

Mikroplastik

Mikroplastikvorkommen am Schwyzer Teil des Vierwaldstättersees

Nikos Agorastos

11.07.2022

Zielsetzung dieses Projekts ist die Ermittlung der Massengehalte und der chemischen Zusammensetzung der gefundenen Mikroplastikpartikel in zwei Umweltmedien, Oberflächenwasser und Sediment, im Vierwaldstättersee.

Inhalt

1. Einleitung.....	2
2. Zielsetzung.....	3
3. Material und Methodik	3
3.1 Probenahme See	4
3.2 Probenahme Sediment.....	6
3.3 Probenahme Ort See	6
3.4 Messverfahren.....	8
3.5 Berechnungsgrundlagen.....	9
3.5.1 Seeproben	9
3.5.2 Sediment.....	10
3.6 instrumentelle Analytik	11
3.6.1 Theoretische Grundlagen.....	11
3.6.2 Partikelextraktion.....	13
3.7 Qualitätssicherung.....	13
4. Ergebnisse	14
4.1 Seewasserproben	14
4.2 Sedimentproben.....	18
5. nationaler Vergleich	18
6. Diskussion der Ergebnisse	19
7. Dank.....	21
8. Quellenverzeichnis	22

1. Einleitung

Kunststoff ist ein sehr vielseitiges Material und aus der heutigen Welt gar nicht mehr wegzudenken. Leider landet auch ein beträchtlicher Teil des Kunststoffes in der Umwelt, wo er sich über lange Zeit ansammeln kann, da dieser schlecht abbaubar ist. Ein Thema, welches immer mehr Aufmerksamkeit bekommt, ist Mikroplastik, kurz MP. Als MP werden Kunststoffpartikel mit einem maximalen Durchmesser von bis zu 5 mm bezeichnet. Es kann sich dabei um absichtlich klein produzierte Kunststoffteilchen (z. B. als Peeling in Kosmetika, sogenanntes primäres MP), wie auch um abgesplitterte und verwitterte Teilchen von grösserem Kunststoff handeln (sogenanntes sekundäres MP).¹

Durch Wind und Regen gelangen solche MP-Teilchen in die Gewässer. Es gibt immer mehr Studien, die sich mit Mikroplastik im Meer beschäftigen. In den letzten Jahren sind auch die ersten Studien zu MP in Binnengewässern veröffentlicht worden. Nichtsdestotrotz befindet sich die MP-Forschung noch in ihren Kinderschuhen: Es existieren kaum einheitliche Vorgehensweisen oder Auswertungsmethoden.²

Bereits erforscht wurden grössere Kunststoffpartikel welche einen negativen Einfluss auf Lebewesen haben. Diese können zu Problemen im Verdauungstrakt und bis hin zum Tod führen. Der genaue Einfluss der MP-Partikel auf die Lebewesen wurde noch nicht ausreichend erforscht, jedoch wird auch hier ein negativer Einfluss erwartet.²

Im Jahr 2014 veröffentlichte die Eidgenössische Technische Hochschule in Lausanne (EPFL) im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) eine Studie bezüglich des Vorkommens von MP in mehreren Schweizer Seen und Wasserläufen. Der Vierwaldstättersee wurde dabei nicht berücksichtigt. Um Daten über diesen See zu erhalten, hat das Amt für Gewässer des Kantons Schwyz, in Zusammenarbeit mit dem Laboratorium der Urkantone, beschlossen, nach einer ähnlichen Methode, wie sie von der EPFL angewendet wurde, eine Messkampagne zum Vorkommen von MP im Schwyzer Teil des Vierwaldstättersees durchzuführen.^{3, 4}

Eine wesentliche Zielsetzung dieses Projekts ist dabei die Ermittlung der Massengehalte und der chemischen Zusammensetzung der gefundenen Mikroplastikpartikel in zwei Umweltmedien, Oberflächenwasser und Sediment.³

2. Zielsetzung

Verschmutzung des Süsswassers durch MP, im Gegensatz zur Verschmutzung der marinen Umwelt, ist ein Phänomen, das noch nicht sehr vertieft untersucht worden ist. Die erste in der Schweiz durchgeführte Studie geht auf das Jahr 2014 zurück, als die EPFL im Auftrag des BAFU, eine eingehende Studie durchgeführt hat, die in erster Linie auf die Identifizierung von MP in den schweizerischen Binnen-Gewässern und im Sand der Strände von sechs Schweizer Seen abzielte. Auf der Grundlage des daraus resultierenden Berichts und anderer eingehender Studien, die von verschiedenen Ländern durchgeführt wurden, sollte das Laboratorium der Urkantone, in Zusammenarbeit mit dem Amt für Gewässer Schwyz, erstmals eine ähnliche Studie für den Vierwaldstättersee (VWS) durchführen. Die gesammelten Daten, die in dieser Studie ausführlich dargestellt werden, sollen das Vorkommen von MP im VWS quantifizieren. Aus diesen Erkenntnissen sollen idealerweise Massnahmen zur Verringerung der Emission von MP erfolgen, um die Umwelt zu schützen.

Eine wesentliche Zielsetzung dieses Projekts ist dabei die Ermittlung der Massengehalte und der chemischen Zusammensetzung der gefundenen Mikroplastikpartikel in zwei Umweltmedien, nämlich im Oberflächenwasser und im Sediment. In diesem Projekt wurden erste Untersuchungen zum Vorkommen von MP im Oberflächenwasser des schwyzerischen Teils des Vierwaldstättersees durchgeführt, mit welchen die Grundlage für weitere Projekte (z. B. Vorkommen von MP im gesamten VWS) gelegt werden soll. Dabei wurde eine ähnliche Methode, wie sie von der EPFL angewendet wurde, verwendet.^{4,5}

Der Auftrag zur Bestimmung der MP/km² im Schwyzer Teils des Vierwaldstättersees (im Wasser wie auch im Sediment) wurde durch das Amt für Gewässer des Kanton Schwyz erteilt. Die aus diesem Projekt erhaltenen Daten sollen mit der EPFL-Studie (Faure und Alcencastro, 2015), und mit den Daten aus den Gewässern des Ceresio Kanton TI (Claudio Zali, 2018) verglichen werden. Zudem soll der Einfluss der gewählten Maschenweite der Netze auf die Massengehalte an MP durch einen Vergleich zwischen zwei Mantanetz-Maschenweiten, 300 µm und 100 µm, gezeigt werden.

3. Material und Methodik

3.1 Probenahme See

Die Probenahme der Seeproben wurden im Winter 2020/2021 durchgeführt, damit möglichst wenig Störfaktoren, wie z. B. natürliche organische Materie (Algen, Plankton etc.), auf der Seeoberfläche schwimmen. Somit wird weniger Matrix in die Probe hineingebracht, welche im Labor wieder zerstört werden muss. Am Tag der Probenahme sollte es idealerweise weder winden, regnen noch schneien, um bei einer möglichst ruhigen Wasseroberfläche den See beproben zu können. Für dieses Projekt werden nur die Schwyzer Bereiche des Vierwaldstättersees beprobt.

Die Beprobung des Seewassers erfolgt mittels Mantanetzen in den Maschengrößen 300µm und 100µm. Diese werden an einem Mast befestigt, welcher bugseitig am Motorboot montiert wird. Die Mantanetze werden seitlich zum Motorboot, welches mit 3 km/h fährt, an der Wasseroberfläche entlang gezogen. Dabei wird die Geschwindigkeit mit einem Strömungsmesser kontrolliert, welcher unten mittig in der Mantanetzöffnung befestigt ist. Falls das Mantanetz verstopft, zeigt der Strömungsmesser keine Geschwindigkeit mehr an. Sobald dies der Fall ist, wird die Probenahme frühzeitig beendet.

Als Startpunkt der Probenahme wird ein ruhiger, wellen-freier und möglichst algenfreier Ort gewählt, bei welchem das Mantanetz ins Wasser gelassen wird. Sobald dieses horizontal im Wasser liegt, der Strömungsmesser im Wasser eingetaucht ist und die Koordinaten des Startpunktes sowie die Startzeit notiert sind, wird mit 3 km/h losgefahren.



Abb. 1: Mantanetz auf dem Wasserkörper während der Probenahme (links). Während der Probenahme wird das Netz in einem bestimmten Abstand vom Schiff gehalten, so dass das Schiff die Strömung direkt am Netz nicht negativ beeinflusst (rechts).

Während der Beprobung werden eine bestimmte Anzahl an MP-Standards mit einem verlängerten Becherarm (Abb. 2) ca. einen Meter vor dem gezogenen Mantanetz ins Wasser gekippt. Diese Standards erlauben die Bestimmung der Wiederfindung und sind ein Teil der Qualitätssicherung.



Abb. 2: Beigeben der MP-Standards

Während der einstündigen Fahrt werden alle fünf Minuten Koordinaten und Zeit protokolliert und zudem werden Fotos aufgenommen, vor allem wenn sich das Mantanetz seltsam verhält. Das Mantanetz muss stets neben dem Motorboot schwimmen und nicht zu weit hinten beim Motor, in der sogenannten Wake-Zone, da es sich sonst im Motor verwickeln könnte oder im aufgewirbelten Wasser schwimmt.

