



BUNDESAMT FÜR
SEESCHIFFFAHRT
UND
HYDROGRAPHIE



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

**Entwicklung und Evaluation einer Methode zur Untersuchung
von Korrosionsschutzbeschichtungspartikeln aus Offshore
Windparks in marinen Sedimenten mittels Dichteseperation**

Bachelorarbeit

im Studiengang Umwelttechnik

Vorgelegt von

Helen Isabel Parry



Hamburg, den 27.03.2024

- 1. Gutachterin:** Prof. Dr. Gesine Witt (HAW Hamburg)
- 2. Gutachter:** Dr. Torben Kirchgeorg (BSH)

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt im Labor des Bundesamts für
Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH)

Zusammenfassung

Die Verschmutzung der Umwelt durch Kunststoffe ist ein weltweit ubiquitäres verbreitetes Problem, das im Hinblick auf die Gefährdung der Meeresumwelt und der menschlichen Gesundheit, insbesondere durch Mikroplastik, zunehmend an Bedeutung gewinnt. Eine bisher wenig beachtete Quelle von Mikroplastik in der Umwelt sind Farb- und Beschichtungspartikel. Sie werden vielfältig eingesetzt und im maritimen Bereich als Korrosions- oder Antifoulingschutz auf Offshore-Strukturen oder Schiffen aufgetragen, wo sie durch Abrieb und Abnutzung eine Quelle für Beschichtungspartikel in der Meeresumwelt darstellen.

Die Quantifizierung von Beschichtungspartikeln in verschiedenen Matrices der Meeresumwelt war bisher jedoch schwierig, da sie häufig aus Analysen von Mikroplastik-Partikeln ausgeschlossen werden, obwohl sie in ihrer Größe und Zusammensetzung (Polymer und Additive) ähnlich sind. Aufgrund ihrer höheren Dichte und einer anderen Partikelbeschaffenheit können sich Beschichtungspartikel jedoch in Analysemethoden anders verhalten als herkömmliche Mikroplastik-Partikel, so dass eine genaue Risikoabschätzung hinsichtlich des Verbleibs und der Auswirkungen von Beschichtungspartikel in der Umwelt bisher nicht möglich war. Dies ist jedoch insbesondere im Hinblick auf die wachsende Offshore-Windenergieindustrie und die damit verbundenen Emissionen von Bedeutung.

Daher wurde in dieser Arbeit die Analysemethode der Dichteseperation, die häufig für die herkömmliche Mikroplastikanalyse verwendet wird, für die Analyse von Beschichtungspartikeln weiterentwickelt. Dazu wurden Sedimentproben mit gespikten Beschichtungspartikeln (Epoxidharz und Polyurethan-Acrylat), wie sie auch in der Offshore-Windindustrie verwendet werden, mit einer Natriumbromid-Lösung (Dichte $\sim 1,53 \text{ g/cm}^3$) voneinander getrennt. Aus den Messergebnissen mittels Py-GC/MS wurden die Wiederfindungsraten berechnet und bewertet.

Es zeigte sich, dass die Wiederfindung der Beschichtungspartikel von der Partikeldichte abhängig ist, da die Wiederfindung der Beschichtungspartikel mit geringerer Dichte (Polyurethan-Acrylat-Beschichtung, Dichte: $1,21 - 1,4 \text{ g/cm}^3$) mit der Natriumbromid-Lösung erfolgreicher war als die Wiederfindung der Beschichtungspartikeln mit höherer Dichte (Epoxid-Beschichtung, Dichte $\sim 1,6 \text{ g/cm}^3$). Darüber hinaus konnten Unterschiede in den Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der verwendeten Digestionsmethode festgestellt werden.

Abstract

Pollution of the environment by plastics is a ubiquitous global problem that is becoming increasingly important in terms of the threat to the marine environment and human health, particularly from microplastics. One source of microplastics in the environment that has received little attention to date is paint and coating particles. They are used in a variety of ways and are applied in the maritime sector as corrosion or antifouling protection on offshore structures or ships, where they represent a source of coating particles in the marine environment through abrasion and wear.

However, the quantification of coating particles in different matrices of the marine environment has so far been difficult, as they are often excluded from analyses of microplastic particles, although they are similar in size and composition (polymer and additives). However, due to their higher density and a different particle composition, coating particles can behave differently in analytical methods than conventional microplastic particles, so that an accurate risk assessment regarding the fate and impact of coating particles in the environment has not been possible so far. However, this is particularly important with regard to the growing offshore wind energy industry and the associated emissions.

Therefore, the density separation analysis method, which is often used for conventional microplastic analysis, was further developed for the analysis of coating particles in this work. For this purpose, sediment samples were spiked with coating particles (epoxy resin and polyurethane acrylate), such as those used in the offshore wind industry, which were then separated from each other using a sodium bromide solution (density $\sim 1.53 \text{ g/cm}^3$). The recovery rates were calculated and evaluated from the measurement results using Py-GC/MS.

It was found that the recovery of the coating particles depends on the particle density, as the recovery of the coating particles with lower density (polyurethane coating, density: $1,21 - 1,4 \text{ g/cm}^3$) with the sodium bromide solution was more successful than the recovery of the coating particles with higher density (epoxy coating, density $\sim 1.6 \text{ g/cm}^3$). In addition, differences in recovery rates were observed depending on the particle size and the digestion method used.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	X
1. Einleitung.....	1
2. Stand der Forschung	3
2.1 Farben und Beschichtungen und ihre Anwendungen	3
2.2 Anwendung von Korrosionsschutzbeschichtungen an Offshore- Windenergieanlagen.....	6
2.3 Quellen und Eintragspfade von Beschichtungspartikel in die Umwelt.....	8
2.4 Verbleib von Beschichtungspartikeln in der Umwelt	10
2.5 Toxizität von Beschichtungen	11
2.6 Reglementierungen	13
2.7 Analyse von Beschichtungspartikeln in Umweltproben	15
3. Material und Methoden	18
3.1 Chemikalien	18
3.2 Methodenentwicklung.....	19
3.2.1 Dichteseperation	19
3.2.2 Digestion	20
3.3 Probenvorbereitung.....	20
3.3.1 Sediment	21
3.3.2 Partikel	21
3.3.3 Herstellung von Spike-Proben	24
3.4 Methodentests.....	25
3.5 Pyrolyse-GC/MS Probenvorbereitung	28
3.6 Instrumentelle Analyse	28
3.7 Auswertung	29
3.8 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle	33
4. Ergebnisse und Diskussion	34
4.1 Wiederfindung in Abhängigkeit vom Beschichtungstyp (EP und PUR-Ac)	34

4.2	Wiederfindung in Abhängigkeit von Partikelgröße	40
4.3	Wiederfindung in Abhängigkeit von der verwendeten Digestionsmethode	42
4.4	Wiederfindung in Abhängigkeit vom Ultraschallen des Filter	46
4.5	Methodendiskussion	48
5.	Fazit und Ausblick	52
6.	Literaturverzeichnis	54
Anhang		I
Eidesstattliche Erklärung.....		VII

Abkürzungsverzeichnis

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard
AFS	Antifouling Systems
ATM	Atmosphärische Zone
BADGE	Bisphenol Diglycidylether
BAW	Bundesanstalt für Wasserbau
BMA	Butylmethacrylat
BPA	Bisphenol A
BPADME	Bisphenol A dimethyl ether
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
CLP	Regulation on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures
DIN	Deutsches Institut für Normung
EC10	Effect Concentration at which 10 % effect
ECH	Epichlorhydrin
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EN	Europäische Normung
EP	Epoxidharz
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HCl	Chlorwasserstoff
HNO ₃	Salpetersäure
Intern.	International
ISO	International Organization for Standardization
KOH	Kaliumhydroxid
MEPC	Marine Environment Protection Committee
MMA	Methylmethacrylat
MP	Mikroplastik
NaBr	Natriumbromid
NaCl	Natriumchlorid
NaClO	Natriumhypochlorid
NaI	Natriumiodid
NaOH	Natriumhydroxid

NOEC	No observed effect concentration
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
OWEA	Offshore-Windenergieanlage
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PFS	Poly(4-fluorstyrol)-Lösung
Ph. Eur	<i>Pharmacopoea Euopaea</i>
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
RAL	Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Kovats Retentionszeit-Index
SDB	Sicherheitsdatenblatt
SSES	Sanots-São Vicente Estuarine System
SWZ	Spritzwasserzone
TBT	Tributylzinn-Verbindung
TMAAc	Tetramethylammoniumacetat
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TWZ	Gezeitenzone
UWZ	Unterwasserzone
v:v	volume by volume
ZnBr ₂	Zinkbromid
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reaktion von Bisphenol A mit Epichlorhydrin zu Epoxidharz. Epoxidgruppe orange markiert (veränderter Nachweis (Weiss, 1997)).....	5
Abbildung 2: Reaktion eines Polyisocyanats mit einer Hydroxyl-Gruppe zu Polyurethan. Polyurethan-Gruppe orange markiert (veränderter Nachweis (Weiss, 1997)).....	6
Abbildung 3: Die unterschiedlichen Zonen einer Offshore-Windkraftanlage - UWZ=Unterwasserzone, TWZ=Gezeitenzone, SWZ=Spritzwasserzone und ATM=Atmosphärische Zone (Kirchgeorg et al., 2018).....	8
Abbildung 4: Eintragspfade und Verbleib von Farb- und Beschichtungspartikeln in der Umwelt (Turner, 2021).....	10
Abbildung 5: Sieben (a, b) und Homogenisierung (c) der getrockneten Sedimentprobe (Eigene Aufnahmen)	21
Abbildung 6: Beschichtungen auf Edelstahlplatten nach der Partikelherstellung: International (Interzone 954 RAL 7035 (a), Interzone 954 RAL 9010 (b), Interthane 990 RAL 1003 (c)), Hempel (Hempadur 45753 RAL 12340 (d), Hempadur 45753 RAL 50630 (e), Hempthane 55610 RAL 1023 (f)) (Eigene Aufnahmen).....	23
Abbildung 7: Beschichtungspartikel im Mörser (a), Siebung über 500 µm Sieb (b), Filtration Beschichtungspartikel (c) (Eigene Aufnahmen)	24
Abbildung 8: Dichteseperationseinheit gefüllt bis zum 1. (a) und 2. Füllstand (b) (Eigene Aufnahmen)	26
Abbildung 9: Proben mit Partikeln $\leq 500 \mu\text{m}$ (a) und $> 500 \mu\text{m}$ (b) auf PTFE-Filtern (Eigene Aufnahmen)	27
Abbildung 10: Mittlere Wiederfindungsraten der Verbindungen Anisol, BPADME, MMA und BMA für alle Proben	37
Abbildung 11: Wiederfindungsraten von Anisol in Abhängigkeit von der Partikelgröße.....	41
Abbildung 12: Wiederfindungsraten von Butylmethacrylat in Abhängigkeit von der Partikelgröße.....	42
Abbildung 13: Vergleich der Wiederfindungsrate von Anisol von den Digestionsmethoden	43
Abbildung 14: Vergleich der Wiederfindungsrate für BMA von den Digestionsmethoden (Zu beachten ist der veränderte y-Achsenabschnitt im Vergleich zu Abb. 13).....	44

Abbildung 15: Vergleich der Probenmaterialmasse mit und ohne Ultraschallen des Filters.....	47
Abbildung 16: Wiederfindungsraten für Partikel $\leq 500 \mu\text{m}$ von Anisol und Butylmethacrylat mit und ohne Ultraschallen des Filters	48
Abbildung 17: Abgenutzte Rührfischchen (Eigene Aufnahme).....	50
Abbildung 18: Darstellung der Wiederfindungsraten aller Proben in Abhängigkeit vom Messtag ohne Blindproben und Ausreißer	51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Liste der verwendeten Chemikalien.....	19
Tabelle 2: Liste aller verwendeten Beschichtungen	22
Tabelle 3: Anzahl der Proben in den unterschiedlichen durchgeführten Tests.	25
Tabelle 4: Parameter der Py-GC/MS.....	29
Tabelle 5: Ausgewählte Identifizierungsverbindungen der Py-GC/MS-Analyse.....	31
Tabelle 6: Bestimmungsmaß R^2 für die ausgewählten Identifizierungsverbindungen	32
Tabelle 7: Berechnete Wiederfindungsraten aller Proben, deren Mittelwerte, Minimum und Maximum.....	36

1. Einleitung

Kunststoffe sind heute in fast allen Lebensbereichen zu finden. Sei es in Kosmetika, Kleidung, Reinigungsmitteln, Düngern oder auch in Gewässern, Böden, Lebewesen und im Trinkwasser (Umweltbundesamt, 2019). Es handelt sich um ein ubiquitäres Problem, mit dem sich Politik und Forschung bereits intensiv beschäftigen (Turner, 2021). Kunststoff macht zwischen 50 % und 90 % des gesamten weltweit gefundenen Meeressmülls aus (Agamuthu et al., 2019). Insbesondere die Verschmutzung der Meeresumwelt durch Mikroplastik (MP) (< 5 mm) ist ein globales Problem (Song et al., 2015). Schätzungen gehen von mehr als 100 Millionen Makroplastikpartikeln (> 25 mm) und 51 Billionen MP-Partikeln weltweit aus (Agamuthu et al., 2019). Kunststoff stellt aufgrund seiner Persistenz ein Gefahrenpotenzial dar, insbesondere im Meer, da der Abbauprozess dort u.a. durch niedrige Temperaturen sehr langsam ist (Andrady, 2015).

Bei MP wird zwischen primärem und sekundärem MP unterschieden (Rochman et al., 2019). Primäres MP gelangt bereits in einer Größe < 5 mm in die Umwelt, z.B. als Mikrokügelchen aus Körperpflegeprodukten oder Granulate, die das Ausgangsmaterial für die Kunststoffproduktion sind. Sekundäres MP hingegen gelangt in Form von Makroplastik in die Umwelt und wird durch äußere Umstände sowie physikalische, chemische und biologische Prozesse in Partikel < 5 mm zerkleinert (Rochman et al., 2019).

Kunststoffe bestehen aus langen Molekülketten (Polymeren) (Kiy, 2003), denen für verschiedene Verwendungszwecke Additive, wie z.B. Farbstoffe/Pigmente, Weichmacher, Flammschutzmittel und Stoffe zur Verlangsamung des Materialabbaus durch Sauerstoff (Antioxidationsmittel), Wärme und Licht (UV-Stabilisatoren) hinzugefügt werden (Lambert & Wagner, 2018).

Es gibt bereits viele Studien zu dem Thema MP in der Meeresumwelt (Turner, 2021). Eine Stoffgruppe im Zusammenhang mit MP ist jedoch bisher wenig beachtet worden. Farben, Korrosionsschutz- und Antifouling-Beschichtungen, die in vielen Bereichen zu dekorativen oder schützenden Zwecken eingesetzt werden, bestehen aus Kunststoffpolymeren (durchschnittlich zu 37 %) (Paruta et al., 2021) und Additiven (Turner, 2021). Damit fallen sie nach der Definition der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) in die Kategorie Mikrokunststoffe, die als „*feste Kunststoffpartikel, die aus Gemischen von Polymeren und funktionalen Zusatzstoffen bestehen.*“ (ECHA, o. J.) definiert sind. Der Einfachheit halber werden diese Arten der

Beschichtungen im Folgenden unter dem Ausdruck „Farben und Beschichtungen“ zusammengefasst.

Schätzungen zufolge gelangen 40 % der verwendeten Farben und Beschichtungen durch unsachgemäße Handhabung in die Umwelt, was einer durchschnittlich jährlichen Freisetzung von ca. 7,4 Mt Plastik (~63 % in Form von MP) aus Farben entsprechen würde, von denen ca. 63 % an Land und 37 % in Gewässern freigesetzt werden. Damit wären Farben und Beschichtungen mit einem Eintrag von 1,9 Mt/Jahr die größte MP-Quelle in den Meeren und Gewässern (Paruta et al., 2021). Andere Quellen, wie Reifenabrieb, Textilien und Granulaten in der Kunststoffproduktion tragen in Summe zu weniger als 1,5 Mt (Boucher & Friot, 2017; Paruta et al., 2021) bis 3 Mt (Lau et al., 2020; Paruta et al., 2021) pro Jahr zum Kunststoffeintrag in die Umwelt bei.

Die Offshore-Windenergieindustrie stellt dabei eine Quelle auf See dar, da dort unter anderem Korrosionsschutzbeschichtungen zum Schutz der Anlagen vor den Umweltbedingungen auf See eingesetzt werden (Kirchgeorg et al., 2018). Derzeit sind bereits 1.307 Offshore-Windenergieanlagen (OWEA) in der deutschen Nordsee und 259 in der deutschen Ostsee in Betrieb, wobei für die Zukunft ein weiterer Anstieg erwartet wird (Deutsche WindGuard, 2024).

Es ist anzunehmen, dass Farb- und Beschichtungspartikel bezüglich der Aufnahme durch Organismen und der Übertragung von Schadstoffen ähnliche Auswirkungen haben wie Kunststoffe (Gaylarde et al., 2021). Außerdem zerfallen getrocknete Farb- und Beschichtungspartikel ebenso wie MP-Partikel in immer kleinere Partikel und können in der Umwelt nachgewiesen werden (Turner, 2021).

