40 ± 0.29	–	–	–	–	–
PP	pre sorption										
PP	after sorption										
Aged PP	yes	white, opaque	1.65 ± 0.73	13.6 ± 1.8	86.4 ± 1.9	–	49.8	145.6	–	–	–
PP	pre sorption										
PP	after sorption										
PS	no	white, clear	0.979 ± 0.294	9.6 ± 0.83	91.0 ± 0.9	–	–	–	103.5	99.2	224
PS	pre sorption										
PS	after sorption										
Aged PS	no	white, clear	0.329 ± 0.137	10.2 ± 3.5	87.8 ± 5.2	2.00 ± 1.81	–	–	–	95.6	225
PS	pre sorption										
PS	after sorption										
Aged PS	no	yellow, clear	0.224 ± 0.044	11.7 ± 2.6	84.9 ± 2.4	3.40 ± 0.53	–	–	–	68.1 ± 6.1	225 ± 2.3
PS	pre sorption										
PS	after sorption										
Aged PS	no	yellow, clear	1.24 ± 0.65	16.6 ± 2.8	81.3 ± 3.1	2.13 ± 0.79	–	–	102.2	62.9 ± 2.9	220 ± 9.8
PS	pre sorption										
PS	after sorption										
Aged PS	no	yellow, clear	0.847 ± 0.204	13.2 ± 0.7	83.0 ± 0.5	3.87 ± 0.78	–	–	–	–	–

debris was assumed that the uppermost layer was eroded after embrittlement as well (ter Halle et al., 2017).

In the case of PS, this oxygen signal reduction was observable only for the aged pellets; the values for the virgin particles even increased slightly. Even for the virgin pellets, FTIR measurements revealed fewer carbonyl bands after sorption experiments. But still, the aged pellets of both polymers exhibited more carbonyl bands than virgin ones after sorption experiments, implying that the oxidized layer was not removed entirely. Furthermore, we observed a variation in nitrogen signals. Considering the penetration depth of a few nanometers of XPS, the detected nitrogen is only detected in the uppermost layers of the polymer. The PS could contain some processing additives containing nitrogen, like ethoxylated amines, which is an antistatic additive (Zweifel et al., 2009). The miss of any unexpected signals in ATR-FTIR supports the hypothesis, that no significant contents of such additives are present in the sample and that they do not affect the sorption experiment significantly. After sorption experiments, these signals increased by about 1.5%, indicating the sorption of nitrates from the solutions using tap water. A similar increase in the nitrogen signal was observed for the virgin PP particles, but not for the aged ones. This supports the hypothesis that the upper surface layer of PP, oxidized during irradiation, was partly washed off during overhead tumbling.

### 3.2. Sorption behavior

After the addition of polymer pellets to a water solution containing BTEX and fuel ethers, ethers were sorbed only by PP. BTEX were sorbed by both polymers, as shown exemplarily for ethyl benzene and toluene in Fig. 1. A table with sorbate losses in the control batch is attached in the supplementary material (Table S1). Sorbate losses were accounted for calculating partitioning coefficients between polymer pellets and water. Considering that the added polymer pellets are the most likely sorbent for the sorbates, losses are expected to be lower in the batches with pellets than in the control batch. All BTEX substances exhibited similar sorption behaviors and showed an exponential decline in concentrations, indicating sorption following first-order kinetics with reversible reactions, as described by equation (1) (Chang and Thoman, 2014):

$$[A]_t = [A]_{eq} + ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad (1)$$

with  $[A]_0$  and  $[A]_t$  the concentrations of the BTEX and fuel ethers at the beginning of the experiment and at time  $t$ ,  $[A]_{eq}$  the equilibrium concentrations, and  $k_1$  and  $k_{-1}$  the rate constants for forward and reverse reaction, respectively.