Sobald ca. drei Kilometer abgefahren sind, wird der Endpunkt mit Koordinaten und Zeit protokolliert, das gesamte Mantanetz wird aus dem See gezogen und in einem grossen Metalleimer zwischengelagert. Danach wird das Mantanetz der anderen Grösse montiert und es wird in die gegengesetzte Richtung nochmals ungefähr drei Kilometer gefahren. Die Arbeitsschritte wiederholen sich für das neue Netz. Nach der Verwendung beider Netze werden diese in den Metalleimern ins Labor transportiert, um sie dort auszuwaschen und für die nächste Beprobung wieder einsatzfähig zu machen (siehe Kapitel 3.6.2).

3.2 Probenahme Sediment

Neben der Wasseroberfläche des Vierwaldstättersees werden auch Ufersedimente untersucht. Anders als bei der Beprobung der Wasseroberfläche gibt es hier keine untere Grössengrenze. MP-Partikel können bis zur Analysegrenze der hier verwendeten Methode untersucht werden. Die für das Projekt angewandte Methode zur Beprobung ist die Ausbringung von Quadraten im Spülsaum, bei denen die Oberfläche oder das gesamte Sediment bis zu einer Tiefe von 5 cm entnommen werden.



Abb. 3: Probenahme im Sand. 23 Stiche a ca. 50g pro Stich.

Für eine realitätsnahe Bestimmung der Anzahl MP-Partikel im Sand wird ein Stichprobenverfahren angewendet (Abbildung 3). Die Menge des Probematerials wurde gemäss Kapitel 3.5.2 berechnet. Beim Stichprobenverfahren steht die repräsentative Abbildung der Heterogenität im Untersuchungsgebiet im Zentrum der Betrachtung, beim Massenverkleinerungsverfahren jene der Proben und deren Subproben. Jeder der Schritte in Abbildung 3 führt zwangsläufig zu Fehlern und damit zu Unsicherheiten.¹⁶

3.3 Orte der Probenahme

Proben wurden in den rot eingefärbten Gebieten des Sees gezogen/genommen (Abb. 4).

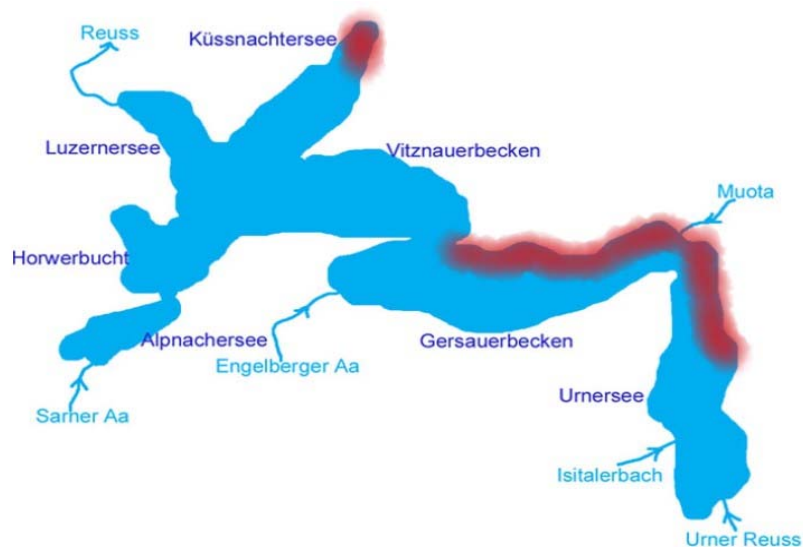


Abb. 4: In Rot eingezeichnet sind die Beprobungsstellen für das Oberflächenwasser sowie der Sedimentproben. Diese wurden im Hopfräben, Lido Küssnacht und Lido Brunnen erhoben.

Die Topografie des Vierwaldstättersees, die hydrodynamischen Effekte und saisonale Winde fließen in die Überlegungen zur Wahl des Ortes und des Zeitpunktes der Probenahme nicht mit ein. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass bisher kein Strömungs- und Windmodell für den Vierwaldstättersee existiert.⁶ Da sich das Beprobungsgebiet aber nur auf die Schwyzer Gewässer beschränkt, ist die Probenahme auch ohne Rücksicht auf die Strömungsprofile gut realisierbar.

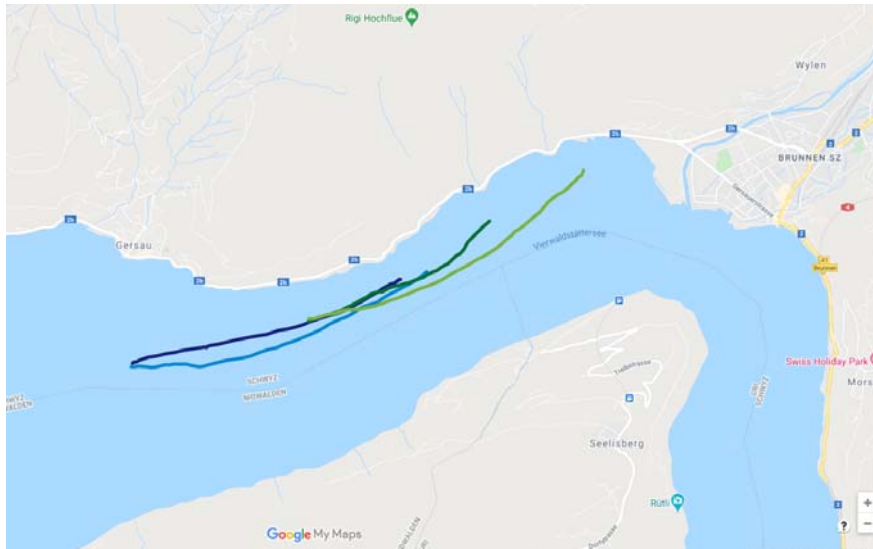


Abb. 5: Farbige eingezeichnet sind die Beprobungsstrecken für das Oberflächenwasser zwischen Brunnen und Gersau.

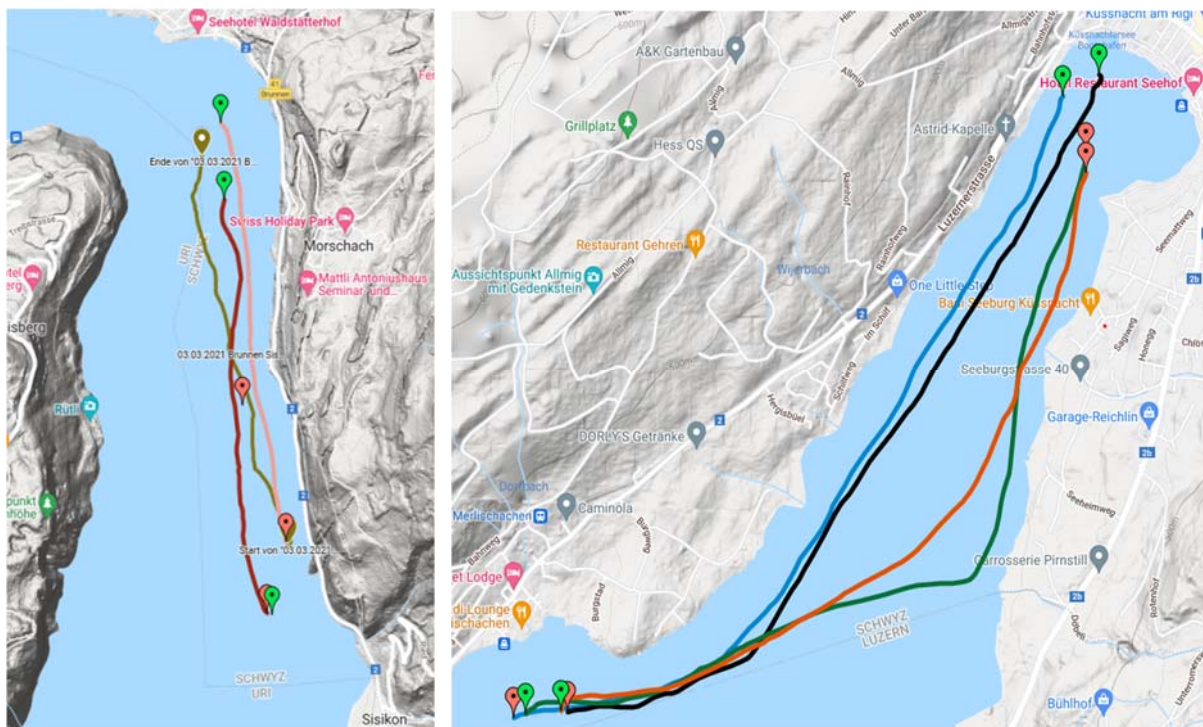


Abb. 6: Route des Bootes während der Entnahme der 8 Proben. Links die Strecke zwischen Brunnen und Sisikon und rechts des Küssnachter Beckens während der Probenahme am 03. März 2021 (links) und 24. März 2021 (rechts).