Die Problematik der Farben und Beschichtungen ist jedoch trotz der hohen Schätzungen noch nicht in den Vordergrund der MP-Problematik gerückt. Dies wird durch den geringen Forschungsstand bezüglich der Auswirkungen und des Verbleibs in der Umwelt sowie durch die allgemeine Uneinigkeit darüber, ob es sich dabei überhaupt um MP handelt, deutlich (Turner, 2021). Nur wenige Studien zu MP berücksichtigen auch Farb- und Beschichtungspartikel als Quellen für MP (Galafassi et al., 2019), was dazu führt, dass diese in vielen MP-Analysen u.a. in aquatischen Bereichen ausgeschlossen werden (Gaylarde et al., 2021). Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, dass es sich bei gelösten Beschichtungspartikeln um mehrschichtige Partikel aus unterschiedlichen und gleichen Formulierungen handelt, die Rückstände der darunter liegenden Oberfläche aufweisen, weshalb sie z.B. bei einer visuellen

Sortierung von MP nicht berücksichtigt werden (Turner, 2021). Außerdem haben viele Beschichtungen eine höhere Dichte als die meisten herkömmlichen Kunststoffe, weshalb die Beschichtungspartikel bei einer Dichteseparation mit den üblicherweise für MP-haltige Sedimentproben verwendeten Salzlösungen nicht erfasst werden (Turner, 2021). Darüber hinaus gibt es nur wenige allgemeine Regulierungen, die sich mit Korrosionsschutzbeschichtungen als potenzielle Umweltgefahr befassen (Wahrendorf et al., 2017).

Insbesondere im Hinblick auf die wachsende Offshore-Windenergieindustrie ist es von Bedeutung, eine weiterführende und angepasste Methode speziell für die Analyse von Korrosionsschutzbeschichtungspartikeln in Sedimenten zu entwickeln, um die Umweltbelastung durch diese Energieform untersuchen zu können, was die grundlegende Motivation für diese Arbeit darstellt. Daher war es das Ziel, eine Dichteseparationsmethode zu entwickeln, um zu testen, ob Beschichtungspartikel mit Natriumbromid (NaBr) von Sedimentproben getrennt werden können, ob es Unterschiede in den Wiederfindungen zwischen Beschichtungen gibt und wie ein Protokoll zur Analyse von Beschichtungspartikeln aussehen könnte.

2. Stand der Forschung

Im folgenden Kapitel werden die Anwendungen von Farben und Beschichtungen und deren Funktionsprinzipien bei Offshore-Windkraftanlagen erläutert. Anschließend werden weitere Quellen, ihr Verbleib in der Umwelt sowie ihre Toxizität näher betrachtet. Im Anschluss daran werden bestehende Regulierungen und der Stand der Umweltanalytik beschrieben.

2.1 Farben und Beschichtungen und ihre Anwendungen

Organische Beschichtungen sind disperse Mehrstoffsysteme, die hauptsächlich aus organischen Verbindungen bestehen (Sander et al., 2011). Sie werden als Barrieren zwischen der Umgebung und einer zu schützenden Oberfläche eingesetzt (Popov, 2015). Dabei schützen sie das Material vor äußeren Umwelteinflüssen, wie z.B. UV-Strahlung, Feuchtigkeit, Salzwasser, Sauerstoff und anderen Schadstoffen (Bentley, 2001). Dadurch verlängert sich die Lebensdauer des Objektes, da es durch den Schutz der Beschichtungen langsamer verschleißt (Paruta et al., 2021).

Organische Beschichtungen werden hauptsächlich in den Sektoren Architektur, der allgemeinen sowie der Automobilindustrie, der Schifffahrt/Marine, der Holzindustrie und bei Straßenmarkierungen genutzt (Paruta et al., 2021). Die Verwendung von

Farben und Beschichtungen im Architekturbereich ist mit 55 % der Gesamtnachfrage nach Farben und Beschichtungen am größten, dementsprechend sind auch die Verluste in diesem Bereich mit 48 % der gesamten Leckage am höchsten. Der Bereich Straßenmarkierungen trägt mit 2 % am wenigsten zur Gesamtleckage bei. Dies ist jedoch der Sektor, in dem die meisten der verwendeten Farben in die Umwelt freigesetzt werden (74 %) (Paruta et al., 2021).

Farben und Beschichtungen bestehen durchschnittlich zu 37 % aus Kunststoffpolymeren (Paruta et al., 2021), wobei der Anteil je nach Produkt zwischen 10 % und 90 % schwanken kann (Tamburri et al., 2022). Somit bestehen sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede zu herkömmlichen Kunststoffen (Turner, 2021). Während Kunststoffe aus synthetischen Polymeren wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) und Polystyrol (PS) hergestellt werden und einen höheren Polymeranteil haben (Turner, 2021), bestehen Farben und Beschichtungen aus natürlichen oder synthetischen Polymeren (Bindemitteln oder Harzen), wie Acryl-, Alkyd-, Chlorkautschukbindemittel und am häufigsten Polyurethan-, Epoxidbindemittel (Sander et al., 2011; Turner, 2021).

Aufgrund der unterschiedlichen Verwendungszwecke sind verschiedene Additive wichtig für die Funktion, Anwendung und Lagerung (Turner, 2021). Kunststoffe und Beschichtungen enthalten Additive wie anorganische Füllstoffe, Farbstoffe, Weichmacher, Biozide und Stabilisatoren, wobei der Anteil an Additiven und Füllstoffen in Farben und Beschichtungen höher ist. In Farben und Beschichtungen sind vor allem Verdickungsmittel, Trocknungsmittel, Emulgatoren, Haftvermittler und Antischleiermittel von Bedeutung. Diese Unterschiede machen sich auch in der physikalischen Form bemerkbar. Sie führen dazu, dass Farb- und Beschichtungspartikel dichter, kantiger, spröder und weniger transparent sind als herkömmliches Mikroplastik (Turner, 2021).

Die unterschiedliche Zusammensetzung in Bezug auf Additive und Pigmente beeinflusst, wie beschrieben, auch die Eigenschaften und Anwendungsbereiche der Beschichtungen (Turner, 2021). Farben und Lacke enthalten vor allem Pigmente, werden dadurch überwiegend dekorativ mit geringem Schutz gegen Umwelteinflüsse eingesetzt. Antifouling-Beschichtungen auf Schiffen enthalten Kupferverbindungen und Biozide, die das Wachstum bzw. die Ansiedlung von Meeresorganismen wie Algen und Muscheln auf Oberflächen verhindern (Turner, 2010).

Organische Beschichtungen sind die am weitesten verbreitete Methode für den Korrosionsschutz von metallischen Werkstoffen und spielen in den Bereichen Verkehr (Autos, Flugzeuge, Schiffe) und Infrastruktur (Pipelines, Brücken, Gebäude) eine wichtige Rolle (Lyon et al., 2017). In Deutschland sind ca. 80 % der korrosionsgefährdeten Flächen mit Korrosionsschutzbeschichtungen versehen (Bayer et al., 2010), da sie sehr kosteneffektiv sind (Vermeirssen et al., 2017). Auch im marinen Bereich werden sie vielfältig eingesetzt unter anderem bei Offshore-Konstruktionen (Kirchgeorg et al., 2018). Dafür müssen den Beschichtungen durch Zugabe geeigneter Additive gegen UV-Strahlung, Salzwasser und niedrige Temperaturen beständig gemacht werden (Momber & Marquardt, 2018).

Bei Korrosionsschutzbeschichtungen sind die Hauptbestandteile organische Polymere wie Epoxidharze und Polyurethane (Sander et al., 2011). Epoxidharze sind Polymere, die als funktionelle Gruppe einen Dreiring mit zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom, auch als Epoxidgruppe bezeichnet, enthalten (s. Abb. 1). Sie zeichnen sich durch eine gute Haftung, gute mechanische Eigenschaften und gute Barriere-Eigenschaften aus (Sander et al., 2011).

Am weitesten verbreitet sind Epoxidharze auf einer Bisphenolbasis (Verma et al., 2020). Sie werden durch die chemische Reaktion von Epichlorhydrin (ECH) und Bisphenol A zu einer Verbindung mit der Bezeichnung BADGE (Bisphenol-A-diglycidether) hergestellt (Sander et al., 2011).

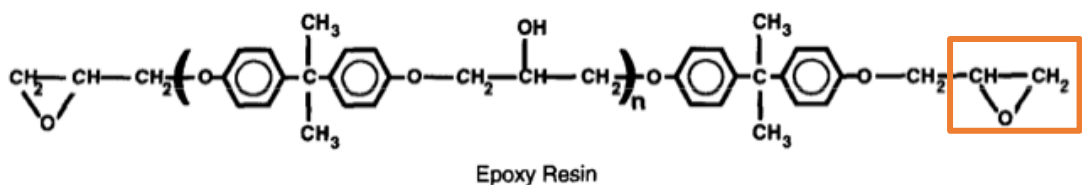


Abbildung 1: Reaktion von Bisphenol A mit Epichlorhydrin zu Epoxidharz. Epoxidgruppe orange markiert (veränderter Nachweis (Weiss, 1997))

Polyurethane enthalten sich wiederholende Urethan-Gruppen (s. Abb. 2) (Sander et al., 2011). Polyurethan wird durch eine Polyadditionsreaktionen eines Polyisocyanats und Verbindungen, die ein aktives Wasserstoffatom enthalten, wie Polyester oder Polyether, hergestellt (Weiss, 1997). Neben guten mechanischen Eigenschaften haben sie unter anderem auch gute Lösemittelbeständigkeit, gute Filmbildungseigenschaften und eine hochglänzende Oberfläche (Sander et al., 2011).

Auch Copolymere wie Polyurethan-Acrylat (PUR-Ac) werden häufig verwendet (Park, Jin-Myung et al., 2017).

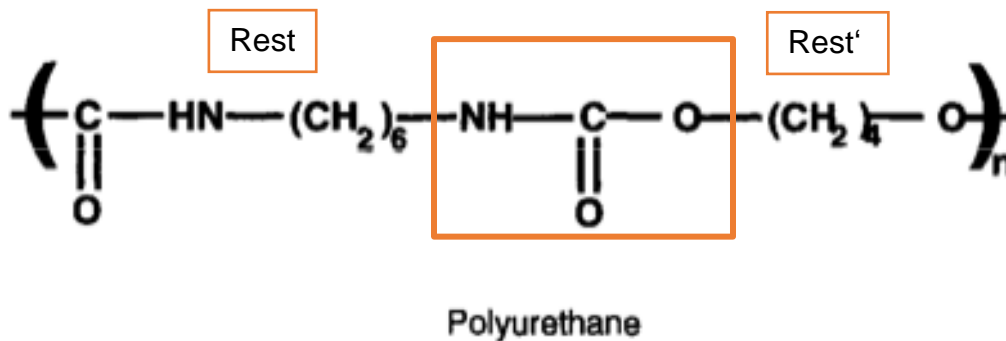


Abbildung 2: Reaktion eines Polyisocyanats mit einer Hydroxyl-Gruppe zu Polyurethan. Polyurethan-Gruppe orange markiert (veränderter Nachweis (Weiss, 1997))

2.2 Anwendung von Korrosionsschutzbeschichtungen an Offshore-Windenergieanlagen

Offshore-Windenergieanlagen (OWEA) bestehen aus Stahl und haben eine Lebensdauer von mindestens 25 Jahren (vgbe energy, 2023a). Sie sind konstant salzhaltiger Luft, salzhaltigem Meerwasser und UV-Strahlung ausgesetzt, deren chemische Eigenschaften einen starken Einfluss auf die Korrosionsprozesse der Metalle haben, z.B. nimmt die Korrosion mit steigendem Salzgehalt des Meerwassers zu (Kirchgeorg et al., 2018). Aber auch Parameter wie die Sauerstoffkonzentration, der pH-Wert (Meerwasser 7,8 – 8,3) und die Temperatur beeinflussen die Korrosionsprozesse (Adedipe et al., 2016) und variieren je nach geographischer Lage (Momber & Marquardt, 2018).

Um OWEA vor Korrosion zu schützen und ihre Lebensdauer zu verlängern, stehen verschiedene Korrosionsschutzsysteme zur Verfügung (Kirchgeorg et al., 2018). Zum Einsatz kommen kathodische Schutzsysteme mit galvanischen Anoden oder kathodische Druckstromschutzsysteme, dickere Stähle oder Beschichtungen (Epoxidharz- und Polyurethan-Beschichtungen) (Kirchgeorg et al., 2018). Viele dieser Systeme können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, sofern sie miteinander verträglich sind (BSH, 2015).

Die Beschichtung einer OWEA sollte so lange halten und diese schützen, wie die Anlage selbst besteht, also mindestens 25 Jahre (vgbe energy, 2023a). Dazu wird ein Beschichtungssystem verwendet, das aus einer Kombination verschiedener Beschichtungen besteht, wobei es wichtig ist, dass diese Beschichtungen

miteinander verträglich sind (Momber & Marquardt, 2018). Fast immer wird eine Epoxid-Grundierung verwendet (Momber & Marquardt, 2018), welche für die Oberflächenhaftung auf dem Metall sorgt (Popov, 2015). Darauf kann eine optionale Zwischenbeschichtung aufgetragen werden, die die Dicke des Systems erhöht und eine zusätzliche Diffusionsbarriere bildet (Bell, 2021) und meist eine Epoxid-Beschichtung ist (Momber & Marquardt, 2018). Auf diese Grundierungsschichten werden mehrere Schichten Deckbeschichtungen aufgetragen, wobei es sich in der Regel um Polyurethan-Beschichtungen handelt, da diese im Vergleich zu Epoxidharz-Beschichtungen eine höhere UV-Stabilität und Farbstabilität aufweisen (Momber & Marquardt, 2018). Die Schichtdicke des Systems variiert je nach Anzahl der Schichten zwischen 300 und 1000 µm (Momber & Marquardt, 2018).

Die Beschichtungssysteme kommen an verschiedenen Stellen einer OWEA zum Einsatz, wobei die Bereiche mit direktem Wasserkontakt hinsichtlich Korrosion und den damit verbundenen möglichen chemischen Emissionen am wichtigsten sind (Kirchgeorg et al., 2018).

Vier verschiedene Zonen können an einer Offshore-Windkraftanlage in Bezug auf den Korrosionsschutz unterschieden werden: Die Unterwasserzone (UWZ), die Gezeitenzone (TWZ), die Spritzwasserzone (SWZ) und die Atmosphärische Zone (ATM) (s. Abb. 3) (Price & Figueira, 2017). In der UWZ ist die OWEA vollständig von Salzwasser bedeckt. Üblicherweise wird in dieser Zone ein kathodischer Schutz eingesetzt, oft in Kombination mit Beschichtungen, meist Epoxidharz, da keine hohe UV-Stabilität erforderlich ist. In der TWZ ist die Anlage, je nach Gezeitenstand, entweder von Wasser bedeckt oder trockengelegt. Hier wird die Korrosion durch chemische Reaktionen, Befall von Mikroorganismen, Abrieb durch Wellen und auf dem Wasser schwimmenden Objekten (Gegenstände oder Eis) bedingt. Die SWZ ist ebenfalls von Trocknungs- und Nässezyklen, abhängig von der maximalen Wellenhöhe und Windrichtung, betroffen. Dabei ist die Korrosion am stärksten, je mehr Salze auf der Oberfläche des Objekts verbleiben. Die ATM kommt nicht in direkte Berührung mit Wasserspritzern. Allerdings tragen Winde Salze in diesen Bereich, weshalb die Zone ebenfalls zum Schutz beschichtet ist (Price & Figueira, 2017).

Aufgrund der hohen Korrosion in der Gezeitenzone und in der wellenbeeinflussten Spritzwasserzone durch Feuchtigkeit und die Änderung des pH-Werts während der Trocken- und Nasszyklen (Momber & Marquardt, 2018), werden dort häufig Korrosionsschutzbeschichtungen aufgetragen (Price & Figueira, 2017). In

Deutschland ist ebenfalls aus Gründen der Sicherheit des Schiffsverkehrs eine Beschichtung in der Farbe RAL1023 (Verkehrsgelb) vorgeschrieben (Kirchgeorg et al., 2018).

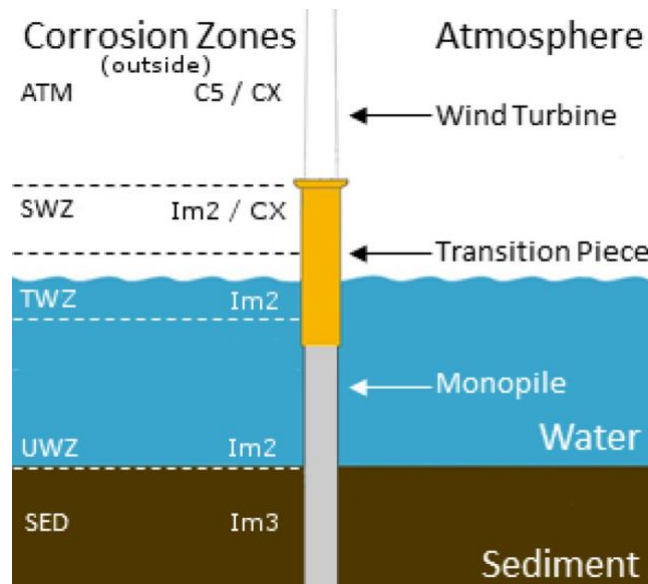


Abbildung 3: Die unterschiedlichen Zonen einer Offshore-Windkraftanlage - UWZ=Unterwasserzone, TWZ=Gezeitenzone, SWZ=Spritzwasserzone und ATM=Atmosphärische Zone (Kirchgeorg et al., 2018)

2.3 Quellen und Eintragspfade von Beschichtungspartikel in die Umwelt

Farben und Beschichtungen sind, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, in vielen Bereichen wiederzufinden. Daraus resultieren die vielfältigen Eintragspfade von Farb- und Beschichtungspartikeln in die Umwelt, die in Abbildung 4 gezeigt werden (Turner, 2021). Die Hauptquelle für Farb- und Beschichtungspartikel in den Meeren ist der maritime Bereich. Etwa 7 % (~3,7 Mt) der weltweit genutzten Farben und Beschichtungen werden im maritimen Sektor eingesetzt (Paruta et al., 2021). Hier werden sie vor allem an Booten und Schiffen, aber auch an festen Strukturen wie Offshore-Öl- und Gasplattformen und OWEA aufgebracht (Gaylarde et al., 2021), wo sie insbesondere dem Korrosions- und Antifouling-Schutz dienen (Turner, 2021).