At the equilibrium the forward and reverse reaction rates are equal. The experimental data were fitted with the GRG Nonlinear Solving method from Microsoft Excel. Starting values for  $k_1$  were derived from the initial slope from plotting  $\ln[A]$  versus  $t$  (i.e. simple first-order kinetics) and for  $[A]_{eq}$  from the measured concentrations at 336 h. The half-lives, i.e. the time to reach concentration  $[A]_{0.5 eq} = 0.5 ([A]_0 + [A]_{eq})$  were calculated by logarithmizing equation (1) and solving for  $t_{0.5 eq}$ , see equation (2).

$$t_{0.5 eq} = \ln \frac{0.5([A]_0 + [A]_{eq}) - [A]_{eq}}{([A]_0 - [A]_{eq})} \left( -\frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \right) \quad (2)$$

The fitted curves exhibit excellent consistency and are displayed together with the experimental data in Fig. 1. Half-lives and regression coefficients are listed in Table 2. Half-lives were lower for aged PP compared to virgin PP and higher for aged PS compared to virgin PS.

At a significance level of 95%, a two-tailed  $t$ -test revealed higher

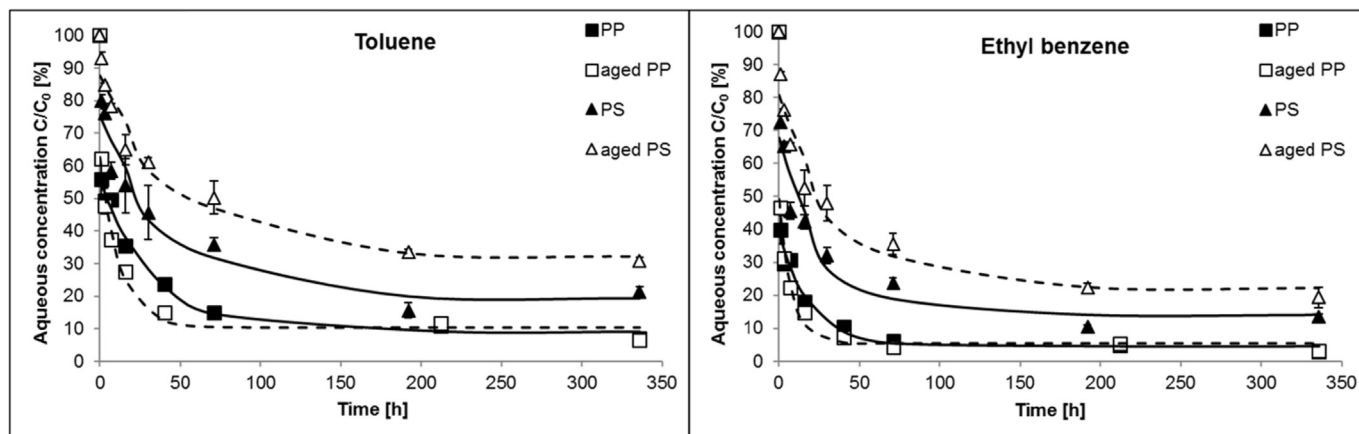


Fig. 1. Declines in ethyl benzene and toluene concentrations over time after addition of polymer pellets. Curves display fits according to eq. (1).

Table 2

Calculated half-lives [ $t_{0.5\text{ eq}}$ ] of BTEX in the water phase after addition of polymer pellets.  $R^2$  refers to correlation between fitted curve and experimental data.

PP		Aged		Sorbates	PS		Aged	
Virgin					Virgin			
$t_{0.5\text{ eq}}$ [h]	$R^2$	$t_{0.5\text{ eq}}$ [h]	$R^2$		$t_{0.5\text{ eq}}$ [h]	$R^2$	$t_{0.5\text{ eq}}$ [h]	$R^2$
32.6	0.991	13.6	0.974	benzene	53.5	0.960	58.0	0.983
22.9	0.994	8.66	0.989	toluene	32.7	0.973	37.5	0.981
13.6	0.986	5.32	0.985	<i>m</i> -xylene	24.4	0.969	30.6	0.981
15.3	0.989	6.35	0.987	<i>o</i> -xylene	44.7	0.969	50.3	0.969
13.5	0.986	5.40	0.986	ethyl benzene	20.4	0.968	27.3	0.975

concentrations of all BTEX in the aqueous phase after 336 h in the presence of aged PS than when virgin PS was added. No significant difference was observed in the case of virgin and aged PP.