Die Proben wurden in drei Bereichen des Sees entnommen (Abb. 5 und 6), mit ausreichender Entfernung zum Ufer, um zu vermeiden, dass Bereiche mit möglicher oder wahrscheinlicher besonderer Ansammlung von schwimmenden Fremdkörpern die Probenahme verfälschen können.

Alle Probenahmen werden bei klarem Wetter und wenig bis gar keinem Wind durchgeführt, so dass das auf dem Gewässer schwimmende MP nicht absinkt und dem Wasser entnommen werden kann. Unter diesen günstigen Bedingungen ist es möglich, die Sammelvorrichtung so zu schleppen, dass die Stabilität, die zum Filtern regelmässiger und reproduzierbarer Wassermengen erforderlich ist, nicht darunter leidet.

Die Geschwindigkeit des Bootes während der Probenahme wurde bei etwa 3 km/h konstant gehalten, was bedeutet, dass bei jeder Probenahmesequenz (zwischen etwa 2 und 3,5 km Länge, Abb. 5 und 6), die Probenahmezeit ca. 40 bis 70 Minuten dauerte. Für jedes Probenahmegebiet, und zur Gewährleistung zuverlässiger Ergebnisse, wurden vier Proben (zwei pro Maschenweite) entnommen. Bei allen Probenahmen wurden weder Niederschläge noch Windphänomene von besonderer Intensität verzeichnet.

3.4 Messverfahren

Wegen des Fehlens von Richtlinien zur Methodik der Probenahme, -analytik und -aufarbeitung, unterscheiden sich die Studien stark in der Wahl der Position, der Probentiefe, der Anzahl der Proben etc. Infolgedessen ist die Vergleichbarkeit zwischen den diversen Studien erschwert. Das vorliegende Projekt wurde an die Studie von Dr. Luiz F. de Alencastro (Lac Léman, 2015) angelehnt.⁵

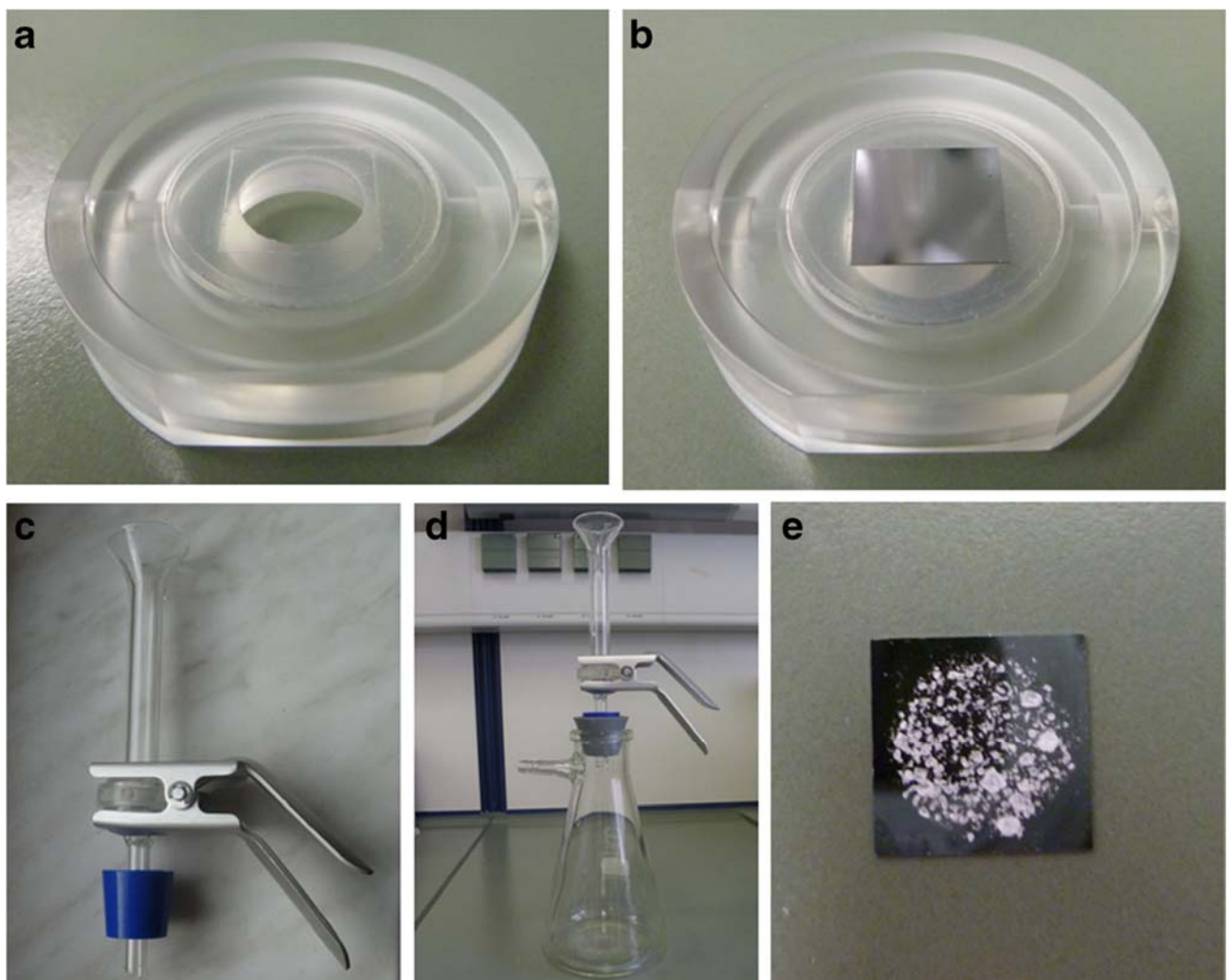


Abb. 7: Fotos des Filteradapters und der kompletten Filtereinheit. (a) Unterseite des Filteradapters. (b) Filter-Adapter mit eingesetztem Si-Filtersubstrat. (c) Halter für Mikroanalyse-Filter (Merck) mit integriertem Filter

Adapter. (d) Filterhalter montiert auf einer Vakuumfilterflasche. e) Si-Filtersubstrat nach Filtration einer MP-Modellprobe von fragmentierten Partikeln aus Polyethylen und Polystyrol.

Die Probenaufbereitung beinhaltet die Abtrennung des MPs vom organischen Seematerial (Algen, Protozoen, Tier- und Pflanzenreste). Bei den Sedimentproben wird der MP zudem von den mineralischen Bestandteilen (Sand, Steine etc.) getrennt. Die MP-Teilchen werden auf Siliziumfiltern filtriert (Abb. 7; siehe auch Kapitel 3.6.2). Die Untersuchungen erfolgen mittels FT-IR Mikro-Spektroskopie unter Anwendung von bis zu drei unterschiedlichen Messmethoden (ATR, Transmission, Imaging), abhängig von der zu untersuchenden Grössenklasse.

Es wurden im Vorfeld die Machbarkeit der Studie in Form eines Vorprojekts von der Probeentnahme bis zur Untersuchung hin überprüft und systemische Korrekturen vorgenommen.

3.5 Berechnungsgrundlagen

3.5.1 Seeproben

Die Gesamtanzahl der Kunststoffartikel wie auch die prozentuale Verteilung der verschiedenen vorkommenden Polymertypen fliessen in die Auswertung ein.

Die Resultate der MP-Untersuchung des Laboratoriums der Urkantone sollten mit möglichst vielen anderen Studien vergleichbar sein. Deshalb werden die Ergebnisse in Anzahl Kunststoffartikel / Fläche angegeben, wie es in den meisten Studien der Fall ist.^{4,7,8}

$$\frac{\# \text{ Kunststoffteilchen}}{\text{Fläche}} = \frac{\# \text{ gefundene Kunststoffteilchen in der Probe}}{\text{zurückgelegte Strecke [km]} * \text{Breite des Mantanetzes [m]}} * 10^3 \text{ [m]/[km]}$$

$$\text{Einheit: } \left[\frac{\text{Anzahl}}{\text{km}^2} \right]$$

Zudem lassen sich die Resultate leicht in **Anzahl Kunststoffartikel / Volumen** umrechnen. Für diese Umrechnung muss das erhaltene Resultat noch durch die durchschnittliche Wasserhöhe im Mantanetz geteilt werden.

Nach mehreren durchgeführten Proben im Vierwaldstättersee kann zudem noch der Mittelwert, der Median und die Standardabweichung berechnet werden.⁵

Das für dieses Projekt verwendete Mantanetz ist 0.3 m breit und die durchschnittliche Wasserhöhe während der Probenahme war ca. 0.1 m. Die zurückgelegte Strecke betrug je nach Probenahme zwischen 2 und 3 Kilometern.

3.5.2 Sediment

Für die Bestimmung der repräsentativen Probemenge an Sand wurden die Kenngrössen aus Tabelle 1 verwendet. Die Sedimentproben wurden in Hopfräben, Lido Küssnacht und im Lido Brunnen erhoben.