Farben und Beschichtungen gelangen im maritimen Sektor unter anderem durch die unkontrollierte Freisetzung während der Anwendung, der Nutzung oder durch eine absichtliche mechanische Entfernung bzw. Wartung der Beschichtungen in die Gewässer (Paruta et al., 2021; Turner, 2021).

Bei Offshore-Strukturen, wie OWEA und Offshore-Gasplattformen ist die Zersetzung der Polymerstruktur einer Beschichtung durch UV-Strahlung ein großes Problem

(Knudsen & Forsgren, 2017), das zu ästhetischen Veränderungen, Bildung von Rissen und Schichtablösung führen kann (Bell, 2021), weshalb UV-resistente Beschichtungen gewählt werden (Momber & Marquardt, 2018).

Bereits leichte Aufprallschäden können zu Abplatzungen der Beschichtung führen. Dabei sind die Auswirkungen eines Aufpralls umso größer, je niedriger die Temperatur ist (Momber & Marquardt, 2018). Wenn es eine Unterbrechungsstelle in der Beschichtung gibt, ist weiteres Ablättern der Beschichtung ins Wasser unvermeidlich. Da die Farben und Beschichtungen aufgrund des Reaktionsprozesses bei der Herstellung in ihrer endgültigen Zusammensetzung unspezifisch sind, können sich weitere undefinierte Verbindungen bilden und freigesetzt werden (Kirchgeorg et al., 2018).

Laut OECD (2009) werden während der Lebensdauer eines Schiffes ca. 6 % des Anstrichs direkt in die Gewässer eingetragen. Dieser Prozentsatz setzt sich zusammen aus 1 % Farbverlust durch Verwitterung während der Nutzung, 1,8 % beim Erstanstrich und 3,2 % bei der Wartung und Instandhaltung (OECD, 2009). Neuere Studien gehen von deutlich höheren Verlusten von ca. 60 % aus, was bis zu 900 kt Plastik entsprechen würde (Paruta et al., 2021). Antifouling-Beschichtungen auf Schiffen werden alle fünf Jahre vollständig entfernt und neu aufgetragen (Paruta et al., 2021), wodurch Partikel direkt aus dem Trocken- oder Schwimmdock ausgespült werden oder aber über den Umweg in die Atmosphäre in die Meere gelangen (Turner, 2021).

Neben der Abnutzung und Wartung von in Benutzung befindlichen Schiffen kann es auch zur Freisetzung von Farbpartikeln von stillgelegten Schiffen Farbpartikel kommen, da sich die Farbe durch die ständige Einwirkung der Meeresumwelt mit der Zeit vom Schiff ablöst, wenn es nicht rechtzeitig gewartet wird (Turner, 2021).

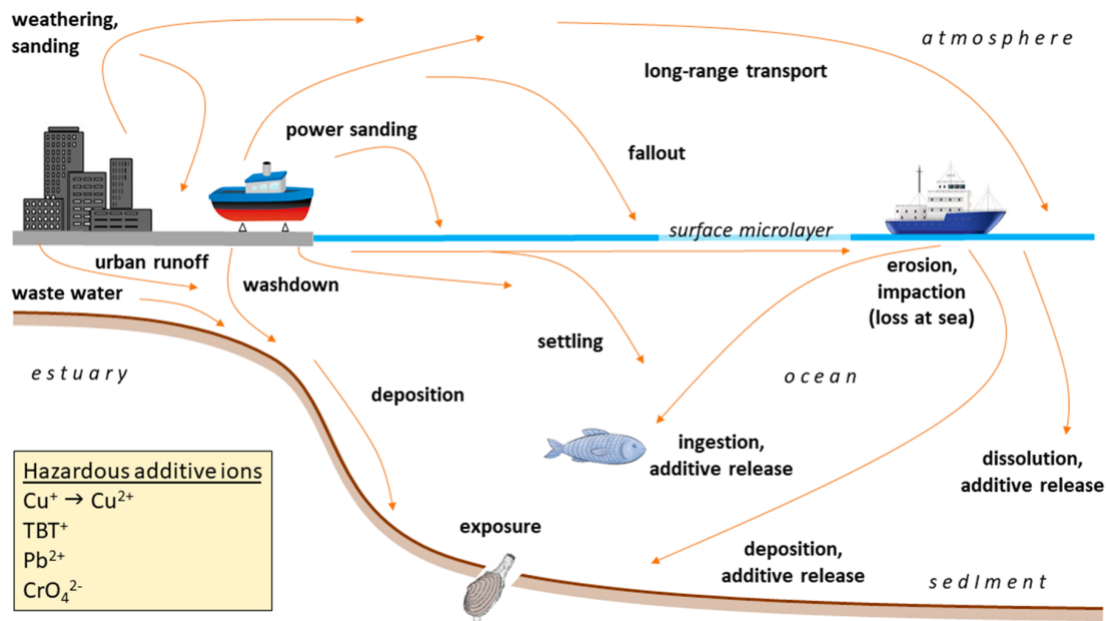


Abbildung 4: Eintragspfade und Verbleib von Farb- und Beschichtungspartikeln in der Umwelt (Turner, 2021)

Neben dem direkten Eintrag ins Meer können Farb- und Beschichtungspartikel auch von Land in die aquatische Umwelt gelangen, wo sie ebenfalls vielfältig eingesetzt werden (Turner, 2021). Über die städtischen Abflüsse, Regenwasser, Abwasser und terrestrische Wasserwege können Farb- und Beschichtungspartikel durch Ablösung von Fassaden an Gebäuden, die unsachgemäße Entsorgung von Abfällen, die z.B. ungebrauchte Farbe oder lackierte Objekte und Verpackungen enthalten, oder den Abrieb von Straßenmarkierungen, in die Meere eingeleitet werden (Gaylarde et al., 2021; Turner, 2021). Kleine und feine Partikel werden auch über die Atmosphäre transportiert (Turner, 2021).

2.4 Verbleib von Beschichtungspartikeln in der Umwelt

Da es noch nicht viele Untersuchungen zu Beschichtungspartikeln gibt, kann der Verbleib von Beschichtungspartikeln nur anhand des bisher bekannten Umweltverhaltens von Mikroplastikpartikeln abgeschätzt werden.

Beim Transport spielt die Dichte der Partikel eine der wichtigsten Rollen (Turner, 2021). Diese ist bei Beschichtungspartikeln höher als bei herkömmlichen Mikroplastikpartikeln, die typischerweise eine Dichte von bis zu $1,5 \text{ g/cm}^3$ aufweisen. Getrocknete Farben und Beschichtungen haben eine Dichte zwischen 1 und $3,1 \text{ g/cm}^3$, welches unter anderem auf den höheren und variablen Anteil anorganischer Füllstoffe zurückzuführen ist. Daher gelten sie als weniger mobil (Turner, 2021).

Da Meerwasser eine Dichte von etwa 1 g/cm^3 hat, schwimmen Mikroplastikpartikel mit einer Dichte von $\leq 1 \text{ g/cm}^3$ (z.B. PE) an der Wasseroberfläche, während z.B. PET- und Farb- und Beschichtungspartikel aufgrund ihrer höheren Dichte ($> 1 \text{ g/cm}^3$) absinken (Turner, 2021). Versuche zum Verhalten von Antifouling-Partikel zeigten, dass Partikel $> 1 \text{ mm}$ je nach Dichte ($2,3 - 3,1 \text{ g/cm}^3$) unterschiedlich schnell absanken. Partikel $< 180 \mu\text{m}$ schwammen jedoch auch noch nach 24 Stunden an der Oberfläche und setzten sich erst nach Aufbrechen der Oberflächenspannung durch Rühren ebenfalls in Abhängigkeit von der Dichte ab (Soroldoni et al., 2018). Aufgrund dessen, ist zu erwarten, dass sich Farb- und Beschichtungspartikel auf Grund von Wetterbedingungen, wie Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Wellenstärke mehrere Dutzend Kilometer von ihrem Freisetzungsort transportiert und an anderen Orten wiedergefunden werden können (Soroldoni et al., 2018). Generell können Partikel in der marinen Umwelt durch die Oberflächenspannung des Wassers an der Meeresoberfläche schwimmen (Song et al., 2015), im offenen Meer (Pelagial) transportiert werden und ins Sediment (Benthos) absinken (Turner, 2021).

In Untersuchungen konnten im Santos-São Vicente Estuarine System (SSES) Kontaminationen durch Antifouling-Partikel im Sediment in der Nähe von Häfen, Jachthäfen und Bootswerften nachgewiesen werden, sodass sich diese direkt auf marine Aktivitäten zurückführen lassen (Abreu et al., 2020).

Ablagerungen im Sediment können dabei zu einer Exposition von Muscheln gegenüber Beschichtungspartikeln und den sich lösenden Additiven führen (Turner, 2021). Auch beim Transport im Meer und zum Meeresgrund können Partikel von Meerestieren und -organismen, wie Fischen, Vögeln, Walen, Krebsen, Schildkröten und wirbellosen Organismen aufgenommen werden (Turner, 2021). Diese verwechseln die Partikel aufgrund ihrer Größe mit Nahrung, wie Zooplankton (Kang et al., 2015). Cardozo et al. (2018) konnten in ca. 50 % der untersuchten Fischmägen Plastikfragmente nachweisen, von denen bis zu 35 % Farbpartikel waren. Eine detaillierte und systematische Quantifizierung (der Partikel) fehlt jedoch, sodass wichtige Informationen über Häufigkeit, Wirkung und Verbleib etc. nicht bekannt sind (Turner, 2021).

2.5 Toxizität von Beschichtungen

Es ist davon auszugehen, dass Farb- und Beschichtungspartikel ähnliche Auswirkungen auf Meeresorganismen haben, wie Mikroplastikpartikel gleicher Größe (Turner, 2021). Aus ökotoxikologischer Sicht stellen sie jedoch ein potentiell größeres

Problem dar, da Beschichtungen im Gegensatz zu anderen Kunststoffen höhere Konzentrationen an Additiven enthalten (Rees et al., 2014).

Antifouling-Beschichtungen enthalten Additive wie Blei (Pb), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) und haben dadurch auch einen höheren Anteil an toxischen Metallionen, wie z.B. Cu^+ / Cu^{2+} , Pb^{2+} , die freigesetzt werden und dadurch mobiler sein können (Rees et al., 2014). Es wurde bereits nachgewiesen, dass bleihaltige Farbpartikel für Vögel über die direkte Aufnahme toxisch sind (Finkelstein, Gwiazda and Smith, 2003). Bei *epibenthischen Copepoden* wurde nach Exposition von kupfer- und zinkhaltigen Antifouling-Partikeln im Sediment bereits bei geringen Konzentrationen eine Abnahme der Fruchtbarkeit festgestellt (Soroldoni et al., 2017).

In der Vergangenheit wurden an Schiffen Antifouling-Beschichtungen mit Zusammensetzungen genutzt, deren Verwendung heute aufgrund von bestimmten Metallen und Bioziden eingeschränkt oder verboten sind (Turner, 2021). Da diese Beschichtungen teilweise noch auf alten Schiffen und Schiffwracks bestehen, können diese toxischen Inhaltstoffe, wie Tributylzinn (TBT) und Zinnverbindungen, immer noch in die Umwelt freigesetzt werden (Turner, 2021) und in Bootwartungsanlagen gemessen werden (Eklund et al., 2014). Es konnte nachgewiesen werden, dass TBT zur Vermännlichung von weiblichen Organismen (Imposex) bei der Vorderkiemerschnecke führen kann, wodurch die Reproduktion geschwächt wird und die Population sinkt (Umweltbundesamt, 2003).

Außerdem können Antifouling-Partikel Lebensräume für verschiedene Bakterienkulturen bieten, die sich von den Kulturen auf anderen Partikeln unterscheiden und deren Vorhandensein im Sediment Einfluss auf den Schwefelstoffwechselkreislauf haben kann (Tagg et al., 2019).

Viele Korrosionsschutzbeschichtungen enthalten umwelttoxikologisch bedenkliche Inhaltsstoffe, z.B. bestehen sie aus Bisphenol A (Vermeirssen et al., 2017). Eine Studie von Vermeirssen et al. (2017) zeigte, dass Korrosionsschutzbeschichtungen auf Epoxidharzbasis eine Quelle für die BPA-Toxizität in der aquatischen Umwelt sein können, da sich BPA mit der Zeit aus den Beschichtungen löst. Allerdings sind die Toxizitätsprofile der verschiedenen Produkte sehr unterschiedlich, so dass einige toxischer sein können als andere. Bei einem Produkt waren die BPA-Konzentrationen zwischen 7 und 10 mg/L. Der von der EU festgelegte AA-EQS-Wert für Oberflächengewässer liegt für BPA bei 0,000034 µg/L (European Commission, 2022). Diese Konzentrationen wurden jedoch unter Testbedingungen gemessen, so

dass in der Umwelt mit geringeren Konzentrationen zu rechnen ist. In den Tests wirkte sich die Freisetzung von BPA auf die Transaktivierung von Kernrezeptoren, die Fortpflanzung des Wasserfloh *Ceriodaphnia dubia* und die Biolumineszenz des Bakterium *Aliivibrio fischeri* aus. Die genauen Auswirkungen der Auswaschung dieser Verbindungen sind jedoch noch wenig bekannt (Vermeirssen et al., 2017).

Allerdings konnten in Studien bereits Beeinträchtigung der Fortpflanzung bei Säugetieren, anderen Wirbeltieren und Fischen beobachtet werden (Wright-Walters et al., 2011). Vorderkiemenschnecken zeigten bereits bei niedrigen BPA-Konzentrationen negative Effekte (EC10 = 2,1 µg/L) (Umweltbundesamt, 2010). Bei Fischen konnte beobachtet werden, dass die Spermienqualität bereits ab 1,75 µg/L abnahm, der No Observed Effect Concentration (NOEC) aber zwischen 16 und 3.640 µg/L lag (Umweltbundesamt, 2010).

2.6 Reglementierungen

Farb- und Beschichtungspartikel, deren Verbleib und umwelttoxikologischen Wirkungen in der Umwelt noch nicht systematisch untersucht sind, werden bisher nicht als gravierendes Umweltproblem wahrgenommen. Dies spiegelt sich auch in der rechtlichen Situation wider, da der umwelttoxikologische Umgang mit diesen Partikeln nur in wenigen Regulierungen berücksichtigt wird.

Laut der REACH-Verordnung (1907/2006/EG) müssen alle in der EU in industriellen Anwendungen eingesetzten Stoffe, registriert werden (ECHA, o. J.), jedoch sind Polymere zum heutigen Stand nicht miteingeschlossen (REACH&CLP, o. J.). Mit einer Registrierungspflicht von Polymeren ist wohl frühestens ab 2027 zu rechnen (UMCO, 2024).

Damit ein Korrosionsschutzbeschichtungsprodukt aber für den Korrosionsschutz von Stahlbauten zugelassen wird, müssen dennoch mehrere Anforderungen erfüllt sein (Wahrendorf et al., 2017). Diese sind unter anderem in der DIN EN ISO 12944-1 „Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme“ und in der DIN EN ISO 12944-6 „Laborprüfungen zur Bewertung von Beschichtungssystemen“ geregelt („DIN EN ISO 12944-1“, 2019; „DIN EN ISO 12944-6“, 2018). Diese enthalten jedoch keine Anforderungen an die Umweltverträglichkeit von Korrosionsschutzbeschichtungen in Form von Grenzwerten oder Prüfmethode (Wahrendorf et al., 2017).

Auch in dem vgb/BAW-Standard zum „Korrosionsschutz von Offshore-Bauwerken zur Nutzung der Windenergie“ wird nur gefordert, dass die Korrosionsschutz-

beschichtungen auf ihre Anforderungen geprüft werden müssen, die Prüfung der Toxizität der Beschichtungen wird allerdings nicht thematisiert (vgbe energy, 2023b). Entsprechend dem vgbe/BAW-Standard Teil 3 „Applikation von Beschichtungssystemen“ müssen Beschichtungen jedoch an Land aufgebracht werden, um direkte Emissionen durch Abtropfen oder andere Materialverluste zu vermeiden (vgbe energy, 2023c). Außerdem müssen die Beschichtungen ausgehärtet sein und den Trocknungsgrad 6 nach DIN EN ISO 9117-5 erreicht haben, bevor sie auf See installiert werden können (*DIN EN ISO 9117-5*, 2012; vgbe energy, 2023c). Bei Reparatur- und Wartungsarbeiten kann es dennoch zu geringen direkten Emissionen von Beschichtungsmaterialien kommen (Kirchgeorg et al., 2018).

OSPAR hat im Jahr 2008 im Rahmen des Leitfadens zu Umweltaspekten bei der Entwicklung von Offshore-Windparks lediglich festgelegt, dass alle chemischen Schadstoffe, die beim Bau von OWEA verwendet werden, zugelassen sein und ihre ökotoxikologischen Eigenschaften bekannt sein müssen. Dies gilt sowohl für die verwendeten Chemikalien als auch für Korrosionsschutzbeschichtungen (OSPAR, 2008). Auch in Deutschland ist zudem festgelegt, dass die eingesetzten Korrosionsschutzsysteme einen möglichst geringen Schadstoffgehalt aufweisen müssen und die Nutzung von TBT verboten ist (BSH, 2015).