Fig. 2 shows the correlation between the hydrophobicity of the sorbates in terms of  $K_{OW}$  and the determined partition coefficients  $K_D$  of the sorbates between polymer pellets and water. The sorbates are categorized in ethers and aromatic BTEX. Log  $K_D$  values of the

BTEX group ranged from 1.01 to 1.60 and 0.680 to 1.40 for virgin and aged PS, respectively. Log  $K_D$  values of the BTEX group ranged from 1.43 to 2.34 and 1.56 to 2.29 for virgin and aged PP, respectively. Ethers were only sorbed by PP with log  $K_D$  values ranging from 0.007 to 0.820 and 0.612 to 1.20 for virgin and aged pellets, respectively. The  $K_{OW}$  of BTEX and the ethers are found in literature or were modelled with EPISuite (EPA, 2016; Hansch et al., 1995;

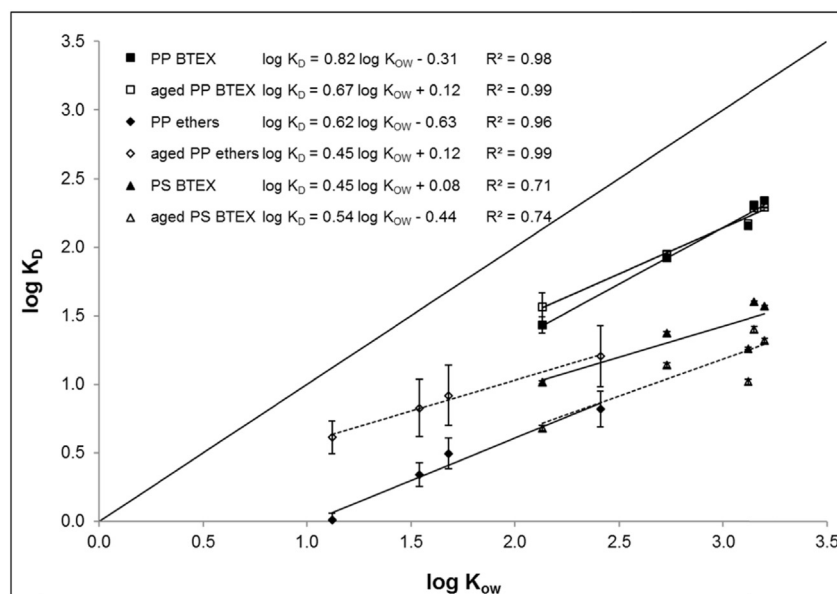


Fig. 2. Polymer-water partition coefficient  $K_D$  versus octanol-water partition coefficient for PS and PP, virgin and aged, for BTEX and fuel ethers with literature  $K_{OW}$  values (see text). Error bars are based on the standard deviation of the triplicate for 336 h exposure (Bisecting line indicates a 1:1 correlation).

Hwang et al., 2010). A table with calculated  $K_D$  values is provided in the supplementary material (Table S1). For all substances examined PP had a higher sorption capacity (this means higher content of sorbed species) than PS as expressed with  $\log K_D$  values.

The regression slopes were steeper for BTEX than for the fuel ethers for both virgin and aged PP (Fig. 2). A comparison of the regressions of BTEX and ethers showed that the sorption capacity of PP is clearly related to the hydrophobicity of the substances within a substance group. But differences in sorption behaviors between the two substance classes are indicated. TAEE has a similar  $K_{OW}$  to benzene, but less of it was sorbed by the PP pellets, due to its spherical molecule structure. Hence, sorbate hydrophobicity seems insufficient to predict uptake by microplastics.

No ethers were sorbed by PS, which suggests that the sorption mechanism of PS is different compared to PP, and it seems that the structure of the sorbates is even more crucial. Size and shape effects are much more pronounced in stiff than in rubbery polymers, and it was found that at equal molecular volume planar molecules are more easily absorbed than spherical molecules (George and Thomas, 2001).

The coefficients of determination of the regressions were lower for PS than for PP, which was also observed in previous studies (Hüffer and Hofmann, 2016; Lee et al., 2014). This indicates that for PS, additional factors besides hydrophobicity need to be considered to predict the accumulation of contaminants from water. While aliphatic polymers as PE and PP develop only van-der Waals bonds with aromatic sorbates, PS is able to form  $\pi$ - $\pi$  interactions between the styrene ring of the polymer and the sorbate (Hüffer and Hofmann, 2016; Velzeboer et al., 2014).