Tab. 1: Kenngrösse zur Bestimmung der repräsentativen Probemenge

Parameter	Abkürzung	Wert	Einheit	Weitere Informationen
mineralogical composition factor	c	86956522	kg/m ³	Formel aus "Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples"
actual content of analyte (=MP) in the lot, decimal proportion	a _L	0.0000115		0.92 g/m ² wurde aus der EPFL-Studie übernommen, Schätzung des durchschnittlichen MP-Gehalts im Sediment; evtl. anpassen
mass lot (des Ganzen)	M _L	80	kg	
density of particles containing the analyte (=MP)	λ _M	1000	kg/m ³	geschätzte mittlere Dichte der MP-Partikel
liberation factor	l	1		abgeschätzt aufgrund des Papers "Analyte 100% available (recommended for most environmental applications when no criteria are available)"
shape factor	f	0.5		für runde Partikel
granulometric factor	g	0.25		Undifferentiated, unsized material (most soils)
nominal particle size, 95% of particles (#)<d	d	0.001	m	Erfahrungswert
relative variance of the fundamental error	s ² FE	0.01		1%, als möglich akzeptabler Fehler
Volumen der Gesamtprobe	V	0.05	m ³	
Dichte von Sand	ρ	1600	kg/m ³	durchschnittliche Dichte von Sand, Wikipedia
constant factor of constitution heterogeneity	IHL	0.0108696	kg	
mass sample	M _s	1.0723861	kg	
Anzahl notwendiger Proben		21.448		ca. 50g Trockenmasse pro Probe

3.6 instrumentelle Analytik

Um zu überprüfen, ob tatsächlich alle Partikel aus Kunststoff bestehen und welchem Polymertyp diese entsprechen, wird die FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) Methode verwendet. Dabei werden die Teilchen mit Infrarot-Strahlung bestrahlt. Je nach Messmodus wird ihre molekülspezifische Reflexion oder Transmission über die ganze Breite der Infrarot-Strahlung bestimmt, anhand derer ein Spektrum erstellt wird. Dieses Spektrum ist für jedes Material charakteristisch und unterschiedlich. Das erhaltene Spektrum wird mit Referenzspektren verglichen und erlaubt dadurch eine genaue Bestimmung des Materials. Die Referenzspektren sind bereits in der Spectrum-Software vorhanden. Für dieses Projekt wurden die Polymerbibliotheken von Perkin Elmer und von Hummel benutzt.⁹

Die grösseren Kunststoffpartikel (> 1 mm) werden im ATR-Modus (Abgeschwächte Total-Reflexion) gemessen. Der ATR-Modus erlaubt eine genaue Bestimmung des Polymertyps bei grösseren und dickeren Partikeln, die direkt einzeln auf den ATR-Kristall gelegt und angedrückt werden.

Kleinere Kunststoffpartikel sind von Auge oft schwierig zu erkennen, zudem sind sie in deutlich grösseren Mengen vorhanden und auf dem ganzen Siliziumfilter verteilt. Deshalb wird eine automatische Messung im Transmissionsmodus verwendet. Siliziumfilter sind am besten geeignet für die Messung in Transmission und führen zu den genauesten Resultaten (Robertson, Ian. «FT-IR Microscopic Analysis of Microplastics in Bottled Water»). Die FTIR-Software Spectrum ist sehr leistungsfähig und enthält viele Zusatzfunktionen. So kann sie ein Bild des ganzen Filters aufnehmen, die Partikel auf dem Filter erkennen und anschliessend jedes einzelne Partikel messen. Natürlich ist diese Methode nicht fehlerfrei und erkennt manche Partikel nicht oder erkennt beschädigte Stellen auf dem Filter als Partikel. Dennoch ist diese Methode zuverlässiger und konstanter als eine reine visuelle Bestimmung durch den zuständigen Forschenden und wird deshalb in diesem Projekt angewendet. Die kleinsten gemessenen Partikel haben eine Fläche von rund 2000 μm^2 .¹⁰

Nach der Analyse des ganzen Filters werden alle Resultate und die am besten dazu passenden Referenzspektren angezeigt. Heikle Messungen können noch einmal überprüft werden und zur Sicherheit mehrere passende Referenzspektren verglichen werden. Anschliessend können aus der Software direkt die Resultate exportiert werden: Anzahl Partikel, sowie die am besten übereinstimmenden Referenzspektren und die Fläche der Partikel.

3.6.1 Theoretische Grundlagen

Die Untersuchung der Proben ist als Transmission, Reflexion oder als abgeschwächte Totalreflexion (ATR), je nach Partikelgrösse möglich. Jedoch reflektieren Polymeroberflächen IR-Strahlung allgemein sehr schwach, zudem sind MP-Teilchen oft unregelmässig geformt, sodass bei der Reflexion Brechungsfehler entstehen. Die Resultate des Spiegelreflexions-FTIR sind daher ungenügend. Daher erfolgt die Untersuchung von MP mittels der mikro-FTIR Methode. Bei dieser Methode werden Molekülschwingungen gemessen, die für jeden Polymertypen ein individuelles Spektrum ähnlich eines Fingerabdrucks erzeugen. Dieses kann zur Identifizierung mit einer Spektren-Datenbank abgeglichen und die potenziellen Treffer anschliessend überprüft werden. Damit auch kleinere Partikel gemessen werden können, kann eine Kombination aus FTIR und einem optischen Mikroskop, was als mikro-FTIR bezeichnet wird, angewendet werden.

Dieser analytische Ansatz ermöglicht den Nachweis von MP mit einer Partikelgrösse bis zu 20 μm .

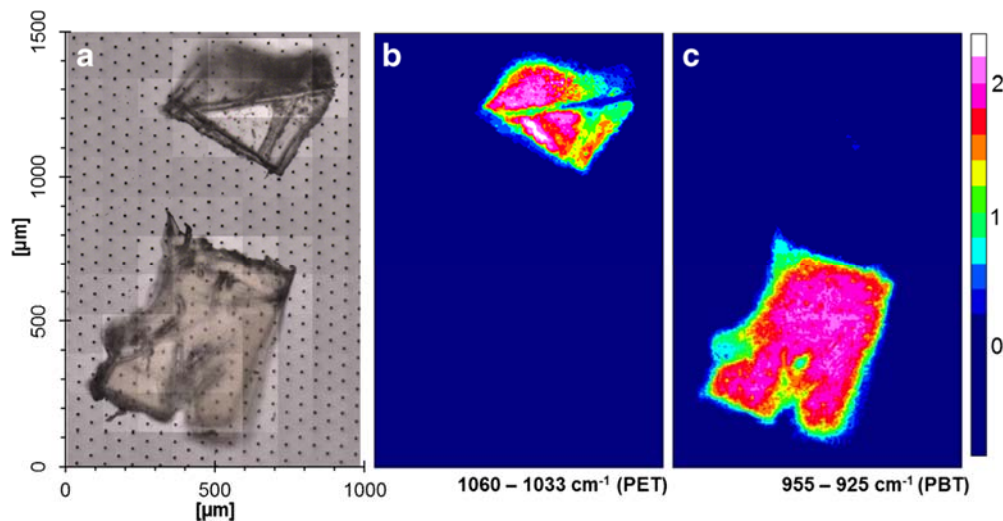


Abb. 8: Optisches Bild (BvideoBild) (a) und FTIR-Bilder (b,c) einer mikroplastischen Modellprobe von PET und PBT. Die FTIR-Bilder wurden erzeugt mit der Bandenregion von 1060-1033 cm^{-1} für PET (b) resp. 955-925 cm^{-1} für PBT (c). Die Farbskala repräsentiert die Intensität eines integrierten Bandes. Alle Bilder haben die gleichen seitlichen Abmessungen wie am optischen Bild links beschriftet.

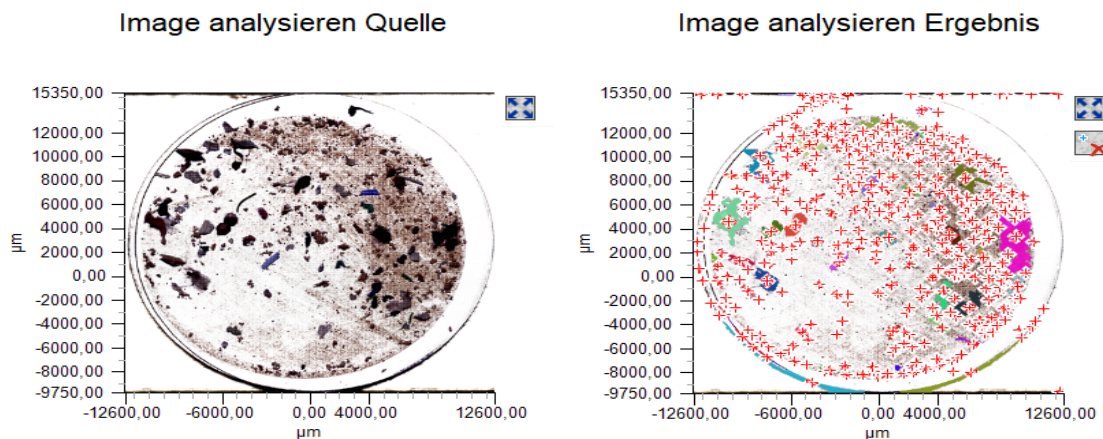


Abb. 9: Bildaufnahme mit Software Spectrum einer *Punkt-zu-Punkt-Analyse*

Die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) kombiniert mit einem FTIR-Mikroskop eignet sich für die Untersuchung von grossen MP-Partikel ($> 500 \mu\text{m}$). Allerdings ist ein automatisiertes Abbildungs- und Messverfahren, das auch die kleinen MP-Teilchen erfasst, im ATR-Modus nicht möglich, da Partikel auf dem ATR-Kristall anhaften könnten.