Die geringe Beachtung der Umweltaspekte im Zusammenhang mit Korrosionsschutzbeschichtungen sind unter anderem darauf zurückzuführen, dass Farben und Beschichtungen z.B. in den Leitlinien des OSPAR-Übereinkommens zum Schutz der Meeresumwelt des Nordatlantiks nicht als Meeresmüll kategorisiert wurden (OSPAR, 2010), obwohl sie nach der Definition von Meeresmüll in diese Kategorie fallen. Die Definition von Meeresmüll lautet: „Marine litter is any persistent, manufactured or processed solid material discarded, disposed of, abandoned or lost in the marine and coastal environment.“(UN Environment Programme, 2005). Mit dem Leitfaden des HELCOM-Übereinkommens zur Überwachung von Mikroverunreinigungen in den Sedimenten des Meeresbodens und in der Wassersäule in der Ostsee (HELCOM, 2022a, 2022b) und mit dem Leitfaden für die Überwachung von Meeresmüll in den europäischen Meeren (MSFD Technical Group on Marine Litter, 2023) hat sich dies jedoch geändert, da Farbpartikel dort neben Farbdosen und Farbpinseln als mögliches Mikromüll-Material neben herkömmlichen Polymeren aufgelistet werden und somit nun zu den zu untersuchenden Stoffen gehören (HELCOM, 2022a, 2022b; MSFD Technical Group on Marine Litter, 2023).

Allerdings gibt es Reglementierungen für Bestandteile der Beschichtungen, z.B. für Bisphenol A (BPA), das in den letzten Jahren weit verbreitet in Gewässern vorgekommen und eine vielseitig eingesetzte Chemikalie ist (Umweltbundesamt, 2021). Auf Grund der fortpflanzungsgefährdenden Eigenschaften ist BPA in der REACH-Verordnung als ein besonders besorgniserregender Stoff eingestuft. Eine Möglichkeit, die Konzentration von BPA in der Umwelt zu verringern, besteht darin, die Verwendung von BPA einzuschränken. Es wird jedoch immer noch häufig in Beschichtungen verwendet (Umweltbundesamt, 2021).

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, können abhängig von dem Beschichtungsprodukt unterschiedliche Konzentrationen von BPA freigesetzt werden (Vermeirssen et al., 2017). Demnach ist es möglich Korrosionsschutzbeschichtungen mit reduziertem BPA-Gehalt herzustellen, umherzustellen und die Freisetzung von BPA in die Umwelt zu reduzieren (Vermeirssen et al., 2017).

Für Antifouling-Beschichtungen wurde auf Grund der umwelttoxischen Auswirkungen im Rahmen des AFS-Abkommens der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation ein weltweites Verbot für die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen Beschichtungen für Schiffe ab 2008 abgeschlossen (International Maritime Organization, 2001). Allerdings werden, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, immer noch Kontaminationen von TBT gemessen. Im Jahr 2023 trat eine Änderung des MEPC (Marine Environment Protection Committee) des AFS-Abkommens in Kraft, welche ebenfalls das Aufbringen von dem Biozid Cybutryn verbietet (International Maritime Organization, 2001).

2.7 Analyse von Beschichtungspartikeln in Umweltproben

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ist in verschiedenen Matrices in der Umwelt mit Beschichtungspartikeln zu rechnen. Sie können an der Wasseroberfläche oder in der Wassersäule schwimmen, von Meeresorganismen aufgenommen werden oder sich im Sediment absetzen (Turner, 2021). Die Analyse von Beschichtungspartikeln in den verschiedenen Matrices gestaltet sich jedoch herausfordernd, da es bisher keine standardisierte Methode zur Analyse von Beschichtungspartikeln gibt, die eine systematische Quantifizierung ermöglicht. Da sich Farb- und Beschichtungspartikel und herkömmliche MP-Partikel u.a. in ihrer Größe und ihrer Zusammensetzung (s. Kapitel 2.1) ähneln, werden die Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung von herkömmlichen Kunststoffen auch für die Analyse von Beschichtungspartikeln getestet und im Folgenden betrachtet (Turner, 2021).

Da Umweltproben nicht nur die zu untersuchenden Kunststoffpartikel enthalten, müssen anderen Bestandteile, wie organisches und anorganisches Material, durch verschiedene Verfahren zunächst entfernt oder zumindest reduziert werden, weil sie zu Interferenzen bei den Messungen führen können (Rani et al., 2023).

Bei Sedimentproben müssen zunächst anorganische Sedimentpartikel aus der Probe entfernt bzw. reduziert werden, um die Kunststoffpartikel zu isolieren (Rani et al., 2023). Dies ist bei größeren MP-Partikeln durch visuelle Sortierung oder Sieben möglich, bei kleinen MP-Partikeln jedoch nicht (Rani et al., 2023). Da die Dichte des Sediments ($2,7 \text{ g/cm}^3$ (Tirkey & Upadhyay, 2021)) höher ist als die der herkömmlichen Kunststoffpartikel (bis zu $1,5 \text{ g/cm}^3$ (Turner, 2021)), wird daher häufig eine Dichteseparation durchgeführt (Rani et al., 2023). Dies geschieht in der Regel mit einer Salzlösung, meist Natriumchlorid (NaCl), Zinkchlorid (ZnCl_2) oder Natriumiodid (NaI) (Miller et al., 2017).

Horton et al. (2017) zeigten die große Bedeutung der Dichteseparation auf, da in ihrer Studie eine visuelle Sortierung von Umweltproben zu Wiederfindungsraten von 37 % führte, während die Dichteseparation mit ZnCl_2 (Dichte $1,7 - 1,8 \text{ g/cm}^3$) Wiederfindungsrate von 75 % aufwies (Horton et al., 2017).

Weitere Verfahren zur Trennung von Polymer- und Sedimentpartikeln sind u.a. die Elution mit Wasser (Claessens et al., 2013; Hengstmann et al., 2018), die auf dem gleichen Prinzip der Dichtentrennung beruht, oder eine Öl-Extraktion, z.B. mit Rizinusöl (Mani et al., 2019) oder Canolaöl (Lechthaler et al., 2020), bei der sich die MP-Partikel nach dem Mischen von Öl, Wasser und Sediment im Öl befinden, während sich das Sediment im Wasser absetzt (Rani et al., 2023).

Mit einer Dichteseparation können lediglich die Sedimentpartikel mit einer entsprechend hohen Dichte von der Probe getrennt werden. Mit den Kunststoffpartikeln steigen jedoch auch anorganische und organische Bestandteile mit einer Dichte kleiner der Dichte der Salzlösung mit auf (Rani et al., 2023). Das organische Material kann mit dem Einsatz von Enzymen und Chemikalien entfernt werden. Enzyme können den Abbau des Materials beschleunigen und somit das Material reduzieren. Beim Einsatz von Chemikalien wie Laugen, Säuren und Oxidationsmitteln wird das organische Material aufgelöst, wobei darauf zu achten ist, dass die Chemikalien die Partikel nicht zerstören oder auflösen, da dies die Analyse beeinträchtigen kann (Rani et al., 2023).

Bei einer oxidativen Digestion wird häufig H_2O_2 verwendet (Liu et al., 2019; Nuelle et al., 2014; Schütze et al., 2022). Bei einer alkalischen Digestion werden NaOH (Nuelle et al., 2014), KOH oder ein KOH- und NaClO-Gemisch (Enders et al., 2017) genutzt. Bei einer Digestion mit Säure wird biologisches Gewebe mit HCl oder HNO_3 entfernt (Desforgues et al., 2015; Nuelle et al., 2014).

Nach der Probenaufbereitung folgt die Identifizierung der Kunststoffpartikel, wobei es auch hierbei unterschiedliche Verfahren gibt (Umweltbundesamt, 2015). Die gängigste Methode zur Quantifizierung ist die visuelle Sortierung, die jedoch insbesondere bei kleinen Partikeln sehr fehleranfällig und ungenau ist, da es häufig zu Fehleinschätzung kommen kann (Hanvey et al., 2017). Stolte et al. (2015) konnten zeigen, dass die Wiederfindungsraten bei diesem Verfahren auch abhängig von der Farbe des Kunststoffes sind (Stolte et al., 2015).

Spektroskopische Methoden, wie die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Analyse), die Raman-Spektroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) liefern Informationen über die Anzahl der Partikel, die Farbe, Form, chemische Zusammensetzung und Struktur, indem sie die Proben analysieren, ohne sie zu zerstören (Hanvey et al., 2017). FTIR ist dabei die am häufigsten verwendete Methode (Hanvey et al., 2017).

Bei dem Verfahren der Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) wird eine Probe stark erhitzt, wodurch große Moleküle der Probe in einer inerten Atmosphäre thermisch in kleinere Moleküle gespalten werden (Käppler et al., 2018). Abhängig von der Pyrolysetemperatur entstehen charakteristische flüchtige Abbauprodukte, die den Polymeren zugeordnet werden können. Die Trennung der flüchtigen Abbauprodukte erfolgt an einer GC-Säule, sodass eine Identifizierung der Polymere anhand des Pyrolysemusters oder der charakteristischen Abbauprodukte möglich ist. Die selektive und spezifische Identifizierung ist durch einen nachfolgenden massenspektrometrischen Nachweis möglich. Das Derivatisierungsmittel Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) wird häufig vor der Messung zugegeben, da die Pyrolyseprodukte von Polymeren, wie Polyester oder Polyether für eine schlechte chromatographische Trennung sorgen, die durch eine Thermochemolyse verbessert wird (Käppler et al., 2018).

Mit der Py-GC/MS wird die Masse des gefundenen Polymers bestimmt (Hanvey et al., 2017). Diese Methode kann jedoch keine Informationen über die Größe oder Anzahl der Partikel liefern (Hanvey et al., 2017). Außerdem handelt es sich aufgrund

der Pyrolyse bei hohen Temperaturen um ein zerstörendes Verfahren, so dass Messungen nicht wiederholt werden können (Käppler et al., 2018).

3. Material und Methoden

Im Folgenden werden die bei dieser Arbeit genutzten Materialien, die Probenvorbereitung und die entwickelte Methode sowie die Messungen und die Auswertung ausführlich beschrieben.







3.1 Chemikalien

Eine Auflistung aller verwendeten Lösungsmittel und Laborchemikalien ist in Tabelle 1 zu finden.

Die Chemikalien wurden nicht in reiner Form verwendet, sondern teilweise verdünnt und in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Zur Herstellung einer 10 %igen Ethanol-Wasser-Lösung (1:9, v:v) wurden 100 ml/L des 96 %igen Ethanols mit Milli-Q-Wasser vermischt und die Lösung anschließend über einen Glasfaserfilter (Carl Roth, Porengröße 1 μm , Durchmesser 47 mm) filtriert. Zur Herstellung der NaBr-Lösung wurden ca. 900 g NaBr/L in Milli-Q-Wasser gerührt und die Lösung anschließend zweimal über Glasfaserfilter filtriert. H_2O_2 (30 %) und NaClO (10 %) wurden nicht weiter verdünnt, sondern in den Konzentrationen verwendet, jedoch ebenfalls über Glasfaserfilter filtriert. Zur Herstellung einer 10 %igen KOH-Lösung wurden 100 g KOH/L in Milli-Q-Wasser gerührt. Eine Lösung von KOH (10 %) und NaClO (10 %) wurde durch Mischen im Verhältnis von 4:1 (v:v) hergestellt.

Die Einwaagen der Feststoffe erfolgten mit einer Präzisionswaage (Sartorius; Ablesbarkeit 0,01 g, Wiederholbarkeit 0,02 g).

Tabelle 1: Liste der verwendeten Chemikalien

Name	Hersteller	Reinheit	Gefahrensymbol (PubChem, o. J.)
Ethanol (96 %)	Chemsolute	k. A.	
Milli-Q-Wasser	Merck Millipore	-	-
Natriumbromid \geq 99 % (NaBr)	Carl Roth	zur Analyse	
Wasserstoffperoxid 30 % (H ₂ O ₂)	Chemsolute	zur Analyse	
Natriumhypochlorit 10 % (NaClO)	PanReac AppliChem	technisch	
Kaliumhydroxid \geq 85 % (KOH)	Carl Roth	Ph. Eur.	
Poly(4-fluorstyrene)-Lösung 2 mg/ml (PFS)	Polymer Standards Service	k. A.	k. A.
Tetramethylammonium- hydroxide 25 % in Methanol (TMAH)	Sigma-Aldrich	k. A.	

3.2 Methodenentwicklung

Die verwendete Methode zur Probenaufarbeitung basiert auf einem bereits vorhandenen Protokoll des Helmholtz-Zentrums HEREON zur Aufbereitung von Sedimentproben zur Matrixentfernung ("*KUA_000X_Matrix_removal_protocol_for_microplastic_analysis_in_sediment_samples_using_density_separation*")

- unveröffentlicht), das jedoch nur im Zusammenhang mit Mikroplastikpartikeln getestet und genutzt wurde. In dieser Arbeit wurde das Protokoll sowohl im Hinblick auf die Dichtelösungen als auch Digestionsmethoden abgeändert.

3.2.1 Dichteseperation

Im HEREON-Protokoll wurde die Dichteseperation mit einer ZnCl₂-Lösung (Dichte = 1,70 – 1,75 g/cm³) durchgeführt. Bei der hierbeschriebenen

Probenaufbereitung wurde jedoch auf die Verwendung einer ZnCl_2 -Lösung verzichtet, da ZnCl_2 als sehr umweltgefährdend eingestuft wird (Carl Roth, 2024a). Stattdessen wurde eine weniger umweltgefährdende und zudem kostengünstigere NaBr -Lösung (66,9 €/kg (Carl Roth, 2024b)) genutzt. Die Dichte ist mit $1,53 \text{ g/cm}^3$ jedoch geringer. Nach der oben beschriebenen Herstellung der NaBr -Lösung wurde die Dichte kontrolliert und bei einer Dichte kleiner $1,53 \text{ g/cm}^3$ entsprechend mit NaBr angepasst. Die Dichte liegt an der Sättigungsgrenze der Lösung, so dass die Lösung schnell auskristallisieren kann. Es wurde die gleiche Apparatur zur Dichteseperation genutzt wie im HEREON Protokoll beschrieben. Die Rührzeiten und Absinkzeiten wurden ebenfalls aus dem HEREON Protokoll übernommen.

3.2.2 Digestion

Im HEREON-Protokoll wurde die Digestion in mehreren Teilschritten durchgeführt. Ein chemischer Aufschluss (NaClO) wurde, gefolgt von einem enzymatischen Aufschluss und einem zweiten chemischen Aufschluss (H_2O_2) durchgeführt. Dies ist ein sehr aufwendiges, mehrstufiges Verfahren zur Entfernung der biologischen Matrix. Daher wurden in dieser Arbeit zwei kürzere Digestionsmethoden angewendet, um zu testen, ob eine erfolgreiche Matrixentfernung auch mit einer vereinfachten Durchführung eines chemischen Aufschlusses mit weniger Teilschritten erreicht werden kann. Die erste Methode bestand aus sieben Tagen H_2O_2 (30 %) gefolgt von 24 Stunden NaClO (10 %). Bei der zweiten Methode wurde ein Gemisch aus KOH (10 %) und NaClO (10 %) im Verhältnis 4:1 (v:v) für 48 bis 72 Stunden angewandt.

3.3 Probenvorbereitung

Um die weiterentwickelte Methode auf die Untersuchung von Beschichtungspartikeln anzupassen, sollten Sedimentproben vorbereitet werden, in der keine bzw. eine sehr geringe Konzentration von Beschichtungspartikel zu erwarten war, um mögliche Hintergrundkontamination auszuschließen. Die verwendete Sedimentprobe stammte aus dem Jahr 1998, ein Zeitpunkt, zu dem es noch keine OWEA in der Nordsee gab. Schiffe als eine weitere Quelle für Beschichtungen könnten jedoch zu einer geringen Kontamination des Sediments geführt haben.

Die Sedimentprobe wurde mit Beschichtungspartikeln aus der Offshore-Windenergieindustrie gespikt, um anhand der Wiederfindungsraten den Erfolg der weiterentwickelten Methode zu überprüfen.

3.3.1 Sediment

Die genutzte Sedimentprobe wurde vom BSH am 24.08.1998 in der Nordsee während der Forschungsfahrt Gauss318 an der Station OD entnommen. Sie wurde mit einem kleinen Kastengreifer genommen, in eine Aluminiumschale gefüllt und für den Rest der Forschungsfahrt tiefgefroren. Im Labor wurde die Probe gefriergetrocknet und anschließend trocken gelagert. Mehrere Teilproben wurden für die Verwendung in dieser Arbeit homogenisiert. Außerdem wurde die Proben über einem 1 mm Edelstahlsieb (Retsch) gesiebt, um grobe Bestandteile (z. B. Muscheln) zu entfernen (siehe Abbildung 5 a, b, c). Die für die Tests erforderlichen Teilproben wurden entsprechend eingewogen (s. Kapitel 3.3.3).








Abbildung 5: Sieben (a, b) und Homogenisierung (c) der getrockneten Sedimentprobe (Eigene Aufnahmen)

3.3.2 Partikel

Für das Spiking der Sedimentproben wurden Beschichtungen ausgewählt, die häufig in der Offshore-Windenergieindustrie verwendet werden. In dieser Arbeit wurden Beschichtungen von zwei verschiedenen Herstellern, Hempel und International, betrachtet. Von jedem Hersteller gab es drei Beschichtungen, die in Tabelle 2 aufgelistet sind. Vom Hersteller International wurden zwei Epoxidharz-Beschichtungen (EP) getestet, Interzone 954 in den Farben RAL 7035 und RAL 9010 und eine Polyurethan-Acrylat-Copolymer-Beschichtung (PUR-Ac), Interthane 990 (RAL 1003). Vom Hersteller Hempel wurden die Epoxidharz-Beschichtungen Hempadur 45753 in den Farben RAL 12340 und in RAL 50630 und die Polyurethan-Acrylat-Copolymer-Beschichtung Hempthane 55610 (RAL 1023) getestet. Epoxidharz-Beschichtungen werden häufig als Grundierung (Base Coat) genutzt, während Polyurethan-Beschichtungen als Deckbeschichtung (Top Coat) eingesetzt

werden, siehe Kapitel 2.2 (Momber & Marquardt, 2018). Aus den Produktdatenblättern der Beschichtungen geht jedoch nicht hervor, ob sich die Dichten der Beschichtungen auf den ausgehärteten Zustand beziehen.