The partitioning of BTEX and MTBE between water and a cover geotextile layer made of PP was found in literature (Nefso and Burns, 2007; Rowe et al., 2005). The reported  $K_D$  values were nearly identical with the  $K_D$  determined in the present study. For all BTEX substances the deviations were less than 35% and 52% for virgin and aged PP, respectively. Based on the diffusion coefficients determined by Rowe (between  $3.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for benzene and  $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for xylene), two weeks exposure in the batch experiment is equivalent to a diffusion depth of at least 25 mm. As the pellets had a maximum diameter of 5 mm, we assume that diffusion was completed for both, virgin and aged PP pellets. For MTBE and benzene our  $K_D$  were nearly the same as for PP geomembranes with values of 1.2–2.1 and 31–36, respectively. Collectively, this indicates that equilibrium between the PP pellets and the water phase was reached within the experiment.

In field experiments with PS, the equilibrium distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons between this polymer and seawater was almost reached within a month, faster than for PE and PP (Rochman et al., 2013c). Thus, and due to the smaller molecular sizes of the sorbates in the present study, it is likely that equilibrium between PS and the water phase was also reached.

### 3.3. Influence of polymer properties on sorption behavior

PP showed higher capacities than PS to accumulate BTEX and fuel ethers (Fig. 2). This is consistent with a comparison of several laboratory and field studies, which resulted in the following partitioning order of chemicals with  $\log K_{OW}$  ranging from 2 to 8: HDPE ~ LDPE  $\geq$  PP > PVC ~ PS (O'Connor et al., 2016).

In this chapter various common approaches to explain sorption behavior based on fundamental polymer properties are introduced. It is a general description and therefore it is not differentiated between aged and virgin particles.

In general, polymers have no totally rigid surface, because a polymer consist always of amorphous phases, which do not form a defined and closed surface. A polymer contains always a free

volume. The chains are flexible and relaxation processes take place depended on the environment. The sorption process of molecules at polymers can be described as a combination of **adsorption** on the surface and **absorption** into the bulk of a polymer. **Adsorption** on the surface means a sorption in the upper layer of the surface region (nm up to  $\mu\text{m}$ ). This means the penetration of the permeate through the polymer is low. **Absorption** into the bulk means significant penetration of the permeate into the polymer. In the present experiments the penetration depends on the sorption at the surface layer and the diffusion of the molecules through the polymer. These processes are influenced by chemical (i.e. polarity, molecular size) and physical aspects (i. e. phase morphology, temperature) of the polymer.

Even when the surface of polymers shows cracks after aging this should be not interpreted as simple geometric surface enlargement and expected higher sorption capacity. The aged surface layer can support or suppress the sorption of molecules (i.e. polarity) at the surface and the diffusion into the polymer (i.e. phase morphology).

Polymers have different ratios of amorphous contents. The abundance of amorphous domains is crucial for the sorption of hydrophobic organic compounds by polymers (Guo et al., 2012). As sorption occurs predominately in the amorphous parts of a polymer (Teuten et al., 2009), the fully amorphous PS is likely to have a higher sorption capacity than the semi-crystalline PP. In accordance with this approach, higher concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons were found in PS than in PP after exposure to marine environment for one year (Rochman et al., 2013c). However, in the present work another result was observed: PP showed higher capacities to accumulate BTEX and fuel ethers than PS.

Above the glass transition temperature ( $T_g$ ), polymers are in a flexible state with higher steric mobility, while below  $T_g$  polymer chains have lower segmental mobility and are more rigid and stiff. As the  $T_g$  of PP is below room temperature (sorption experiments), all amorphous domains occur in a flexible state and have an increased free volume in the bulk polymer compared to the polymer below  $T_g$ . At room temperature PS is in a glassy state ( $T_g = 102 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and hence has a lower sorption capacity (Pascall et al., 2005). A similar result was observed for PS, polyamide and polyvinylchloride (Hüffer and Hofmann, 2016).