Für die Transmissions-FTIR-Bildgebung von MP-Proben auf Filtern, ist ein geeignetes Filtersubstrat von entscheidender Bedeutung. In unserer Arbeit wird ein neuartiger Silizium-(Si)-Filter eingesetzt. Dieser Filtertyp garantiert gute Transparenz für den breiten mittleren Infrarot Bereich von 4000-600 cm^{-1} und weist eine angemessene mechanische Stabilität auf. Studien des Geräteherstellers haben gezeigt, dass der Si-Filter für die FTIR-Mikroskopie und Bildgebung von MP-Proben am besten geeignet ist.

Aus genannten Gründen wird auf den Reflexionsmodus verzichtet und der ATR-Modus nur bei Partikeln, deren Grösse $>500 \mu\text{m}$ beträgt, eingesetzt. Die kleineren MP-Partikel werden ausschliesslich im Transmissionsmodus gemessen.

3.6.2 Partikelextraktion

Im Labor wurden die Mantanetze über eine Filterkaskade gespült (grob, mittel, fein [ca. 1.4, 0.2 und 0.063mm]). Grobe Organik auf dem Filter (Blätter, Äste, Insekten) wurde so abgespült und aussortiert. Die Filter wurden über einen Trichter in ein 3 L Becherglas gespült und dieses in mehreren Etappen in einem 1 L Rundkolben am Rotationsverdampfer getrocknet.



Abb. 10: Filterkaskade mit organischem Material, Mikro- und Makroplastikpartikel.

Zum Rückstand im Rundkolben wurde Eisensulfat und Wasserstoffperoxid gegeben, um die Restorganik zu zerstören. Anschliessend wurde der Inhalt erneut über den 63 μm Filter filtriert und der Rückstand wieder in den Rundkolben gebracht und erneut mit Wasserstoffperoxid und Eisensulfat weiter oxidiert. Dieser Schritt wurde bis zu zehnmal wiederholt. Eine Zentrifugation erlaubte die Abtrennung von mineralischen Bestandteilen und nicht gelösten Salzen.

Der gesamte Rückstand wurde schlussendlich über Siliziumfilter filtriert. Grobe Partikel ($> 500 \mu\text{m}$) wurden direkt auf ATR, kleine Partikel auf dem Filter wurden mit der Mikro-IR in Transmission gemessen.

3.7 Qualitätssicherung

Während aller Analyseschritte, von der Probenahme bis zur Analyse, wird auf kunststoffarme Arbeitsbedingungen geachtet. Dazu zählt die Vermeidung von Standard-Kunststoffprodukten (z. B. PP, PE oder PET). Als Alternative werden Metall, Glas oder Silikon verwendet. Der Umgang mit Proben im Labor erfolgt in einer Glove Box unter Ausschluss der Umgebungsluft.

Es wurden drei Nullproben/Blindwerte pro Messkampagne mitgeführt. Dies scheint nach aktuellem Wissensstand die beste Methode, um Kontaminationen während der Probenahme, Probenaufbereitung und Detektion zu erfassen.

Wiederfindungsraten mittels genau definierter Referenz-Kunststoffe werden für alle Analyseschritte berechnet. Das kann über eine Probenaufstockung von Realproben mit geeigneten Referenzmaterialien erfolgen oder durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten in geeigneten Referenzmischungen. Für dieses Projekt wird der Ansatz mit der Probenaufstockung gewählt. Dafür werden bei allen Probenahmen selbst zusammengestellte

MP-Standards beigefügt. Bei den Seeproben werden diese Standards vor dem schwimmenden Mantanetz ins Wasser gegeben und im Labor ausgezählt. So wird abgeschätzt, wie viele MP-Partikel ungefähr bei der Probenahme und den Arbeitsschritten im Labor verlorengehen.

Zudem wird bei jedem Arbeitsschritt, am jeweiligen Arbeitsort, ein offenes Becherglas platziert. Dieses dient dem Auffangen von Partikel aus der Luft, welche die Proben verschmutzen oder sogar verfälschen könnten, falls MP-Partikel aus der Luft in die bearbeitete Probe gelangen würden. Dieses Becherglas ist der sogenannte Blindwert und bei der Analyse der echten Probe kann abgeschätzt werden, wie viele der gefundenen Teilchen tatsächlich im Seewasser vorhanden waren und wie viele unbeabsichtigt dazugekommen sind – nämlich ungefähr so viele, wie sich im Blindwert auch finden lassen.

Ein Blindwert wurde bei der Probe 100-2 immer mitgeführt und wurde selber auch zentrifugiert. Anschliessend wurde der Überstand abgesaugt und filtriert. Das FTIR-Mikroskop erkannte einige Partikel, jedoch wurde nur ein Partikel als Kunststoff und zwar als Polyester identifiziert. Optisch waren mehrere Fasern erkennbar, die jedoch nicht richtig identifiziert werden konnten. Daraus lässt sich schliessen, dass zwar Kontamination vorhanden ist, aber dass diese für die hier angewandten Messmethoden zu klein ist, um gut messbar zu sein. Somit bestätigte der Blindwert die Resultate und dass der gemessene Kunststoff tatsächlich aus dem See und nicht aus dem Labor stammt.

Die Fehler bei der Stichproben- und Mantanetzbeprobung können nur näherungsweise quantifiziert werden, weil die Fehlerquellen mannigfaltig sind. Ein Fehler kann zudem naturgemäss nur bis zum Elementarfehler verringert werden, weil es unmöglich ist, absolut repräsentative Proben zu gewinnen. Dem wahren Wert kann man sich somit nur annähern.

4. Ergebnisse

Die erhaltenen Resultate werden in drei Grössenkategorien eingeteilt: Kunststoff-Teilchen mit einer Fläche von $> 5\text{mm}^2$ (Makroplastik), Kunststoffteilchen mit einer Fläche $> 1\text{mm}^2$, und Kunststoffteilchen mit einer Fläche $< 1\text{mm}^2$. Die Fläche wird dabei direkt von der Auswertungssoftware Spectrum gemessen. Die Resultate wurden mit der unter 3.5.1 angegebenen Formel berechnet.

4.1 Seewasserproben

Die Gesamtanzahl der Kunststoffpartikel wie auch die prozentuale Verteilung der verschiedenen vorkommenden Polymertypen fliessen in die Auswertung mit ein.

Die Resultate der MP-Untersuchung des Laboratoriums der Urkantone sollten mit möglichst vielen anderen Studien vergleichbar sein. Deshalb werden die Ergebnisse in Anzahl Kunststoffpartikel/Fläche angegeben, wie es in den meisten Studien der Fall ist.

Die Identifizierung erfolgte mittels FTIR-Analyse, wobei alle Partikel, die sich auf dem Filter sammelten, untersucht wurden.

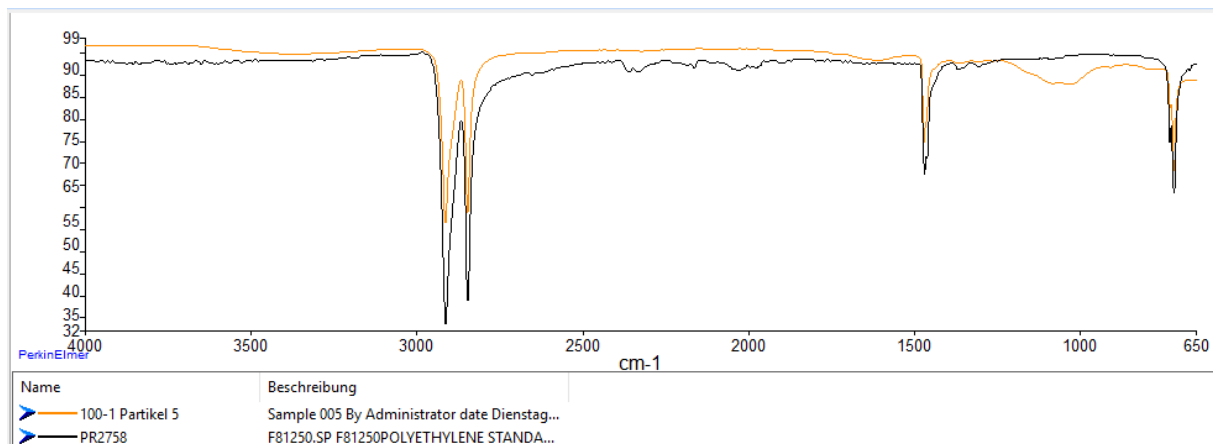


Abb. 11: Beispiel einer FTIR-Analyse eines MP-Partikels aus der 100µm (orange) Probenahme im Vergleich zum Referenzspektrum (schwarz).