Tabelle 2: Liste aller verwendeten Beschichtungen

Name	Farbe	Beschichtungstyp	Nutzung	Relative Dichte [g/cm ³]	Gefahrensymbole
Interzone 954	RAL 7035 (weiß-grau)	EP	Base Coat	1,62 ¹	
Interzone 954	RAL 9010 (weiß)	EP	Base Coat	1,62 ¹	
Interthane 990	RAL 1003 (gelb)	PUR-Ac	Top Coat	1,21 ²	
Hempadur 45753	RAL 12340 (grau)	EP	Base Coat	1,6 ³	
Hempadur 45753	RAL 50630 (rot)	EP	Base Coat	1,6 ³	
Hempathane 55610	RAL 1023 (gelb)	PUR-Ac	Top Coat	1,4 ⁴	k. A.

¹ (International, 2022); ² (International, 2019); ³ (Hempel, 2023a); ⁴ (Hempel, 2024); ⁵ (International, 2020);

⁶ (International, 2018a); ⁷ (International, 2018b); * SDB von Hempadur 45755; ⁸ (Hempel, 2023b); ⁹ (Hempel, 2023c)

Die Beschichtungen waren auf Edelstahlplatten lackiert. Um diese als Spike-Material verwenden zu können, mussten Partikel hergestellt werden, wie sie auch in der Umwelt zu finden wären. Dafür wurden die Partikel von den Edelstahlplatten gehämmert oder mit einem Skalpell runtergeschabt (s. Abb. 6 a – f).

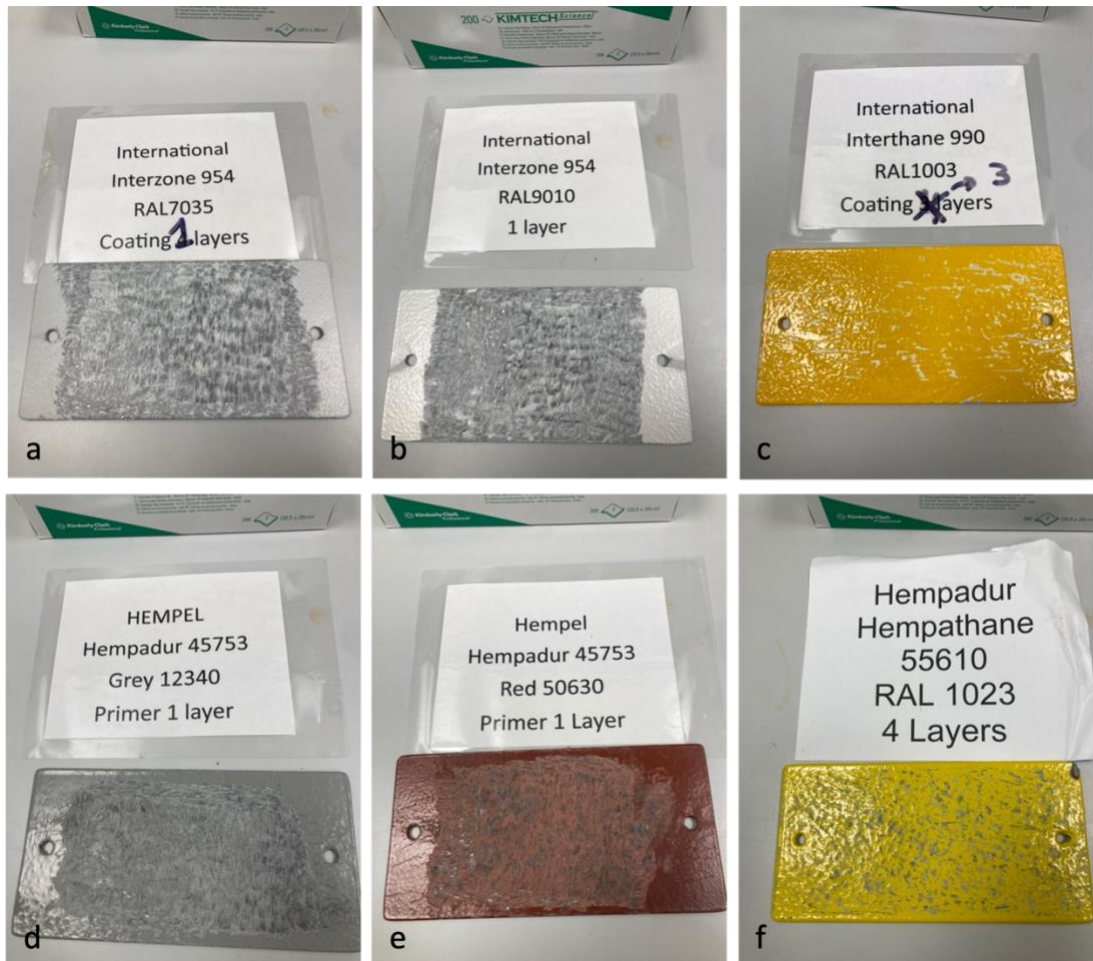


Abbildung 6: Beschichtungen auf Edelstahlplatten nach der Partikelherstellung: International (Interzone 954 RAL 7035 (a), Interzone 954 RAL 9010 (b), Interthane 990 RAL 1003 (c)), Hempel (Hempadur 45753 RAL 12340 (d), Hempadur 45753 RAL 50630 (e), Hemptthane 55610 RAL 1023 (f)) (Eigene Aufnahmen)

Bei einigen Beschichtungen wurden die Partikel anschließend gemörsert, siehe Abbildung 7 a, um die Größenvariation der Partikel zu erhöhen. Um die unterschiedlichen entstandenen Partikelgrößen getrennt voneinander testen zu können, mussten diese fraktioniert werden. Die Partikel wurden mit Milli-Q-Wasser durch ein 500 μm Edelstahlsieb (Retsch) gespült (s. Abb. 7 b). Anschließend wurden die großen Partikel ($> 500 \mu\text{m}$) von dem Sieb mit etwas Milli-Q-Wasser in ein Becherglas gespült. Bei den kleinen Partikeln ($\leq 500 \mu\text{m}$) musste der Wassergehalt zunächst durch eine Vakuumfiltration reduziert werden. Die Partikel auf dem Filter, siehe Abbildung 7 c, konnten mit etwas Milli-Q-Wasser in ein Becherglas gespült werden. Die Beschichtungspartikeln unterschiedlicher Größe in den Bechergläsern wurden im Trockenofen bei 40 °C getrocknet. Anschließend konnten Partikel für die benötigten Teilproben entsprechend eingewogen werden (s. Kapitel 3.3.3).

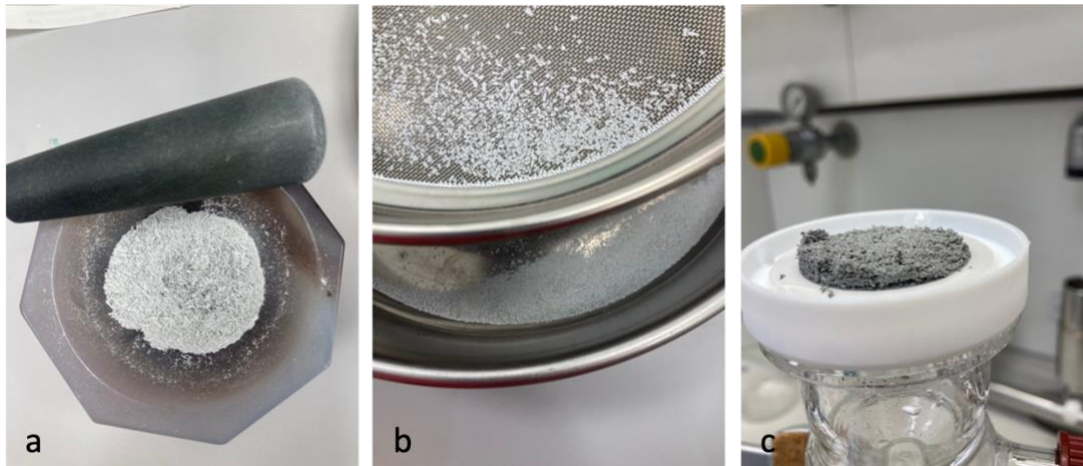


Abbildung 7: Beschichtungspartikel im Mörser (a), Siebung über 500 µm Sieb (b), Filtration Beschichtungspartikel (c) (Eigene Aufnahmen)

3.3.3 Herstellung von Spike-Proben

Die verschiedenen Beschichtungstypen eines Herstellers wurden gemeinsam getestet, da in der Praxis Korrosionsschutzsysteme eingesetzt werden, die aus einer Kombination von Grundierung und Deckbeschichtung bestehen (Momber & Marquardt, 2018). Pro Hersteller wurde jedoch zwischen Partikeln $\leq 500 \mu\text{m}$ und $> 500 \mu\text{m}$ unterschieden.

Für jede Spike-Probe wurden jeweils 30 g Sediments mit einer Semi-Mikro Waage (Sartorius; Ablesbarkeit 0,01 mg, Wiederholbarkeit 0,015 mg) in ein Becherglas eingewogen. Die entsprechenden Beschichtungen wurden in Pyrolyse-Cups (Eco-Cup LF, Frontier Labs) mittels Differenzwägung mit einer Cubis Ultra-Mikro Waage (Sartorius; Ablesbarkeit 0,0001 mg, Wiederholbarkeit 0,00025 mg) eingewogen. Für die Proben mit Partikeln $\leq 500 \mu\text{m}$, wurden jeweils 200 µg pro Beschichtung eingewogen. Von den Partikeln $> 500 \mu\text{m}$ wurden jeweils 10 Partikel pro Beschichtung eingewogen, was je nach Beschichtung 300 bis 4000 µg entsprach. Der Pyrolyse-Cup mit den eingewogenen Beschichtungspartikeln wurde anschließend in das Becherglas mit der eingewogenen Sedimentprobe entleert, mit Hilfe von wenigen Tropfen der Ethanol-Wasser-Lösung über dem Becherglas gespült und durch Klopfen nochmals entleert.

Jede dieser Proben wurde in drei Parallelen untersucht. In Tabelle 3 ist die Probenübersicht dargestellt.

Tabelle 3: Anzahl der Proben in den unterschiedlichen durchgeführten Tests.

	Blank	International-Ansatz (Intern.)		Hempel-Ansatz (Hempel)	
		≤ 500 µm	> 500 µm	≤ 500 µm	> 500 µm
Partikelgröße					
Digestions- methode 1	3 Parallelen	3 Parallelen	3 Parallelen	3 Parallelen	3 Parallelen
Digestions- methode 2	3 Parallelen	3 Parallelen	3 Parallelen	3 Parallelen	3 Parallelen

3.4 Methodentests

Für die Dichteseparation wurde eine spezielle Einheit aus Glasmaterialien genutzt (s. Abb. 8 a, b). Sie besteht aus drei Borosilikatglas Teilen, die aufeinander gesetzt werden. Das größte Bauteil ist ein 500-ml-Kolben (SIMAX), in den die Probe gegeben wird. Auf den Kolben wird ein Mittelteil mit einem Hahn gesetzt, der nach oben durch ein Rohr verlängert wird (Lenz Laborglas). Die verschiedenen Teile der Dichteseparationseinheit werden mit Klammern fixiert.

Im ersten Schritt wurde die Probe mit Hilfe eines Glastrichters und der NaBr-Lösung in den Kolben gespült. Dieser wurde anschließend bis zum ersten Füllstand mit NaBr aufgefüllt (s. Abb. 8 a). Anschließend wurden die beiden anderen Teile der Dichteseparationseinheit auf den unteren Kolben gesetzt und mit den Klammern fixiert. Mit einem Magnetrührer (IKA) wurde die Probe zunächst zur Homogenisierung für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde mit der NaBr-Lösung bis zum zweiten Füllstand aufgefüllt (s. Abb. 8 b), wobei der Hahn am Mittelteil der Dichteseparationseinheit geöffnet sein musste.



Abbildung 8: Dichteseparationseinheit gefüllt bis zum 1. (a) und 2. Füllstand (b) (Eigene Aufnahmen)

Nach einer weiteren Rührphase von 23 Stunden, die zur Homogenisierung der Probe und zur ersten Trennung der Beschichtungs- von den Sedimentpartikeln führen sollte, folgte eine zweistündige Absinkphase zur finalen Trennung der Partikel. Danach wurde das Ventil im Mittelteil der Dichteseparationseinheit geschlossen.

Oberhalb des Ventils hatte sich die zu untersuchende Probe mit Beschichtungspartikeln als ein Teil des organischen Materials mit einer Dichte $< 1,53 \text{ g/cm}^3$ angesammelt. Auch feines Sediment, durch die Oberflächenspannung gehalten oder durch das Rühren zum Aufstieg gebracht, sammelte sich teilweise im oberen Teil der Dichteseparationseinheit an. Der größte Teil des Sediments befand sich dagegen im Kolben. Die Suspension im oberen Teil der Dichteseparationseinheit wurde weiter aufbereitet.

Die isolierte Suspension wurde zunächst mittels einer Vakuumfiltrationseinheit (Duran Wheaton Kimble Life Science) auf einen Polytetrafluorethylen-Filter (PTFE) (Merck, Porengröße $1 \mu\text{m}$, Durchmesser 47 mm) filtriert, um das NaBr zu entfernen. In Abbildung 9 sind Beispiele dargestellt, wie PTFE-Filter nach einer Dichteseparation aussahen.

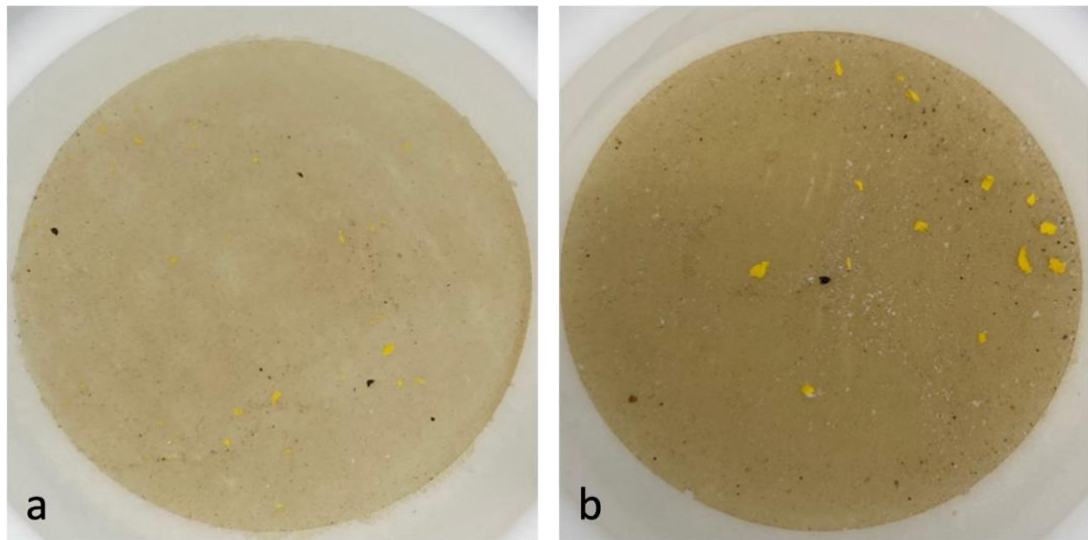


Abbildung 9: Proben mit Partikeln $\leq 500 \mu\text{m}$ (a) und $> 500 \mu\text{m}$ (b) auf PTFE-Filtern (Eigene Aufnahmen)

Die genutzte NaBr-Lösung wurde nach der Dichteseparation durch zweimaliges Filtrieren über einen Glasfaserfilter (Porengröße $1 \mu\text{m}$) für die weitere Verwendung recycelt. Anschließend musste die Dichte der Lösung gegebenenfalls auf ca. $1,53 \text{ g/cm}^3$ angepasst werden.

Die PTFE-Filter, mit der aus der Dichteseparation resultierenden Probe, wurden dann für die Digestion in Reagenzgläser überführt. In das Reagenzglas wurden ca. 5 – 10 ml der entsprechenden Chemikalie gegeben, so dass der Filter vollständig bedeckt war. Bei der ersten Digestionsmethode wurden zu der Proben für sieben Tage H_2O_2 (30 %) hinzugegeben. Danach wurde der Filter aus dem Reagenzglas genommen, in einem Becherglas beidseitig mit Reinstwasser gespült und wieder auf die Vakuumfiltrationseinheit gesetzt. Auf diesem Filter wurde die Probe nun erneut filtriert, um das H_2O_2 zu entfernen. Anschließend wurde der Filter wieder in ein gereinigtes Reagenzglas überführt und NaClO (10 %) für 24 Stunden zugegeben. Mit den Proben der zweiten Digestionsmethode wurde ebenso verfahren, wobei KOH (10 %) und NaClO (10 %) (im Volumenverhältnis von 4:1, v:v) für 48 bis 72 Stunden zugegeben wurden.

Am Ende der Einwirkzeiten beider Digestionsmethoden wurde der Filter aus dem Reagenzglas genommen, in einem Becherglas mit Milli-Q-Wasser abgespült und der Inhalt des Reagenzglases und des Becherglases erneut über den genutzten Filter filtriert, um die Chemikalie zu entfernen. Der Filter wurde zurück in das Reagenzglas überführt und dieses mit etwa 5 – 10 ml Aceton aufgefüllt. Das Reagenzglas wurde daraufhin für fünf Minuten in ein Ultraschallbad gestellt, um alle Partikel der Probe

vom Filter zu lösen. Nach dem Ultraschallbad wurde der Filter im Reagenzglas von beiden Seiten gründlich abgespült und aus dem Reagenzglas genommen. Die Probe wurde unter einem Stickstoffstrom getrocknet.