The sorption behaviors in the present study (PP > PS) suggest that the relative content of phase morphology affects BTEX sorption less than the  $T_g$  of the individual polymers. The factors dependent on the  $T_g$ , such as free volume within the polymer and segmental mobility, influence the transport process directly, whereas the degree of crystallinity alters the polymer structure and hence influences the sorption process only indirectly (George and Thomas, 2001).

### 3.4. Influence of polymer aging on sorption behavior

PP in virgin and aged status did not show different sorption behavior; for the aged PS pellets, a lower sorption capacity was observed than for the virgin pellets (Fig. 1).

There are no previous, systematic studies on BTEX sorption by virgin and aged PP pellets, but the distribution behavior of phenanthrene on PP pellets and eroded pellets has been investigated (Karapanagioti and Klontza, 2008). More phenanthrene was sorbed by aged PP. The same applies to difenoconazole, more of which was sorbed by milled PP pellets with increased surface area than by virgin pellets (Goedecke et al., 2017). Although further works about the sorption capacities of aged polymeric particles are found in the literature (Endo et al., 2005) no comprehensive and compatible relationship between sorption and material behavior has been established.

In the present study, the sorption behavior of PP was not

affected by aging and the corresponding increase in crystallinity after the aging process. No increased diffusivity and sorption capacity due to crack formation was evident. Furthermore, the introduction of oxygen and the formation of carbonyl groups led to increased polarity of the pellet surface. Therefore, a lower sorption capacity for the nonpolar compounds was to be expected (Mato et al., 2001). The measured  $K_D$  of aged PP was equal to the  $K_D$  of virgin PP, suggesting that the uptake of BTEX by PP is generally by adsorption rather than desorption, and was not affected by the changes in material properties caused by aging.

In the literature no works were found about the sorption behavior of fresh and aged PS particles.

In this study, no visual embrittlement through aging was evident. However, GPC measurements revealed a degradation of the polymer chains demonstrated by decreasing  $M_n$  values. As molecular mass decreases, the chain flexibility increases. The increased flexibility represents a discontinuity and may form sites for permeant molecules to be absorbed into glassy polymers (George and Thomas, 2001). However, no positive effect was observed in the present study, implying that sorption by PS is a more superficial process. The introduction of oxygen in the surface layer and the formation of carbonyl groups were observed for aged PS particles. Hence, the polarity of the pellet surface increased, and this might have led to a reduced sorption capacity for nonpolar BTEX. Considering all results, the sorption of BTEX by PS is not reduced after aging due to reduced segmental mobility, but mainly because of the increased superficial polarity. Based on the reduced sorption capacity of aged PS, we conclude that adsorption is the main sorption process of PS. Contrary to PS, PP was not affected by the increased superficial polarity, as the BTEX are absorbed into the bulk of the PP pellets.

#### 4. Conclusion

In lab experiments it could be shown that BTEX and fuel ethers reach equilibrium between the tap water and microplastic particles within days. While PP exhibited higher sorption capacity for BTEX than PS, fuel ethers were sorbed only by PP. Here, the sorbate hydrophobicity seems to be a factor influencing the increased pollutant uptake by microplastics over the present types of polymer.

While aging led to a decreased sorption capacity of amorphous PS, no difference was evident for semi-crystalline PP, despite the changed material properties. Adsorption into the polymer bulk was identified as main sorption process of PP, while superficial adsorption seemed to be dominant for PS. These different sorption behaviors are influenced mainly by the glass transition temperature of the polymer and the formation of a hydrophilic surface layer after the aging process.

Overall, it was shown that, compared with sorbate hydrophobicity or polymer's glass transition temperatures, aging has the least impact on sorption and does not increase the risk potential of PP and PS particles due to the higher uptake of harmful fuel components.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank Volker Wachtendorf for aging the polymers, as well as Korinna Altmann and Jana Falkenhagen for performing XPS and GPS measurements, respectively.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.127>.