Nach der Analyse des ganzen Filters wird das so erhaltene Messspektrum mit am besten passenden Referenzspektren verglichen (Abb. 11). Anschliessend können die Resultate direkt aus der Software exportiert werden: Anzahl Partikel, die am besten übereinstimmenden Referenzspektren sowie die Fläche der Partikel.

Tab. 2: Resultate Zusammenstellung aus der 300µm Probenahme.

	Gersau		Küssnacht		Sisikon	
	300-1	300-2	300-1	300-2	300-1	300-2
	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²
Messstrecke km	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Makroplastik	0	0	2222	2222	4444	4444
> 1mm	10000	3333	0	0	15556	16667
< 1mm	27778	16667	13333	3333	222222	11111
Kunststoff gesamt	37778	20000	15556	5556	242222	32222

Die in Tabelle 2 aufgeführten Messergebnisse zeigen, dass es innerhalb der gleichen Probenahmestelle grosse Unterschiede bezüglich des MP-Gehaltes gibt. Dies ist höchstwahrscheinlich der Tatsache geschuldet, dass ein kleiner Unterschied der Partikelanzahl durch die Berechnungsformel potenziert wird.

Tab. 3: Resultate Zusammenstellung aus der 100µm Probenahme.

	Gersau		Küssnacht		Sisikon	
	100-1	100-2	100-1	100-2	100-1	100-2
	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²	# Partikel / km ²
Messstrecke km	2.7	2.0	3.1	2.8	1.5	3.0
Makroplastik	1235	0	2151	0	26144	5556
> 1mm	11111	6667	11828	0	84967	63333
< 1mm	46914	28333	27957	122619	450980	71111
Kunststoff gesamt	59259	35000	41935	122619	562092	140000

Insgesamt wurden 12 Wasserproben auf MP hin untersucht. In allen Proben wurde mindestens ein Kunststoff Partikel identifiziert. Damit enthalten alle untersuchten Wasserproben MP. Die Gesamtübersicht der identifizierten Kunststoffe und ihre Häufigkeitsverteilung sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

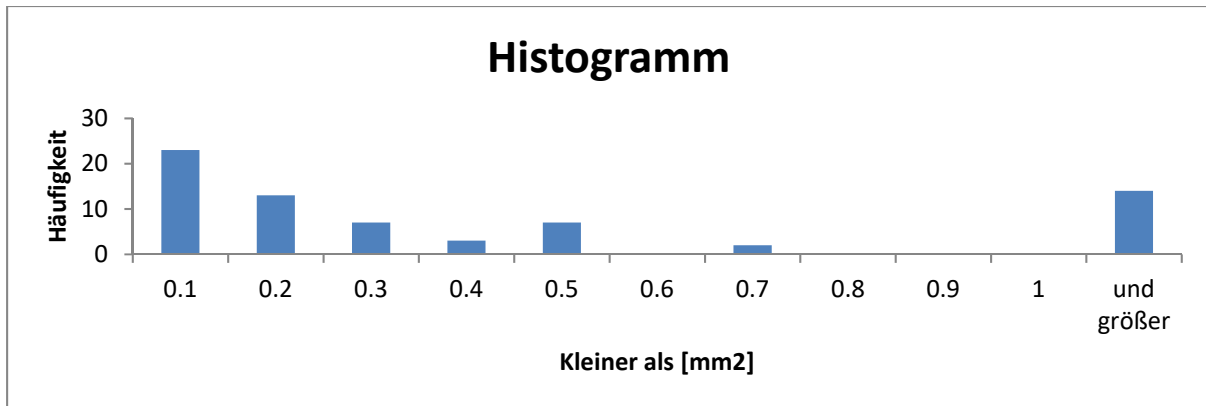


Abb.12: Grössenverteilung der Kunststoff-Partikel in den 100µm-Netzen

Die kleinsten gemessenen Partikel sind, unabhängig von der Maschenweite des Netzes, ungefähr gleich gross. Die 100µm-Netze wurden eher verstopft und benötigten eine aufwendigere Aufarbeitung im Labor. Es konnte gezeigt werden, dass die Netzgrösse tatsächlich einen Einfluss auf die Partikelanzahl pro Netz hat. Im Histogramm der Abbildung 12 sind die MP-Partikel nach Grösse geordnet. Was die Häufigkeit betrifft, so sind die MP-Partikel $\leq 0.3\text{mm}$ im Durchschnitt mit 52% am häufigsten vertreten. Leider konnte für die Grössenverteilung für die Partikel aus dem 300µm-Netz kein solches Histogramm erstellt werden, da die Grössen der Partikel erst nachträglich bestimmt wurden und darum nicht mehr ganz alle Partikel beinhalten.

Die chemische Beschaffenheit von Kunststoffen und MP, die normalerweise in schweizerischen Binnengewässern vorkommen, spiegelt die Nachfrage- und Produktionszahlen für Materialien mit einer Dichte, die niedriger als Wasser ist und daher schwimmen können (insbesondere PE, PP und PS).^{17, 18} Abbildung 13 zeigt die prozentuale Verteilung der verschiedenen Kunststofftypen, die in dieser Studie nachgewiesen wurden.

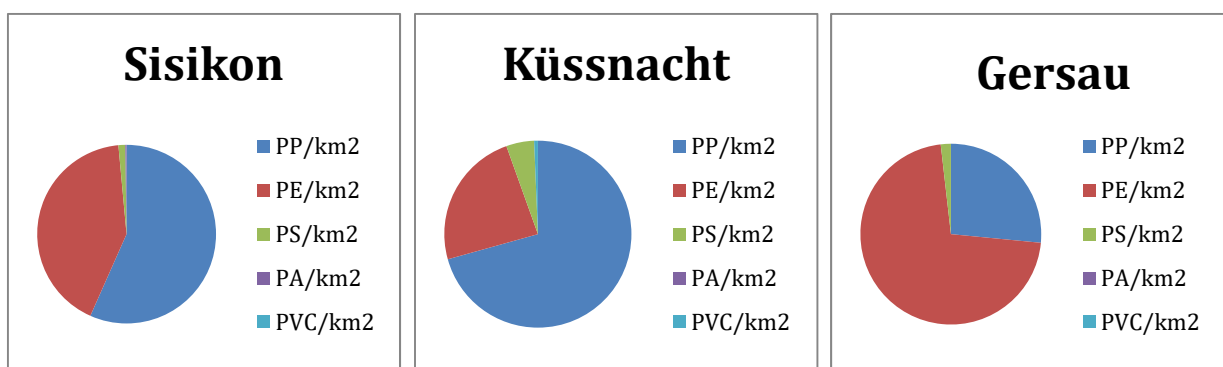


Abb.13: Häufigkeit der mittels FTIR-Analyse bestimmten Kunststoffe.

Tabelle 4 zeigt die Art der insgesamt hergestellten Polymere in der Europäischen Union im Vergleich zu den statistischen Daten die für die 12 Proben, die hier besprochen werden.

Tab. 4: Europäische Nachfragestatistiken für verschiedene Arten von Polymeren im Jahr 2016 (EU28 mit Norwegen und der Schweiz)¹⁹ im Vergleich zum prozentualen Anteil der Anzahl der verschiedenen Polymere dieser Studie.

Kunststofftyp	Anwendung	EU	VWS
Polyethylen (PE, HD und LD)	Verpackungen, Beutel, Folien, Tetra Pak	29.80%	46.00%
Polypropylen (PP)	Behälter, Autoteile, verschiedene Gegenstände	19.30%	51.70%
Polystyrol (PS)	Kisten, Sagex/Styropor-Schaumstoffe, Verpackungen	6.70%	2.70%
Polyvinylchlorid (PVC)	Rohre, verschiedene Baumaterialien	10%	<1.0%

Es wurden keine nicht schwimmenden Kunststoffe nachgewiesen, wie z. B. PVC und PET. Es zeigt sich auch ein höherer PE- und PP-Anteil als auf dem Markt. Die Beobachtung könnte aber auch auf die mögliche Hypothese eines leichteren Transports von Gegenständen mit geringer Dichte über Flüsse und Seen zurückgeführt werden. Die Anzahl MP-Partikel in Küssnacht war kleiner als bei Gersau bzw. Sisikon, was ein Indiz dafür ist, dass stark frequentierte Strassen einen Einfluss auf die MP-Einträgen haben könnten. Polyethylen (PE) ist der weltweit mit Abstand am häufigsten verwendete Kunststoff und wird in erster Linie für Verpackungen verwendet. Polypropylen (PP) ist der am zweithäufigsten verwendete Standardkunststoff.