3.5 Pyrolyse-GC/MS Probenvorbereitung

Für die Messung der Proben in der Py-GC/MS, wurden die getrockneten Proben aus den Reagenzgläsern in Pyrolyse-Cups eingewogen. Dazu wurde der Inhalt der Reagenzgläser gelöst und mit einem kleinen Löffel in die Cups überführt und auf einer Cubis Ultra-Mikro Waage gewogen. Da sich teilweise zu viel Probenmaterial in einem Reagenzglas befand, mussten einige Proben auf mehrere Pyrolyse-Cups aufgeteilt werden. Dabei wurde versucht, die Einwaage gleichmäßig auf die Cups zu verteilen.

Zu den eingewogenen Proben in den Pyrolyse-Cups wurde ein kleines Stück eines bei 400 °C ausgeheizten Glasfaserfilters gegeben, das den Verlust der Probe durch Verschütten verhindert. Jeder Probe wurden 10 µl eines Injektionsstandards Poly(4-fluorstyrol)-Lösung (PFS, 2 mg/ml) und für die Thermochemolyse 10 µl des Derivatisierungsmittels Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH, 25 % in Methanol) hinzugegeben. Der im Pyrolyse-Cup hinzugegebene Glasfaserfilter dient gleichzeitig als Schwamm für das TMAH und PFS.

Zur Quantifizierung der Messungen wurde pro Mess-Sequenz eine externe Kalibrierung durchgeführt. Für die Kalibrierungen wurden jeweils etwa 5, 15, 25, 50 bzw. 100 µg der beiden Beschichtungstypen (EP und PUR-Ac) in fünf Pyrolyse-Cups eingewogen. Zusätzlich wurden Glasfaserfilter, der Injektionsstandard PFS und das Derivatisierungsmittel TMAH hinzugegeben. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel waren die Proben und die Kalibrierproben für die Messung mit der Py-GC/MS vorbereitet. Die Messungen wurden an sechs Messtagen (sechs Sequenzen) durchgeführt.

3.6 Instrumentelle Analyse

Die Identifikation der Probenbestandteile, in diesem Fall insbesondere der gespikten Beschichtungspartikel, wurde mit einer reaktiven Py-GC/MS-Analyse durchgeführt. Ein Auto-Shot-Sampler AS-1020E (FrontierLabs, Japan) ist an einen Ofenpyrolysator (Multi-Shot-Pyrolyzer EGA/Py-3030 D, FrontierLabs, Japan) angeschlossen. Der Proben-Cup auf dem Auto-Shot-Sampler fällt dabei in den auf 590 °C vorgeheizten Pyrolyseofen, wo die Pyrolyse erfolgt und die Pyrolysate zur Trennung in den an den Pyrolyseofen angeschlossenen Agilent 7890B Gaschromatographen (Agilent Technologies) eingeführt werden, der mit einer Agilent DB-5ms-DG Ultra Inert Säule

(Agilent Technologies J&W) ausgestattet ist. Durch die Trennsäule (stationäre Phase) strömt ein konstanter Heliumstrom (mobile Phase). Nach der Trennung der Pyrolysate werden diese in einen Agilent 7000C Triple Quadrupole GC/MS (Agilent Technologies) Massenspektrometer eingeleitet. Im Anschluss erfolgt die Datenaufnahme mit der Software des Messgeräts, der Agilent MassHunter GC/MS Acquisition B.07.04.2260. Die Parameter der Py-GC/MS sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Parameter der Py-GC/MS

Multi-Shot-Pyrolyzer	EGA/PY-3030 D (FrontierLabs)
Trägergas	Helium
Temperatur	590°C
Temperatur der Übertragungsleitung	320°C
Gaschromatograph	7890B (Agilent Technologies)
Injektor	split/split-less
Modus	split 50:1
Injektor Temperatur	300°C
Säule	DB-5ms-DG; 30 m x 0.25 mm Innendurchmesser, Schichtdicke 0.25 µm
Durchfluss (konst.)	0.8 ml/min
Temperatur Programm	40°C (2 min) → 310 °C (30 min) bei 3°C/min
Temperatur der Übertragungsleitung	280°C
Massenspektrometer	7000 Triple Quadrupole GC/MS (Agilent Technologies)
Ionisierungsenergie	70 eV
Scanrate	2.48 Scans/s
Scanbereich	50-650 amu

3.7 Auswertung

Die Datenauswertung der Pyrogramme erfolgte mit OpenChrom (Lablicate Edition 1.4.0.202201261344). Zur Identifizierung der verschiedenen Peaks (der Pyrolyseprodukte der einzelnen Polymere) wurde eine BSH-interne Massenspektrendatenbank verwendet. Dazu wurden die gemessenen

Massenspektren mit den Massenspektren in der Datenbank verglichen, sodass für die gemessenen Peaks die Verbindung identifiziert werden konnten.

Die Peakfläche und der Retentionszeitindex (RI) der gemessenen Peaks wurden unabhängig von der Datenbank berechnet. Der RI wurde nach der Gleichung 1 (Marques et al., 2000) berechnet. Für die Berechnung musste jedoch zunächst eine RI-Kalibrierung für jede gemessene Sequenz (sechs Sequenzen) durchgeführt werden, indem ein PE-Standard, der pyrolysierte n -Alkane bildet, gemessen wurde. Die RI-Kalibrierung wurde mit OpenChrom durchgeführt.

$$RI = 100 \cdot \left[n + (N - n) \frac{t_r(x) - t_r(n)}{t_r(N) - t_r(n)} \right] \quad (1)$$

RI = Kovats Retentionszeit – Index

n = Anzahl der Kohlenstoffatome des ersten n – Alkans

N = Anzahl der Kohlenstoffatome des zweiten n – Alkans

t_r = Retentionszeit

Beim dem Abgleich mit der Datenbank wurden Peaks teilweise falsch oder gar nicht identifiziert, weshalb eine manuelle Überprüfung jedes identifizierten Peaks jeder einzelnen Probe durchgeführt wurde. Dabei wurde eine weitere Peak-Detektion für einen bestimmten Bereich mit nicht identifizierten Peaks wiederholt. Die manuelle Überprüfung wurde für alle Proben und externen Kalibrierstandards durchgeführt.

Nach der Peakidentifizierung wurden die Daten im CSV-Format exportiert um alle identifizierten Peaks einer Sequenz über ein Excel-Makro in eine xlsx-Datei umzuwandeln und anschließend die Peakflächenverhältnisse zum Injektionsstandard zu berechnen.

Für die verschiedenen Pyrolyseprodukte der externen Kalibrierproben wurden in Rstatistics (Version 4.1.2) in einer RStudio-Umgebung (Version 2021.09.1+372) Kalibriergeraden berechnet und Diagramme erstellt. Die linearen Regressionen der charakteristischen Polymerverbindungen wurden anhand des Bestimmtheitsmaßes R^2 miteinander verglichen, um die für die Polymertypen EP und PUR-Ac eindeutige Verbindungen mit den besten linearen Regressionen zu identifizieren. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die bereits bei niedrigen Kalibrierkonzentrationen detektiert werden und für den Polymertyp eindeutig sind. Das Bestimmtheitsmaß R^2 bewertet die lineare Regression und kann einen Wert zwischen Null und Eins annehmen. Je

näher R^2 bei Eins liegt, desto näher kommt das Modell den Messwerten und desto besser kann es die Messungen beschreiben.

Durch den R^2 Vergleich wurden vier Verbindungen ausgewählt, die in allen Kalibrierproben vorkamen, wobei *Anisol* und *Bisphenol A dimethyl ether (BPADME)* zur Identifizierung der EP-Beschichtungen und *Methylmethacrylat (MMA)* und *Butylmethacrylat (BMA)* zur Identifizierung der PUR-Ac-Beschichtungen verwendet wurden (s. Tab. 5).

Tabelle 5: Ausgewählte Identifizierungsverbindungen der Py-GC/MS-Analyse

Polymertyp	Identifizierungsverbindungen
EP	<i>Anisol</i>
EP	<i>Bisphenol A dimethyl ether</i>
PUR-Ac	<i>Methylmethacrylat</i>
PUR-Ac	<i>Butylmethacrylat</i>

Die Bestimmtheitsmaße R^2 der Identifizierungsverbindungen wurden für verschiedene Peakflächenverhältnisse berechnet, für die reine Peakfläche und für die Peakfläche im Verhältnis zu den drei Pyrolyseprodukten des Injektionsstandards (Monomer, Dimer, Trimer). Diese vier R^2 wurden für jede Sequenz jeweils miteinander verglichen und die Kalibrierung mit den insgesamt besten R^2 wurde gewählt. In diesem Fall war das R^2 für die Peakfläche im Verhältnis zu dem PFS-Monomer des Injektionsstandards am besten, daher wurden die Wiederfindungsraten nur mit den Werten der Peakfläche im Verhältnis zum PFS-Monomer berechnet. Die berechneten R^2 -Werte für die unterschiedlichen Sequenzen und Identifizierungsverbindungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Bestimmungsmaß R^2 für die ausgewählten Identifizierungsverbindungen

Messtag	<i>Anisol</i>	<i>BPADME</i>	<i>MMA</i>	<i>BMA</i>
	R^2	R^2	R^2	R^2
1. Messtag	0,928	0,958	0,968	0,952
2. Messtag	0,851	0,954	0,968	0,950
3. Messtag	0,908	0,965	0,984	0,995
4. Messtag	0,985	0,986	0,989	0,989
5. Messtag	0,967	0,903	0,968	0,960
6. Messtag	0,995	0,992	0,855	0,980

Mit Hilfe von Origin (OriginLab Corporation 2021 BSR19.8.5.204) wurde aus der Kalibriergeradengleichung und der gemessenen Peakfläche (Peakfläche im Verhältnis zum Monomer (y) der Gehalt der gemessenen Partikel (x) in μg nach der Gleichung 2 berechnet. Eine vollständige Tabelle der Schnittpunkte mit der y-Achse (b) und der Steigung (m) ist in Tabelle A 1 im Anhang enthalten.

$$y = m \cdot x + b \quad (2)$$

$b = \text{Schnittpunkt mit der } y - \text{ Achse}$

$m = \text{Steigung}$

$y = \text{Gemessene Peakfläche}$

$x [\mu\text{g}] = \text{Masse der gemessenen Partikel}$

Die Wiederfindungsraten wurden nach Gleichung 3 berechnet. Dafür wurden die Masse der gemessenen Partikel (x) durch die vorher eingewogene Partikelmasse (x_{Einwaage}) geteilt.

$$\text{Wiederfindungsrate [\%]} = \left(\frac{x}{x_{\text{Einwaage}}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

$x [\mu\text{g}] = \text{Masse der gemessenen Partikel}$

$x_{\text{Einwaage}} [\mu\text{g}] = \text{Masse der eingewogenen Partikel}$

3.8 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle

Kunststoffe sind mittlerweile in fast allen Arbeitsbereichen wiederzufinden, auch im Labor, wie z.B. in Handschuhen, Flaschenschraubdeckeln und Spritzflaschen. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn Mikroplastikkonzentrationen in Umweltproben analysiert werden sollen. Auch wenn diese Kunststoffe nach der Py-GC/MS sehr unterschiedlich aussehen, sollte die Kontamination von Proben mit MP durch die Verwendung von Gummi- und Kunststoffmaterialien möglichst vermieden werden. Insbesondere wenn es sich um polyurethanhaltige Materialien, wie z.B. Schwämme handelt. Dies ist jedoch aufgrund der beschriebenen vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Kunststoffen im Labor nicht immer vollständig möglich, kann aber reduziert werden.

Bei dieser Methodenentwicklung wurde unter einer Clean Bench gearbeitet, um die Kontamination aus der Laborumgebung zu reduzieren. Es wurde darauf geachtet, dass sich bei Lösungsmittelflaschen mit Deckeln aus Polypropylen (PP) eine Aluminiumschicht zwischen Flasche und Deckel vorhanden ist, um die Kontamination der Lösungsmittel, die alle zweimal über einen Glasfaserfilter (Porengröße 1 µm) filtriert wurden, während der Lagerung und beim Öffnen und Schließen der Flasche zu minimieren.

Alle verwendeten Glasmaterialien wurden vor jeder Nutzung je dreimal mit Leitungswasser, Milli-Q-Wasser und einer 10%igen Ethanol-Wasser-Lösung gespült. Dieser Schritt ist sehr wichtig, um die Kontamination durch anhaftende MP-Partikel und Fasern zu minimieren. Wenn die Materialien nicht in Benutzung waren, wurden diese vollständig in Aluminiumfolie verpackt, um eine Kontamination aus der Luft zu verhindern. Auch die Proben wurden zwischen den einzelnen Schritten immer mit einer Aluminiumschicht abgedeckt, um eine Kontamination zu vermeiden.

Auf die Nutzung von Nitril Gummihandschuhen wurde aus Sicherheitsgründen nicht verzichtet und auch PE-Spritzflaschen wurden auf Grund mangelnder Alternativen verwendet. Daher kann eine Kontamination durch PE- und Gummipartikel während des Prozesses nicht ausgeschlossen werden. Dies war jedoch im Rahmen dieser Arbeit zu vernachlässigen, da die Proben nicht speziell auf PE- oder Gummipartikel untersucht wurden, nach der Py-GC/MS sehr unterschiedlich aussehen und daher nicht mit den Analyten werden können. In der Zukunft sollen die PE-Spritzflaschen durch PTFE-Spritzflaschen ersetzt werden, um die gesamte Versuchsdurchführung möglichst kontaminationsfrei zu gestalten.

Zusätzlich zu den Spike-Proben wurde die Methode mit Blank-Proben durchgeführt, um eine mögliche Grundkontamination auszuschließen. Die Blank-Proben bestanden aus 30 g Sediment ohne weitere Beschichtungspartikel und durchliefen die gleichen Schritte wie die eigentlichen Proben.

4. Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt liegen die Wiederfindungsraten für die Dichteseperation von EP- und PUR-Ac-Partikeln mit einer NaBr-Lösung (Dichte $\sim 1,53 \text{ g/cm}^3$) unabhängig von der verwendeten Digestionsmethode liegen zwischen 0 % und 496,3 % (s. Tab. 7), mit einem Mittelwert von 40,5 %. Im Folgenden werden unterschiedliche Aspekte, die Einflüsse auf diese allgemeinen Wiederfindungsraten haben können, getrennt dargestellt. Dabei werden die Wiederfindungsraten in Abhängigkeit vom Beschichtungstyp, der verwendeten Digestionsmethode, der unterschiedlichen Partikelgrößen und des Ultraschallens des Filters betrachtet. Abschließend werden einzelne Aspekte des Vorgehens kritisch betrachtet und diskutiert.

4.1 Wiederfindung in Abhängigkeit vom Beschichtungstyp (EP und PUR-Ac)

Tabelle 7 zeigt die Minimal- und Maximalwerte sowie die Mittelwerte der Wiederfindungsraten über alle Parallelen ($n=6$) der einzelnen Spikeproben, sowie die verbindungs-spezifischen Wiederfindungsraten über alle Proben. Eine vollständige Übersicht über die berechneten Wiederfindungsraten und Einwaagen bei Anwendung der Methode ist den Tabellen A 2 und A 3 im Anhang zu entnehmen.

Die Wiederfindungsraten (Min/Max) der Proben variieren stark. Für die spezifischen PUR-Ac-Verbindungen liegen die minimalen und maximalen Wiederfindungsraten aller Proben für *MMA* zwischen 0 % und 106 % und für *BMA* zwischen 0 % und 496,3 %. Die Wiederfindungsraten aller Proben der spezifischen EP-Verbindungen *Anisol* und *BPADME* variieren weniger stark, da sie nur zwischen 0 % und 31,4 % bzw. zwischen 0 % und 10,2 % liegen. Auffällig ist jedoch der große Unterschied zu den Wiederfindungsraten der spezifischen PUR-Ac-Verbindungen. Mögliche Gründe für die große Variation der Wiederfindungsraten der Verbindungen aber auch zwischen den EP- und PUR-Ac-Identifizierungsverbindungen, können auf die Partikelgrößen, die verschiedenen verwendeten Digestionsverfahren, und mögliche Fehler zurückgeführt werden, wie in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, kann das verwendete Sediment einen Einfluss auf die Messergebnisse haben, indem es bereits Beschichtungspartikel enthält, die durch die Dichtentrennung mit gemessen werden. Die Ergebnisse der Blank-Proben (s. Tab. 7), die dem gleichen Verfahren wie die gespikten Proben unterzogen wurden, zeigen jedoch, dass die Wiederfindungsraten für alle vier Verbindungen 0 % betragen. Dies deutet darauf hin, dass das verwendete Sediment aus dem Jahr 1998 wahrscheinlich keine der hier untersuchten Beschichtungspartikel enthielt und daher keine Beeinflussung der Messergebnisse durch das Sediment zu erwarten ist.

Tabelle 7: Berechnete Wiederfindungsraten aller Proben, deren Mittelwerte, Minimum und Maximum

Proben	<i>Anisol</i>		<i>BPADME</i>		<i>MMA</i>		<i>BMA</i>	
	Mittelwert [%]	Min/Max [%]	Mittelwert [%]	Min/Max [%]	Mittelwert [%]	Min/Max [%]	Mittelwert [%]	Min/Max [%]
Blank (n=6)	0	0	0	0	0	0	0	0
Intern. > 500 µm (n=6)	0,5	0 / 1,2	0,3	0 / 0,6	32,0	0 / 106	153,4	0 / 496,3
Hempel > 500 µm (n=6)	2,3	0,3 / 6,4	0,7	0 / 1,0	36,0	17,6 / 66,9	107,7	45,0 / 179,5
Intern. ≤ 500 µm (n=6)	9,5	0,8 / 31,4	4,8	0 / 10,2	24,8	9,2 / 43,7	30,5	4,0 / 69,8
Hempel ≤ 500 µm (n=6)	13,3	0 / 21,2	3,1	0 / 5,2	15,5	2,6 / 28,2	40,0	0 / 74,8
Proben ohne Blank	6,4	0 / 31,4	2,2	0 / 10,2	27,1	0 / 106	82,9	0 / 496,3

Aus den Wiederfindungsbereichen als auch den verbindungs-spezifischen Wiederfindungsraten geht hervor, dass die Verbindungen *MMA* und *BMA* (spezifisch für PUR-Ac-Partikel) mit Mittelwerten von 27,1 % bzw. 82,9 % höhere Wiederfindungsraten aufweisen als die Verbindungen *Anisol* und *BPADME* (spezifisch für EP-Partikel) mit Werten von 6,4 % bzw. 2,2 %. Dies wird in Abbildung 10 veranschaulicht.