#### References

- Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1596–1605.
- Andrady, A.L., 2017. The plastic in microplastics: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 12–22.
- Antunes, J.C., Frias, J.G.L., Micaelo, A.C., Sobral, P., 2013. Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 130, 62–69.
- Bajer, K., Braun, U., 2014. Different aspects of the accelerated oxidation of polypropylene at increased pressure in an autoclave with regard to temperature, pretreatment and exposure media. *Polym. Test.* 37, 102–111.
- Bakir, A., O'Connor, I.A., Rowland, S.J., Hendriks, A.J., Thompson, R.C., 2016. Relative importance of microplastics as a pathway for the transfer of hydrophobic organic chemicals to marine life. *Environ. Pollut.* 219, 56–65.
- Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., 2014. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environ. Pollut.* 185, 16–23.
- Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E.M., van den Heuvel-Greve, M.J., Koelmans, A.A., 2013. Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L.). *Environ. Sci. Technol.* 47, 593–600.
- Celina, M.C., 2013. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 2419–2429.
- Chang, R., Thoman, J.W., 2014. Chapter 15.4, More Complex Reactions, *Physical Chemistry for the Chemical Sciences*. University Science Books, pp. 686–690.
- Cowie, J.M.G., Arrighi, V., 2007. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC press.
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C., 2015. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res.* 75, 63–82.
- Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R., Date, T., 2005. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 1103–1114.
- EPA, 2016. Estimation Programs Interface Suite TM for Microsoft Windows, V. 4.1. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Fayolle, B., Richaud, E., Colin, X., Verdu, J., 2008. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *J. Mater. Science* 43, 6999–7012.
- Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., 2012. Surface properties of beached plastic pellets. *Mar. Environ. Res.* 81, 70–77.
- George, S.C., Thomas, S., 2001. Transport phenomena through polymeric systems. *Prog. Polym. Sci.* 26, 985–1017.
- Goedecke, C., Mülow-Stollin, U., Hering, S., Richter, J., Piechotta, C., Paul, A., Braun, U., 2017. A first pilot study on the sorption of environmental pollutants on various microplastic materials. *J. Environ. Anal. Chem.* 4, 191.
- Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., Xing, B., 2012. Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: role of chemical and physical composition. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7252–7259.
- Hansch, C., Leo, A., Hoekman, D., Leo, A., 1995. *Exploring Qsar*. American Chemical Society, Washington, DC.
- Hartmann, N.B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L.H., Schmidt, S.N., Mayer, P., Meibom, A., Baun, A., 2017. Microplastics as vectors for environmental contaminants: exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environ. Assess. Manag.* 13, 488–493.
- Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C., 2017. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci. Total Environ.* 586, 127–141.
- Hüffer, T., Hofmann, T., 2016. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environ. Pollut.* 214, 194–201.
- Hwang, I., Kwak, H., Park, S., 2010. Determination and prediction of Kow and dimensionless Henry's constant (H) for 6 ether compounds at several temperatures. *J. Ind. Eng. Chem.* 16, 629–633.
- Jahnke, A., Arp, H.P.H., Escher, B.I., Gewert, B., Gorokhova, E., Kühnel, D., Ogonowski, M., Potthoff, A., Rummel, C., Schmitt-Jansen, M., Toorman, E., MacLeod, M., 2017. Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4, 85–90.
- Karapanagioti, H.K., Klontza, I., 2008. Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesbos island beaches (Greece). *Mar. Environ. Res.* 65, 283–290.
- Koelmans, A.A., Bakir, A., Burton, G.A., Janssen, C.R., 2016. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environ. Sci. Technol.* 50, 3315–3326.
- Lee, H., Shim, W.J., Kwon, J.H., 2014. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1545–1552.
- Lin, C., Nguyen, K.A., Vu, C.T., Senoro, D., Villanueva, M.C., 2017. Contamination levels and potential sources of organic pollution in an Asian river. *Water Sci. Technol.* 76, 2434–2444.
- Lohmann, R., 2017. Microplastics are not important for the cycling and bioaccumulation of organic pollutants in the oceans—but should microplastics be considered POPs themselves? *Integrated Environ. Assess. Manag.* 13, 460–465.