Tab. 5: Resultate Zusammenstellung aus der 100µm Probenahme.

Probenahmeort	PP/km ²	PE/km ²	PS/km ²	PA/km ²	PVC/km ²
Küssnacht	32799	11085	2235	0	298
Gersau	19398	52423	1312	0	0
Sisikon	138486	102347	3034	556	0

Zur Bewertung der Qualität dieses analytischen Verfahrens wurde die Wiederfindungsrate, wie unter 3.7 beschrieben, herangezogen. Beträgt die Wiederfindungsrate der von uns zugegebenen Teile 100 %, hat es während des gesamten analytischen Verfahrens keine Verluste dieser Teile gegeben (Abb. 2).

Die Wiederfindungsrate (Wfr) über beide Maschenweiten beträgt 78 % bei einer Standardabweichung (σ) von 20.2 %. Dies ist ein Indiz für Substanzverluste. Betrachtet man die Wiederfindungsraten beider Maschenweiten getrennt, so erhält man für das Mantanetz mit der Maschenweite von 300µm eine Wfr von 72 % bei einer Standardabweichung (σ) von 24.1 % und 100 µm eine Wfr von 85.5 % bei einer Standardabweichung (σ) von 12.8 %.

Da diesbezüglich nur zwei identische Probenahmen stattfanden ist die Berechnung des Mittelwertes, des Medians und der Standardabweichung nicht sinnvoll.

4.2 Sedimentproben

Die Sedimentproben wurden an drei Orten am Seeufer erhoben. Hopfräben wurde dabei ausgesucht um den Effekt der Zeit auf den MP-Gehalt zu demonstrieren. Der Grund liegt darin, dass der Sand drei Monate vor der Probenahme gewechselt wurde. So lässt sich auch erklären, warum keine MP-Partikel gefunden wurden. Bei den restlichen Probenahmeorten wurden hauptsächlich PP, PE und PS nachgewiesen.

Tab. 6: Resultate Zusammenstellung aus der 100 μ m Probenahme.

	Probenmenge [kg]	PP/kg	PE/kg	PS/kg	EVA/kg	Silikon/kg	Nylon/kg	Σ aller Teile/kg
Hopfräben	1.0255	0	0	0	0	0	0	0
Lido Küssnacht	1.0645	13	3	3	2	0	1	15
Lido Brunnen	0.89	24	5	4	1	0	1	19

Tabelle 6 zeigt ein ähnliches Bild wie die Resultate der Oberflächenwasserproben (Tab. 4, 5), was die Reihenfolge der am häufigsten nachgewiesenen Kunststoffe betrifft.

Die Wirkung des Windes, der Strömungen und die die Art und Körnung des Substrats (hauptsächlich Sand oder Sandkörner) könnten auf die „Lagerung“ der MP-Partikel eine Rolle spielen. Die Phänomene der Ablagerung/Suspension bleiben auch nach dieser Studie weitestgehend unbekannt, was Schlussfolgerungen über die MP-Verteilung und der MP-Gehalte im Sediment schwierig macht und wenig Raum für Interpretationen zulässt.

Die Wiederfindungsrate (Wfr) bei den Sedimentproben beträgt im Durchschnitt 62 % bei einer Standardabweichung (σ) von 26.1 %. Dies ist ein Indiz für Substanzverluste. Die relativ hohe Standardabweichung (σ) zeigt, dass der Prozess von der Probenahme bis zur Analyse hin mit einem grossen Fehler behaftet ist. Die Zugabe der QS-Partikel erfolgte vor dem Einstechen. Es wurde ein QS-Partikel pro „Einstechquadrat“ (siehe Abb. 3) zugegeben.

5. nationaler Vergleich

Da die Ergebnisse der Schweizer-Studien zum Vorkommen von MP sehr stark von der Probenahme, -vorbereitung und -identifikation abhängen und zusätzlich diverse Einheiten zur Beschreibung der Ergebnisse verwendet werden, ist es äusserst wichtig, die Studien zu vergleichen (z. B. unterschiedliche MP-Grössen, -Formen und -Sorten), welche die Daten auf dieselbe Art und Weise ermittelt haben.

Aus der Faure-Studie⁴ geht hervor, dass die durchschnittliche Anzahl an MP-Partikeln in den schweizerischen Binnengewässern bei 91000 MP/km² liegt. Der in dieser Studie ermittelte Wert für MP-Partikeln im VWS beträgt 58889 MP/km². Verkleinert man die Maschenweite um Faktor 3 so verdreifacht (160151 MP/km²) sich beinahe die Anzahl MP-Partikel/km². Ob dieses Verhalten einem linearen Zusammenhang unterliegt, lässt sich auf Grund der wenigen Daten, die man in diesem Projekt erhoben hat, schwer sagen. Da die 100 μ m Maschenweite nur in dieser Studie zur Anwendung kam, ist kein direkter Vergleich mit den Studien zuvor möglich.

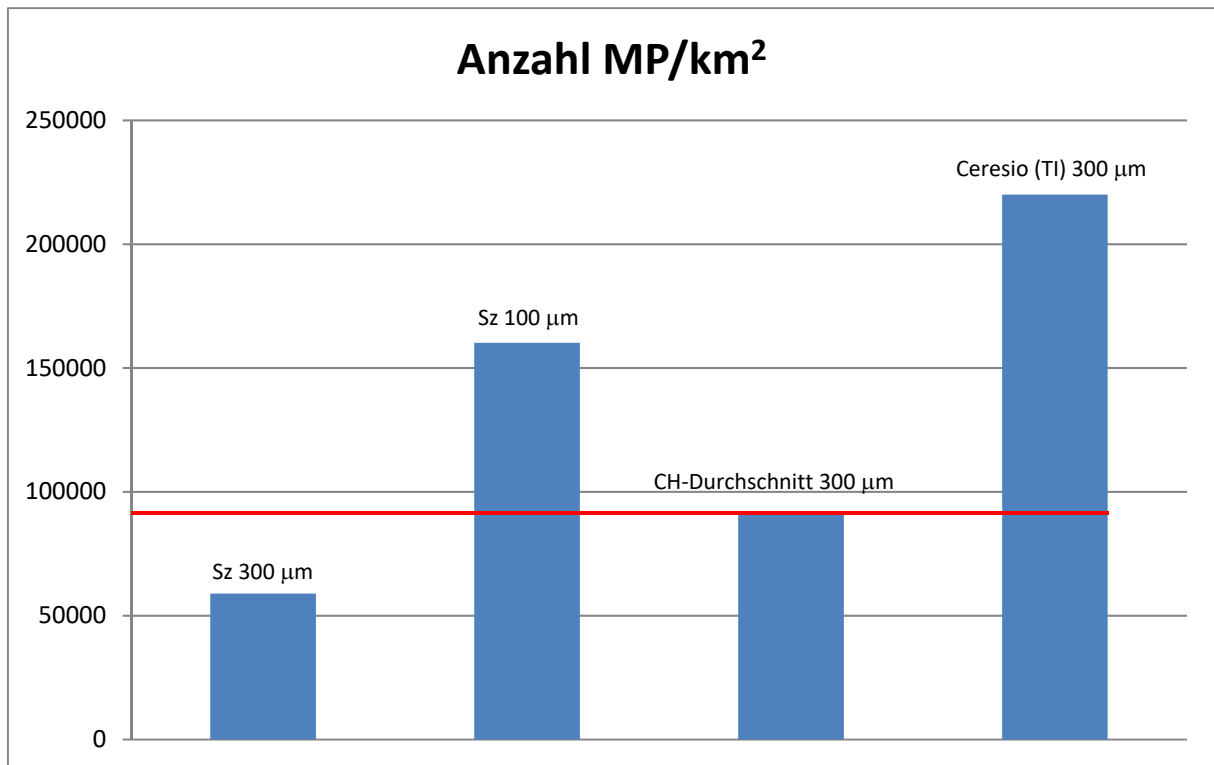


Abb.14: Vergleich der Anzahl MP-Partikel pro km² in den schweizerischen Binnengewässern. Die angegebene Zahl bezieht sich auf die Maschenweite in [µm], die für die Studien verwendeten Mantanetzen.