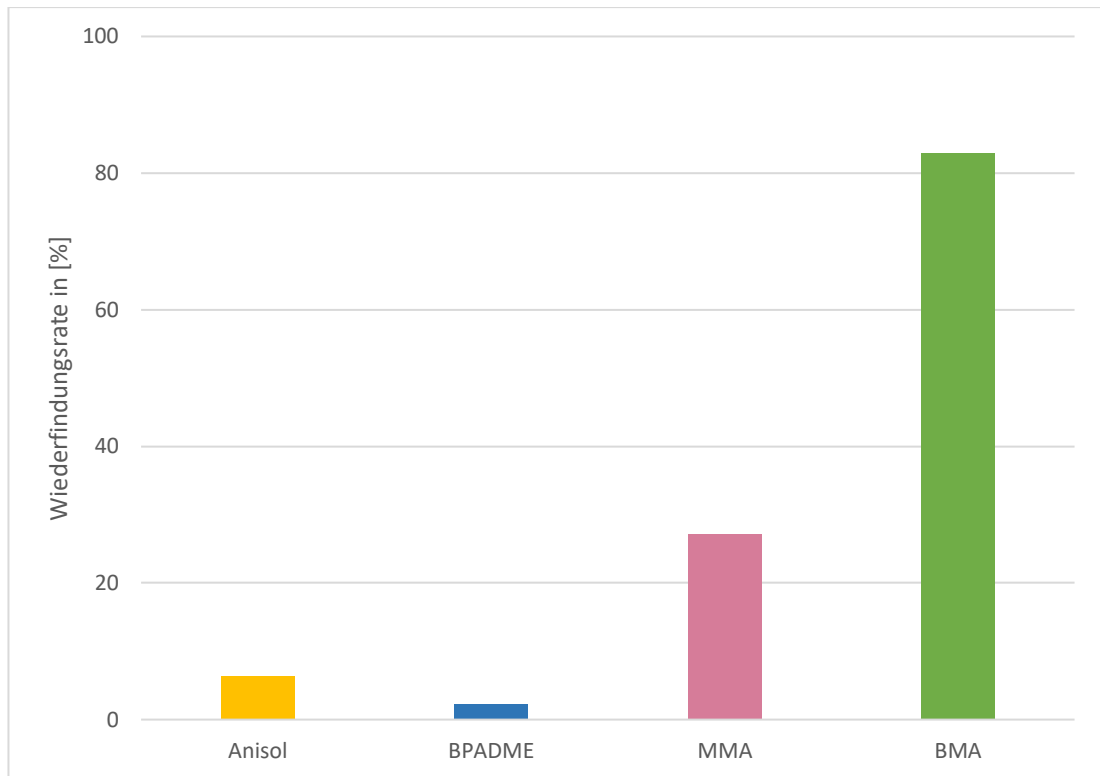


Abbildung 10: Mittlere Wiederfindungsraten der Verbindungen Anisol, BPADME, MMA und BMA für alle Proben

Der Vergleich der Wiederfindungsraten der EP- und PUR-Ac-Verbindungen zeigt, dass die PUR-Ac-Beschichtungspartikel mit der verwendeten NaBr-Lösung (Dichte $\sim 1,53 \text{ g/cm}^3$) erfolgreicher vom Sediment getrennt werden konnten als die EP-Beschichtungspartikel. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Unterschiede in den Wiederfindungsraten auf die unterschiedlichen Dichten der Beschichtungen zurückzuführen sind. Die verwendeten EP-Beschichtungen haben aufgrund ihrer Zusammensetzung eine höhere Dichte ($\sim 1,6 \text{ g/cm}^3$) als die verwendeten PUR-Ac-Beschichtungen ($1,21 - 1,4 \text{ g/cm}^3$) (s. Kapitel 3.2.2), weshalb die EP-Partikel in der Dichteseparation kaum angestiegen sind. Da die Dichten der PUR-Ac-Partikel allerdings geringer sind als die Dichte der NaBr-Lösung konnte hier im Gegensatz zu den EP-Partikeln ein Großteil der Partikel wiedergefunden werden. Dies zeigte sich auch visuell auf den PTFE-Filtern nach der Dichteseparation (s. Kapitel 3.4, Abb. 9).

Unabhängig von der Größe sind auf den Filtern deutlich gelbe Partikel zu erkennen, bei denen es sich um die Partikel der PUR-Ac-Beschichtungen handelt. Mit bloßem Auge sind keine roten, grauen, weißen oder weiß-grauen Partikel der EP-Beschichtungen zu erkennen. Für eine erfolgreiche Wiederfindung sollte die Dichteseparationslösung eine höhere Dichte als die Partikel aufweisen.

Dies zeigen auch bisher durchgeführte Dichteseparationen zur Wiederfindung von herkömmlichen Mikroplastikpolymeren. Quinn et al. (2017) stellten fest, dass die Wiederfindungsraten von herkömmlichen MP-Partikeln (Partikelgröße: 200 – 100 µm; Polymerdichte zwischen 0,86 und 1,45 g/cm³) mit steigender Dichte unterschiedlicher Salzlösungen zunehmen, indem die Wiederfindungsraten von vier Salzlösungen und Wasser miteinander verglichen wurden. Schlechtere Wiederfindungsraten von 40 bis 95 % wurden mit NaCl (Dichte ~1,17 g/cm³) und Wasser (Dichte ~1 g/cm³) gemessen. Die Wiederfindungsraten für NaBr (Dichte ~1,37 g/cm³) waren zwischen 83% bis 98 %. Sehr gute Wiederfindungsraten von > 90 % wurden wiederum mit NaI (Dichte ~1,57 g/cm³) und ZnBr₂ (Dichte ~1,71 g/cm³) erzielt (Quinn et al., 2017).

Schütze et al. (2022) konnten mit einer NaBr-Lösung (Dichte ~1,53 g/cm³) Wiederfindungsraten von 94,7 % ± 10 % für herkömmliche Polymere (Partikelgröße: 500 – 1000 µm; Polymerdichte zwischen 0,86 und 1,37 g/cm³) erzielen. Obwohl die Dichte der NaBr-Lösung (~1,53 g/cm³) höher war als die von Quinn et al. (2017), verwendete NaBr-Lösung (~1,37 g/cm³), wurden ähnliche Ergebnisse erzielt.

Der Vergleich der Wiederfindungsraten von verschiedenen Dichteseparationslösungen von Quinn et al. (2017) und die Ergebnisse von Schütze et al. (2022) zeigen, dass die Analyse von herkömmlichen MP-Partikel mit einer Dichteseparation mit einer NaBr-Lösung möglich ist, dass aber für eine sicherere Analyse von Partikeln mit unterschiedlichen Dichten jedoch NaI und ZnCl₂ bessere Wiederfindungsraten erzielen können (Quinn et al., 2017).

Die hier präsentierten Ergebnisse mit der NaBr-Lösung zeigen, dass im Gegensatz zur Analyse von herkömmlichen Mikroplastikpartikeln für die Analyse von Beschichtungspartikeln Salzlösungen mit einer höheren Dichte notwendig sind.

Während die gewählte Salzlösung für PUR-Ac-Partikel geeignet ist, zeigen die Ergebnisse deutlich, dass für die Aufbereitung von Sedimentproben zur Untersuchung von Farb- und Beschichtungspartikeln eine andere Dichteseparationslösung mit höherer Dichte verwendet werden muss, um auch EP-Partikel zu erfassen. Dies könnte z.B. mit einer ZnCl₂-Lösung mit einer Dichte von ca.

1,7 – 1,8 g/cm³ (Horton et al., 2017) oder mit einer NaI-Lösung mit einer Dichte von ca. 1,6 – 1,8 g/cm³ (Van Cauwenberghe et al., 2013; Zhang & Liu, 2018) erfolgen, wie sie bereits in anderen Studien zu Mikroplastik verwendet wurden. Mattsson et al. (2022) konnten mit einer Dichteseperation mit einer ZnCl₂-Lösung (Dichte ~1,8 g/cm³) aus natürlichen Umweltsedimentproben neben MP-Partikeln Farbpartikel visuell identifizieren und mittels Raman-Spektroskopie identifizieren, was mit einer NaCl-Lösung (Dichte ~1,2 g/cm³) nicht möglich war.

Die Verwendung von ZnCl₂- und NaI-Lösungen ist jedoch im Vergleich zur Verwendung von NaBr nicht ungefährlich. Sie weisen eine hohe aquatische Toxizität auf, können schwere Augenschäden oder Augenreizungen verursachen und wirken toxisch auf spezifische Zielorgane, wobei NaI nach wiederholter Exposition und ZnCl₂ bereits nach einmaliger Exposition toxisch wirkt, weshalb ZnCl₂ im Allgemeinen als gefährlicher eingestuft wird (Carl Roth, 2024a, 2022). Jedoch ist es kostengünstiger als NaI (ZnCl₂ = 102,5 €/kg; NaI = 825 €/kg (Carl Roth, 2024c, 2024d).

Obwohl die Verbindungen *Anisol* und *BPADME* beide für die Quantifizierung von EP-Partikeln genutzt werden, unterscheiden sich die Wiederfindungsraten. *Anisol* weist höhere Wiederfindungsraten auf als *BPADME*, was andeutet, dass *Anisol* für die Quantifizierung von EP-Beschichtungen besser geeignet ist. Gleiches gilt für die Verbindungen *MMA* und *BMA*, die für die Quantifizierung von Pur-Ac-Partikeln genutzt werden. *BMA* zeigt bessere mittlere Wiederfindungsraten als *MMA* was andeutet, dass *BMA* für die Quantifizierung von Pur-Ac-Beschichtungen besser geeignet ist. Takeuchi et al. (2015) konnten jedoch zeigen, dass *BMA* während der reaktiven Pyrolyse teilweise in *MMA* umgewandelt wird, weshalb die *BMA*-Werte in der Regel niedriger sind als die *MMA*-Werte. Dies ist von Vorteil, da *MMA* besser depolymerisiert werden kann (Takeuchi et al., 2015). Da in diesen Proben jedoch auch organische Matrixbestandteile gemessen wurden, kann dies einen Einfluss auf die *BMA*-Werte gehabt haben, weshalb die höher als die *MMA*-Werte sind. Anstelle der reaktiven Pyrolyse mit TMAH könnte eine Optimierung durch den Einsatz von Tetramethylammoniumacetat (TMAAc), wie bereits von Takeuchi et al. (2015) verwendet, erzielt werden.

In den folgenden Kapiteln werden jedoch lediglich die Wiederfindungsraten der Verbindungen *BMA* für PUR-Ac-Partikel und *Anisol* für EP dargestellt.

4.2 Wiederfindung in Abhängigkeit von Partikelgröße

Die Wiederfindungsraten der Proben unterscheiden sich ebenfalls in Hinblick auf die Partikelgröße (s. Tab. 6). Von den *International*-Partikeln $> 500 \mu\text{m}$ wurden für *Anisol* maximal 1,2 % der Partikel wiedergefunden, während die maximale Wiederfindungsrate der Partikel $\leq 500 \mu\text{m}$ 31,4 % beträgt. Auch bei den Wiederfindungsraten der *Hempel*-Proben ist ein Unterschied zu sehen. Die maximale Wiederfindungsrate von *BMA* für die *International*-Partikel $> 500 \mu\text{m}$ liegt bei 179,5 %, während sie für die Partikel $\leq 500 \mu\text{m}$ nur bei 74,8 % liegt.

Abbildung 11 zeigt dies im direkten Vergleich für *Anisol* unabhängig von dem Beschichtungshersteller und der Digestionsmethode. Die Wiederfindungsraten sind für die Partikelgröße $\leq 500 \mu\text{m}$ höher als die Wiederfindungsraten für die Partikelgröße $> 500 \mu\text{m}$. Im Mittel werden 11,4 % der Partikel $\leq 500 \mu\text{m}$ wiedergefunden und nur 1,4 % der Partikel $> 500 \mu\text{m}$.

Der Unterschied in den Wiederfindungsraten von *Anisol* zwischen den Partikelgrößen kann durch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der einzelnen Partikel erklärt werden. Die Partikel $\leq 500 \mu\text{m}$ werden besser wiedergefunden, da diese ein größeres Verhältnis von Oberfläche zur Masse haben, sodass sie durch die Oberflächenspannung in der Dichteseperation besser gehalten werden als große Partikel mit einem geringen Verhältnis von Oberfläche zu Masse. Versuche zum Verhalten von Antifouling-Partikel konnten das ebenfalls zeigen, da Partikel $> 1 \text{ mm}$ je nach Dichte ($2,3 - 3,1 \text{ g/cm}^3$) unterschiedlich schnell absanken. Partikel $< 180 \mu\text{m}$ schwammen jedoch auch noch nach 24 Stunden an der Oberfläche und setzten sich erst nach Aufbrechen der Oberflächenspannung durch Rühren ebenfalls in Abhängigkeit von der Dichte ab (Soroldoni et al., 2018).

Quinn et al. (2017) konnten ebenfalls eine Abhängigkeit der Wiederfindungsraten von der Partikelgröße feststellen. Mit einer NaBr-Lösung (Dichte $\sim 1,37 \text{ g/cm}^3$) wurden für Kunststoffpartikel zwischen 200 und 400 μm bessere Wiederfindungsraten (88 – 98 %) erzielt als für die Partikel zwischen 800 und 1000 μm (82 – 87 %). Für die Dichteseperationslösungen Wasser (Dichte $\sim 1 \text{ g/cm}^3$), NaCl (Dichte $\sim 1,17 \text{ g/cm}^3$) und NaI (Dichte $\sim 1,57 \text{ g/cm}^3$) konnte dies ebenfalls gezeigt werden. Nur mit einer ZnBr_2 -Lösung (Dichte $\sim 1,71 \text{ g/cm}^3$) konnten höhere Wiederfindungsraten von über 95 % für Partikel von 800 bis 1000 μm erzielt werden, die sogar leicht über den Wiederfindungsraten für Partikel von 200 bis 400 μm (90 – 99 %) lagen. Dies zeigt,

dass für die erfolgreiche Wiederfindung größerer Partikel hohe Dichten erforderlich sind (Quinn et al., 2017).

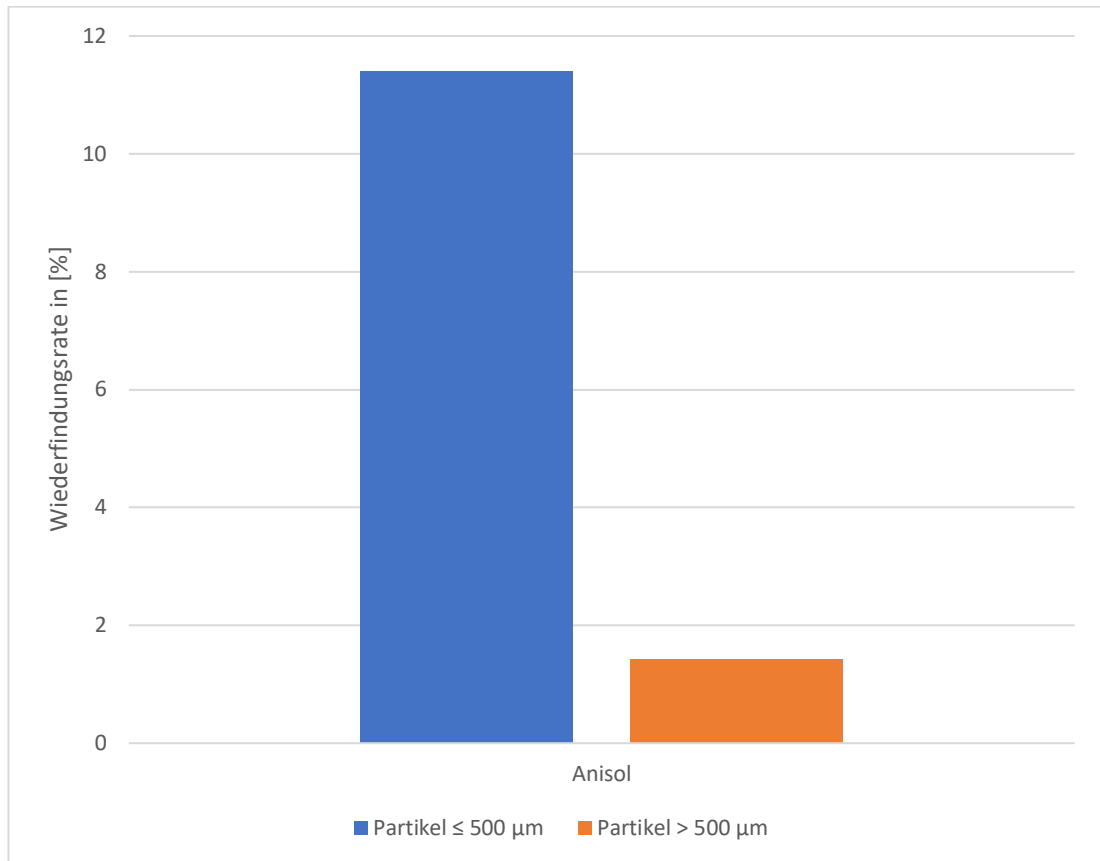


Abbildung 11: Wiederfindungsraten von Anisol in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Umgekehrt verhält es sich bei den Wiederfindungsraten für PUR-Ac-Partikel für *BMA*. Die Wiederfindungsraten für Partikel > 500 µm sind höher als die Wiederfindungsraten der Partikel ≤ 500 µm (s. Abb. 12). Im Mittel wurden 35,2 % der Partikel ≤ 500 µm wiedergefunden, während 130,6 % der Partikel > 500 µm wiedergefunden wurden. Das würde bedeuten, dass die Wiederfindung von PUR-Ac-Partikel > 500 µm erfolgreicher ist. Die Werte sind jedoch in Frage zu stellen, da bei der Py-GC/MS-Messung durch eine sehr hohe Partikeleinwaage die Sättigungsgrenze erreicht wurde. Daher ist davon auszugehen, dass die Messergebnisse ungenau sind, was sich in den Wiederfindungsraten > 100 % widerspiegelt. Dies wird z.B. in Tabelle 7 anhand der *International-* und *Hempel-* Proben > 500 µm mit maximalen Wiederfindungsraten von 496,3 % und 179,5 % deutlich. Eine solche Wiederfindung ist in der Realität nicht möglich. Anhand dieser Werte kann keine gesicherte Aussage über den Größenunterschied der PUR-Ac-

Partikel bei der Wiederfindung getroffen werden. Weitere Tests mit geringeren Einwaagen sind erforderlich, um das Ergebnis zu bestätigen oder zu revidieren.