- Lusher, A.L., McHugh, M., Thompson, R.C., 2013. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Mar. Pollut. Bull.* 67, 94–99.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T., 2001. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 35, 318–324.
- Murray, F., Cowie, P.R., 2011. Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1207–1217.
- Nefso, E.K., Burns, S.E., 2007. Comparison of the equilibrium sorption of five organic compounds to HDPE, PP, and PVC geomembranes. *Geotext. Geomembranes* 25, 360–365.
- O'Connor, I.A., Golsteijn, L., Hendriks, A.J., 2016. Review of the partitioning of chemicals into different plastics: consequences for the risk assessment of marine plastic debris. *Mar. Pollut. Bull.* 113, 17–24.
- Pascall, M.A., Zabik, M.E., Zabik, M.J., Hernandez, R.J., 2005. Uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) from an aqueous medium by polyethylene, polyvinyl chloride, and polystyrene films. *J. Agric. Food Chem.* 53, 164–169.
- Rochman, C.M., Hoh, E., Hentschel, B.T., Kaye, S., 2013a. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris. *Environ. Sci. Technol.* 47, 1646–1654.
- Rochman, C.M., Hoh, E., Kurobe, T., Teh, S.J., 2013b. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Sci. Rep.* 3, 3263.
- Rochman, C.M., Manzano, C., Hentschel, B.T., Simonich, S.L., Hoh, E., 2013c. Polystyrene plastic: a source and sink for polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 47, 13976–13984.
- Rosell, M., Lacorte, S., Barcelo, D., 2006. Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the past decade. *Trac-Trend. Anal. Chem.* 25, 1016–1029.
- Rowe, R.K., Mukunoki, T., Sangam, H.P., 2005. BTEX diffusion and sorption for a geosynthetic clay liner at two temperatures. *J. Geotech. Geoenviron.* 131, 1211–1221.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2017. *Environmental Organic Chemistry*, third ed. Wiley.
- Tanaka, K., Takada, H., Yamashita, R., Mizukawa, K., Fukuwaka, M.-a., Watanuki, Y., 2013. Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics. *Mar. Pollut. Bull.* 69, 219–222.
- ter Halle, A., Ladirat, L., Martignac, L.M., Mingotaud, A.F., Boyron, O., Perez, E., 2017. To what extent are microplastics from the open ocean weathered? *Environ. Pollut.* 227, 167–174.
- Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Bjorn, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., Galloway, T.S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P.H., Tana, T.S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Akkavong, K., Ogata, Y., Hirai, H., Iwasa, S., Mizukawa, K., Hagino, Y., Imamura, A., Saha, M., Takada, H., 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos. T. Roy. Soc. B* 364, 2027–2045.
- Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2015. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environ. Pollut.* 199, 10–17.
- Velzeboer, I., Kwadijk, C.J.A.F., Koelmans, A.A., 2014. Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4869–4876.
- Wang, W., Wang, J., 2018. Different partition of polycyclic aromatic hydrocarbon on environmental particulates in freshwater: microplastics in comparison to natural sediment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147, 648–655.
- Wei, Q.F., 2004. Surface characterization of plasma-treated polypropylene fibers. *Mater. Char.* 52, 231–235.
- Williams, P.R., Pierce, J.S., 2009. Overview of methyl tertiary butyl ether (MTBE) detections in public drinking water supplies in the United States. *Environ. Forensics* 10, 33–50.
- Yousif, E., Haddad, R., 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* 2, 398.
- Zweifel, H., Maier, R.D., Schiller, M., 2009. *Plastics Additives Handbook*, sixth ed. Carl Hanser Verlag, Muenchen.

## 6.4 Weitere Veröffentlichungen im Rahmen der Forschungsarbeit

### Zeitschriftenartikel:

Lackmann, C., M. Velki, A. Šimić, **A. Müller**, U. Braun, S. Ečimović and H. Hollert (2022). "Two types of microplastics (polystyrene-HBCD and car tire abrasion) affect oxidative stress-related biomarkers in earthworm *Eisenia andrei* in a time-dependent manner." *Environment International* 163: 107190

### Vorträge:

**Müller A.**, Altmann K., Braun U. Representative sampling of roadside soil and determination of tire wear contents by TED-GC/MS, Vortrag, Mikroplastik Workshop der Hochschule Zittau, Online Meeting, (2021)

**Müller A.**, Vogler M., Grathwohl P., Kocher B., Braun U., Analysis of tire wear particles in soil samples from roadside using TED-GC/MS, Vortrag, SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry Annual meeting Europe, Digitale Konferenz, (2020)