6. Diskussion der Ergebnisse

Diese Studie liefert die ersten Ergebnisse über das Vorkommen von MP im Vierwaldstättersee (nur Schwyzer Teil), welche die ersten Daten der EPFL für die anderen Schweizer Seen aus dem Jahr 2014 ergänzen. MP wurde in allen 12 untersuchten Proben gefunden, während Makroplastik in 8 Proben gefunden wurde. Wie bereits in anderen Studien festgestellt, sind die Konzentrationen sehr unterschiedlich. Der Durchschnitt von 58889 Partikeln MP pro km² liegt etwa halb so hoch wie der Schweizer Durchschnitt laut der EPFL-Studie. Daher kann das Vorhandensein von Kunststoffen und MP im VWS, wie auch in anderen Schweizer und ausländischen Seen, als allgegenwärtig angesehen werden. Die physikalische und chemische Typologie der Kunststoffe im VWS entspricht den Erwartungen. Diese Studie zeigt, dass die MP-Konzentrationen im Vierwaldstättersee ähnlich gross sind, wie in anderen Schweizer Seen. Die meistgefundenen Kunststoffe sind PP und PE, wie es auch in anderen Studien der Fall war.⁵

Die gefundenen Konzentrationen und Polymertypen sind folglich sehr plausibel und mit anderen Studien vergleichbar. Die chemische Natur der Polymere, mit Ausnahme von Materialien, die zu schwer sind, um zu schwimmen, und daher in dieser Studie nicht gefunden wurden, spiegelt die Nachfrage- und Produktionsdaten wieder. Sie setzen sich durch in der Reihenfolge:

PP (Polypropylen) > PE (Polyethylen) > PS (Polystyrol).

Die Messergebnisse der Sedimentproben aus den Seeufern zeigen, dass die Zeit, bis zur Probenahme, falls sie äusseren Einflüssen unterliegt, eine Einwirkung auf die Verteilung und der Konzentration der MP-Partikel hat. Jüngste Untersuchungen über den Genfersee deuten darauf hin, dass die Polymere aus Sedimenten oft viel älter sind als die aus Oberflächengewässern und

eine erhöhte ökotoxikologische Relevanz zeigen, aufgrund des möglichen Vorhandenseins von verbotenen Zusatzstoffen (z. B. Schwermetalle, bromierte Flammschutzmittel usw.).¹¹

Mit der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass der MP-Gehalt in Schweizer Seen in den zuvor durchgeführten Studien generell unterschätzt wurde, da nur mit Mantanetzen mit einer Maschenweite von 0.3 mm gearbeitet wurde. Die Häufigkeit von MP-Partikel nimmt jedoch mit sinkender Partikelgrösse zu. Dies führt dazu, dass man eine fast dreimal so hohe Anzahl MP-Partikel findet, wenn man ein Mantanetz mit einer Maschenweite von 0.1 mm verwendet. Daher empfehlen wir bei weiteren Studien eine Maschenweite von 0.1 mm zu verwenden. Dies führt zu repräsentativeren Resultaten, da ansonsten ein Grossteil der Partikel nicht berücksichtigt werden. Ebenso ist es denkbar, dass die kleineren MP-Partikel aus anderen als den hier erörterten Quellen (z. B. Reifenabrieb) stammen und daher einen neuen Blickwinkel auf die MP-Einträge eröffnen könnte.¹²

Der VWS wurde bisher noch nie als Ganzes auf das MP-Partikel-Vorkommen untersucht. Deshalb ist dieses Projekt ein wichtiger Meilenstein in der Untersuchung des VWS auf MP. Diese Studie umfasst die Grundlage für eine allfällig spätere und umfänglichere Untersuchung im ganzen VWS.

Das Vorhandensein von MP im Wasser darf auf keinen Fall ignoriert werden. Nach dem notwendigen Prinzip der Vorbeugung ist es notwendig, die Umsetzung wirksamerer Massnahmen zur Verringerung ihrer Freisetzung zu bewerten unter Berücksichtigung der Kosten möglicher Massnahmen im Verhältnis zu ihrem Nutzen. In der Schweiz werden jedes Jahr etwa eine Million Tonnen Kunststoffe verbraucht, was in etwa 100 kg pro Kopf entspricht.¹⁴ Leider entgeht ein kleiner Teil der Kunststoffabfälle, sei es durch schlechtes Verhalten, Verluste während des Transports oder der Lagerung, Abnutzung oder andere Verschleisserscheinungen oder andere Gründe, in die Umwelt verloren. Zu diesen Mechanismen kommt noch das primäre MP hinzu, das bewusst in Produkten verwendet wird, die in den Abfluss gespült werden und, wenn auch in geringerer Masse, über Kläranlagen in die Umwelt gelangen können.

Erst nach weiteren Untersuchungen wird es möglich sein, die Wirksamkeit der bereits eingesetzten technischen Massnahmen zu beurteilen. In jedem Fall ist zu bedenken, dass leider weltweit die Mengen der Produktion von Kunststoffen nach wie vor stetig zunimmt.¹⁵

Bisher ist noch nicht klar, ob und in welchem Ausmass MP schädlich für die Umwelt und die Menschen ist. Es wird vermutet, dass das noch kleinere Nanoplastik schädlichere Auswirkungen auf Lebewesen hat.²⁰ Es besteht weiterhin ein grosser Forschungsbedarf und dieses Projekt ist ein kleiner, aber wichtiger Bestandteil der MP-Bestimmung in der Schweiz.

Ausblick

Die vorliegende Studie zeigte, dass der VWS ebenfalls mit MP belastet ist. Deren Quelle ist jedoch nach wie vor unklar. Daher empfiehlt das Laboratorium der Urkantone, in einer Folgestudie die möglichen Quellen des MP näher zu untersuchen. Mögliche Quellen, welche sich zu untersuchen lohnen könnten, wären die Ausläufe diverser ARA's, deren Wasser über Flüsse in den VWS gelangen. Da Reifenabrieb häufig als mögliche Quelle von MP genannt wird, wäre auch eine Untersuchung von SABA's empfehlenswert. Zudem empfehlen wir, allfällige Folgeuntersuchungen auf den gesamten See auszuweiten, da infolge Durchmischung und Fließdynamik unweigerlich der gesamte See betroffen ist.

7. Dank

Ein besonderer Dank gilt unsere Praktikanten*innen Anna Lea Bösel, Nadine Krieger und Nino Perren sowie allen beteiligten des Laboratoriums der Urkantone. Ebenfalls möchten wir uns beim Amt für Gewässer Schwyz bedanken, da ohne dessen Unterstützung diese Studie nicht möglich wäre.

8. Quellenverzeichnis

- [1] Microplastics – ECHA, Oekotoxzentrum. «Mikroplastik in der Umwelt, Infoblatt»
- [2] Oekotoxzentrum «Mikroplastik in der Umwelt, Infoblatt»
- [3] Agorastos, Nikos. «Mikroplastik im Vierwaldstättersee – Projektskizze»
- [4] Faure, Florian, und Luiz Felipe de Alencastro. (2014) «Evaluation de la pollution par les plastiques dans les eaux de surface en Suisse».
- [5] Faure F., Demars C., Wieser O., Kunz M. e de Alencastro F.L. (2015). Plastic pollution in Swiss surface waters: nature and concentrations, interaction with pollutants. *Environmental Chemistry*, 12, 5, 582-591.
- [6] Angaben der EAWAG Kastanienbaum – Luzern.
- [7] Campanale, Claudia, u.a. «A Practical Overview of Methodologies for Sampling and Analysis of Microplastics in Riverine Environments»
- [8] Wendt-Potthoff, Katrin, u. a. «Mikroplastik in Binnengewässern»
- [9] Perkin Elmer, «FT-IR Grundlagen | ALPHA II»
- [10] Robertson, Ian. «The application of Infrared microscopy for the analysis of microplastics in water-borne environmental samples»
- [11] Filella M. e Turner A. (2018). Observational study unveils the extensive presence of hazardous elements in beached plastics from lake Geneva. *Frontiers in environmental science*, 6, 1-8.
- [12] Grigoratos T. e Martini G.(2014). Non – exhaust traffic related emissions. Brake and tyre wear PM. Literature review. JRC Science and Policy Reports, Commissione Europea.
- [13] Swiss recycling rivista. (2018). *Spezialkunststoffe*, 12, 1-16.
- [14] Plastic Europe – Association of Plastics Manufacturers. (2018). *Plastics – the Facts 2017: an analysis of European plastics production, demand and waste data*.
- [15] Limbach M. (2018). *Nachrichten aus der Chemie*, 66, 334-335.
- [16] HANDBUCH zur Probenahme und Probenvorbereitung für Schadstoffuntersuchungen in Böden, BUWAL.
- [17] Faure F., Demars C., Wieser O., Kunz M. e de Alencastro F.L. (2015). Plastic pollution in Swiss surface waters: nature and concentrations, interaction with pollutants. *Environmental Chemistry*, 12, 5, 582-591.
- [18] Buob G., Solcà N., Forni E. (2019). Microplastiche: una macro-realtà anche per il Ticino? *Dati Statistiche e società*. XIX (1), 65-71.

^[19] Plastic Europe – Association of Plastics Manufacturers. (2018). Plastics – the Facts 2017: an analysis of European plastics production, demand and waste data. Rapporto disponibile al sito: www.plasticseurope.org

^[20] Oekotoxzentrum. «Mikroplastik in der Umwelt, Infoblatt», Borchard-Becker, Alexandra. «Was ist Nanoplastik? Ist es schädlicher als Mikroplastik?»

^[21] Kreider, Marisa L., Julie M. Panko, Britt L. McAtee, Leonard I. Sweet, und Brent L. Finley. „Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies.“ *Science of The Total Environment*, Vol. 408, 2010: 652-659.