**Müller A.**, Vogler M., Grathwohl P., Hollert H., Braun U. Analysis of microplastics in soil samples by using a thermal decomposition method, Vortrag, EGU – European Geoscience Union General Assembly, Wien, Österreich, (2019)

**Müller A.**, Vogler M., Grathwohl P., Braun U., Plastik in Böden – Vorkommen, Quellen, Wirkungen, Projektvorstellungsvortrag bei „i-Mulch Projekt“ Kick-off Meeting, Institut für Energie- und Umwelttechnik, Duisburg, (2019)

**Müller A.**, Eisentraut P., Braun U., Nachweis von Mikroplastik in terrestrischen Umweltproben mittels TED-GC/MS, Vortrag, Umwelt, Münster, (2018)

Altmann K., **Müller A.**, Kittner M., Braun U., Plastik in Böden: Mikroplastik-Analytik, Vortrag, Fachgespräch "Plastik in Böden", Umweltbundesamt, online (2022)

Altmann K., **Müller A.**, Kittner M., Braun U., Plastik in Böden: Mikroplastik-Ergebnisse, Vortrag, Fachgespräch "Plastik in Böden", Umweltbundesamt, online (2022)

Kittner M., **Müller A.**, Eisentraut P., Altmann K., Braun U. Small, everywhere and difficult to detect - Insights into the detection of microplastic particles in environmental samples using thermal extraction desorption-gas

chromatography/mass spectrometry, Vortrag, SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry Annual meeting Europe, Digitale Konferenz, (2021)

Wiesner Y.-K., **Müller A.**, Bannick C.-G., Bednarz M., Braun U., Pathways of microplastics in soils - Detection of microplastic contents in compost using a thermal decomposition method Vortrag, EGU – European Geoscience Union General Assembly, Wien, Österreich, (2020)

Braun U., **Müller A.**, Vogler M., Grathwohl P., Scholz K. Plastik im Boden, Aktueller Forschungsstand, Vortrag, NUA-Veranstaltung "Plastik in Natur und Umwelt", Münster, Deutschland, (2019)

### Posterpräsentationen:

**Müller A.**, Duemichen E., Eisentraut P., Scholz K., Bannick, C.-G., Braun, U. Analyzing microplastics in samples of terrestrial systems, Posterpräsentation, SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry Annual meeting Europe, Rom, Italien, (2018)

**Müller A.**, Becker R., Dorgerloh U., Braun U. Einfluss der Alterung auf das Sorptionsverhalten von Mikroplastik, eine Laborstudie mit BTEX und Etherverbindungen, Posterpräsentation, Wasser - Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft, Donaueschingen, Deutschland (2017)

Braun U., Bachem G., **Müller A.**, Kittner M., Altmann K., Meierdierks J., Grathwohl P., Lackmann C., Šimić A., Velkie M., Hollert H. Detection of Plastics in Soil, SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry Annual meeting Europe, Rom, Italien, (2022)

Vogler M., **Müller A.**, Braun U., Grathwohl P. Sampling and Sample Preparation for Analysis of Microplastics in Soils, Posterpräsentation, EGU – European Geoscience Union General Assembly, Wien, Österreich, (2019)

Hassanein Y.-K., Eisentraut P., Goedecke C., **Müller A.**, Kittner M., Bannick C.-G., Barthel A. K., Braun U. Detection of microplastics in compost samples using a thermal decomposition method, Posterpräsentation, EGU – European Geoscience Union General Assembly, Wien, Österreich, (2019)

Goedecke C., Altmann K., Eisentraut P., Kittner M., **Müller A.**, Braun U. Analysis of microplastics in theory and in practice Posterpräsentation, Eurachem Workshop - Uncertainty from sampling and analysis for accredited laboratories, Berlin, Deutschland, (2019)

### Betreute Abschlussarbeiten:

A. Lipka, Studienfach Chemie (M.Sc.) „Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von NSO-Heterozyklen an Kunststoffpellets“

S. Rieß, Studienfach Verfahrenstechnik (M.Eng.) „Untersuchung der Sorption von Schwermetallen an künstlich gealterten Mikroplastikpartikeln“