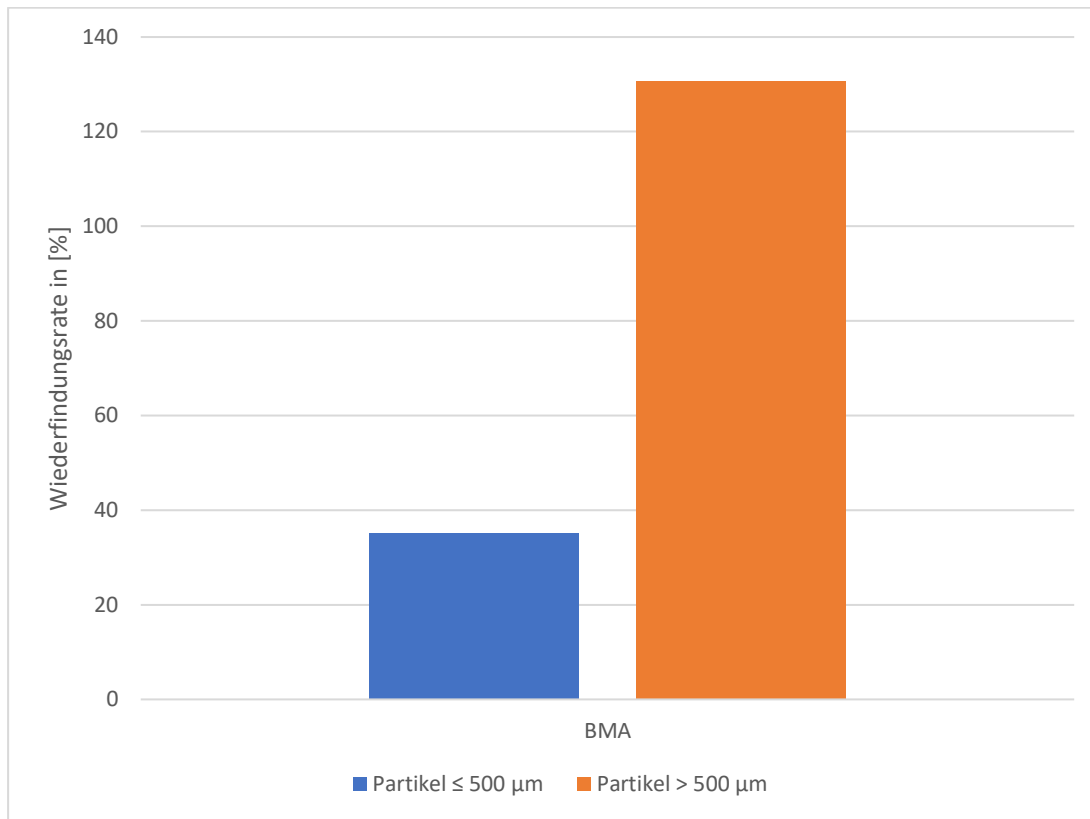


Abbildung 12: Wiederfindungsraten von Butylmethacrylat in Abhängigkeit von der Partikelgröße

4.3 Wiederfindung in Abhängigkeit von der verwendeten Digestionsmethode

Die Anwendung der verschiedenen Digestionsmethoden zeigte mögliche Auswirkungen auf die Partikel und damit auf die Wiederfindungsraten durch die eingesetzten Chemikalien. Im Folgenden wird die Digestionsmethode „H₂O₂ (sieben Tage) + NaClO (24 Stunden)“ als Methode 1 und Digestionsmethode „KOH & NaClO-Mix (48 – 72 Stunden)“ als Methode 2 bezeichnet.

Abbildung 13 zeigt den Vergleich der Digestionsmethoden für die Wiederfindungsraten der EP-Partikel (bezogen auf *Anisol*). Auf den ersten Blick ist es schwierig einen Unterschied in den Wiederfindungsraten in Anhängigkeit von der Digestionsmethode zu erkennen, da die Wiederfindungsraten im direkten Vergleich der Proben variieren. Die gemittelten Wiederfindungsraten bestätigen dieses Bild, da sie nur um 0,8 % voneinander abweichen. Die zweite Digestionsmethode ist mit einer

gemittelten Wiederfindungsrate von 6,8 % nur etwas besser als die erste Digestionsmethode mit 6,0 %.

Für die PUR-Ac-Partikel (Verbindung *Butylmethacrylat*) werden im direkten Vergleich bei drei Proben (*Intern. > 500 µm*, *Hempel > 500 µm* und *Hempel ≤ 500 µm*) bessere Wiederfindungsraten mit der ersten Digestionsmethode festgestellt (s. Abb. 14). Das wird auch anhand der Mittelwerte der Wiederfindungsraten deutlich, die für die erste Digestionsmethode 116,75 % und für die zweite Digestionsmethode nur 49,1 % betragen. Zu beachten ist, dass bei einer Teilprobe der Probe *Intern. > 500 µm* bei der zweiten Digestionsmethode keine PFS-Standardzugabe vor der Messung erfolgte, so dass keine Wiederfindungsraten berechnet werden konnten und die gemittelte Wiederfindungsrate der Probe mit 38,4 % deutlich geringer ist (s. Abb. 14). Würde die Teilprobe aus der Berechnung des Mittelwerts der Probe *Intern. > 500 µm* ausgeschlossen werden, läge die gemittelte Wiederfindungsrate der Probe bei 57,6 %. Dies ändert das Gesamtergebnis, dass mit der zweiten Digestionsmethode geringere Wiederfindungsraten erzielt wurden als mit der ersten Digestionsmethode nicht, jedoch verringert es den großen Unterschied zwischen den Mittelwerten.

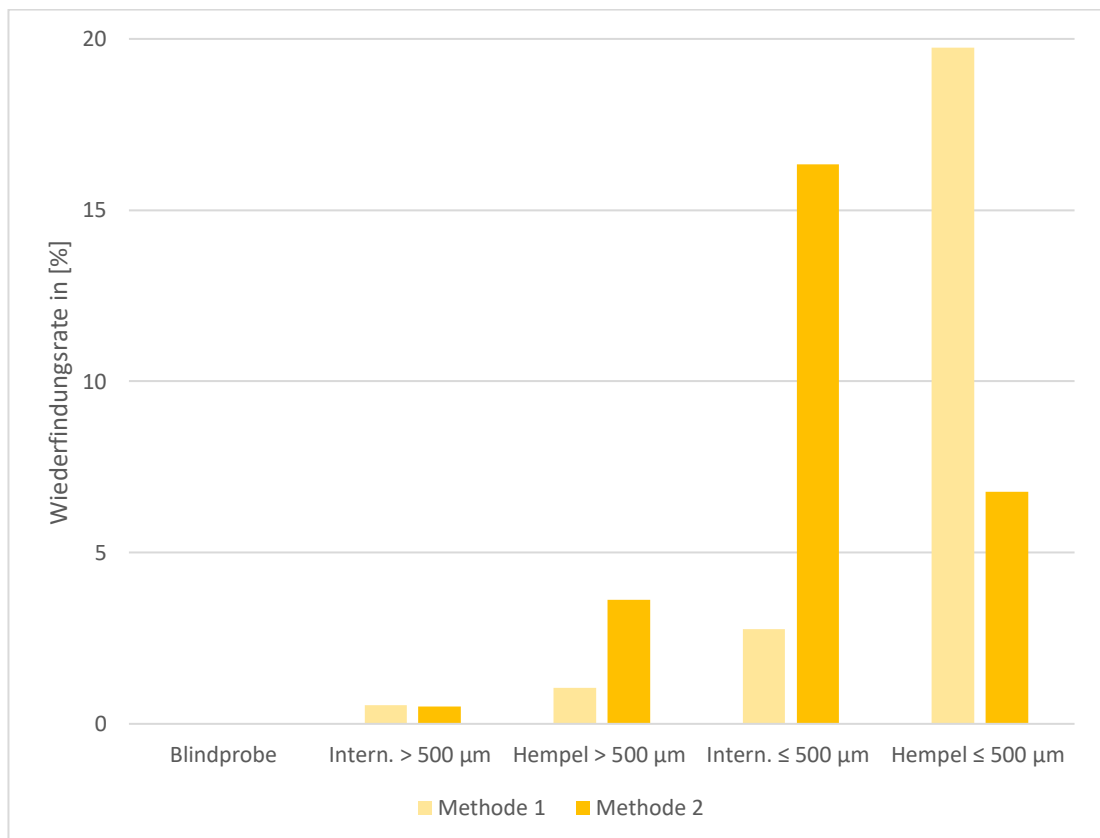


Abbildung 13: Vergleich der Wiederfindungsrate von Anisol von den Digestionsmethoden

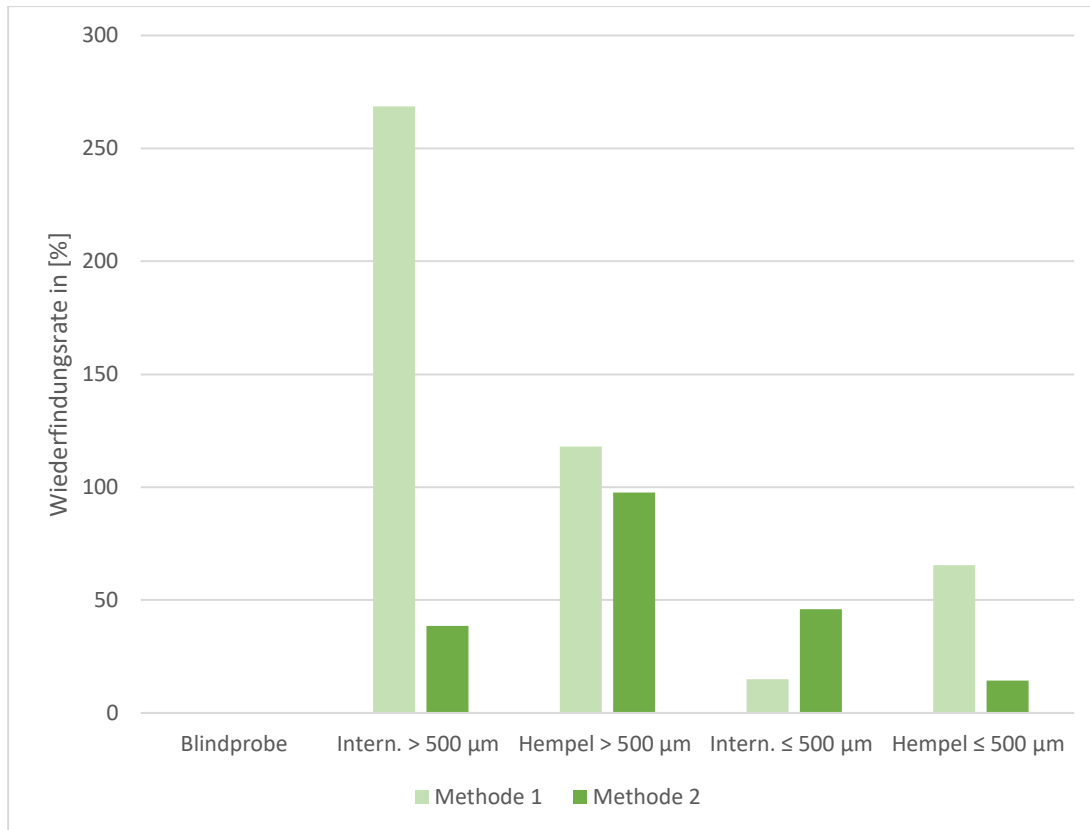


Abbildung 14: Vergleich der Wiederfindungsrate für BMA von den Digestionsmethoden (Zu beachten ist der veränderte y-Achsenabschnitt im Vergleich zu Abb. 13)

Aufgrund der unterschiedlichen Wiederfindungsraten bei der Anwendung der verschiedenen Digestionsmethoden kann neben der geringen Dichte der NaBr-Lösung auch die Wahl der Digestionsmethode einen Einfluss auf die Wiederfindungsraten insbesondere der EP-Partikel haben.

Pfeiffer et al. (2020) konnten in bisherigen Versuchen zu den Auswirkungen verschiedener Digestionsmethoden neben einer Reduzierung des organischen Materials auch Auswirkungen auf herkömmliche MP-Partikel beobachten. Dies zeigte sich in einer Verringerung des Partikelgewichts nach Kontakt mit bestimmten Chemikalien, da die Chemikalien die Partikel auflösten. Außerdem hatten die Chemikalien unterschiedliche Auswirkungen auf das organische Material. Säuren, wie HCl und HNO₃, waren die einzigen Chemikalien, die eine gute Digestion von kalkhaltigem Material, wie Muscheln, zeigten, jedoch zu einem Abbau der Partikel und einer unzureichenden Digestion des verbleibenden organischen Materials führten. Bei einer alkalischen Digestion mit KOH oder NaOH wurden Auswirkungen auf die Polymere und eine schlechte Digestion des organischen Materials beobachtet. Und H₂O₂ zeigte erst bei einer Temperaturerhöhung auf 70 °C eine verbesserte Digestion, mit geringen Auswirkungen auf die Polymere. Mit dem Oxidationsmittel

NaClO hingegen konnte eine effektive Digestion des organischen Materials bei 40 bis 50 °C beobachtet werden, ohne dass es zu einer Beeinträchtigung der herkömmlichen Polymere in Form einer Auflösung kam (Pfeiffer & Fischer, 2020). Dies zeigten auch Enders et al. (2017), die eine erfolgreiche Digestion des organischen Materials (Fisch) ohne Auswirkungen auf herkömmliche MP-Partikel mit NaClO beobachteten, allerdings konnte die Digestion des organischen Materials durch den Einsatz der alkalischen Chemikalie KOH in Kombination mit NaClO im Verhältnis von 1:1 verbessert werden.

Diese Tests wurden allerdings nur mit herkömmlichen Polymeren durchgeführt. Bisher gibt es noch keine veröffentlichten Studien zu Digestionsmethoden und deren Auswirkungen auf Beschichtungspartikel und deren Wiederfindungsraten.

In Chemikalienbeständigkeitstests, die nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnte jedoch ein Einfluss der verwendeten Chemikalien auf die Beständigkeit der EP-Partikel gezeigt werden. Nach 24 Stunden direktem Kontakt der EP-Partikel mit 10 %igem NaClO, wie in der Digestionsmethode 1 durchgeführt, wurde festgestellt, dass sich die EP-Partikel auflösten. Geringere Auswirkungen auf die EP-Partikel wurden bei dem Gemisch aus NaClO (10 %) und KOH (10 %) (1:4, v:v) beobachtet, da hier die Wirkung des 10 %igen NaClO vermutlich abgeschwächt wird. Es kann festgehalten werden, dass beide hier verwendeten Digestionsmethoden einen Einfluss auf die geringeren Wiederfindungsraten der EP-Partikel haben könnten.

Im Gegensatz zu den EP-Partikeln, konnte in den Chemikalienbeständigkeitstest kein negativer Einfluss der Digestionsmethoden auf die PUR-Ac-Partikel festgestellt werden. Aufgrund der höheren Wiederfindungsraten bei Verwendung der ersten Digestionsmethode, kann vermutet werden, dass diese Methode effizienter bei der Reduktion der organischen Substanz ist. Dies führt zu einer reineren Probe, weniger Störfaktoren bei der Messung und könnte somit die höheren Wiederfindungsraten erklären. Dies sollte jedoch in weiteren Tests genauer untersucht werden.

Bisher gibt es keine derartigen Untersuchungen, die einen Vergleich ermöglichen, da der Schwerpunkt der bisherigen Studien auf der Untersuchung der Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Dichtelösungen und nicht von der Digestion lag. Mattsson et al. (2022) konnten jedoch die Effizienz der Rückgewinnung von MP-Partikeln verbessern, indem vor der Dichtentrennung eine erste Digestion durchgeführt wurde. Dabei werden die Partikel von Sedimentpartikel gelöst und ein

Teil des organischen Materials reduziert (Zobkov et al., 2020). Dazu wird in Studien häufig 30 %iges H₂O₂ verwendet (Maisto et al., 2022; Zobkov et al., 2020).

Die Ergebnisse der Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der verwendeten Digestionsmethode zeigen, dass die zweite Digestionsmethode (KOH- und NaClO-Mix) hinsichtlich der beschriebenen Auswirkungen auf die EP-Partikel und der Anwendung vorzuziehen ist. Da bei der Analyse von natürlichen Umweltproben davon ausgegangen werden muss, dass sowohl EP- als auch PUR-Ac-Beschichtungspartikel vorhanden sind, ist es wichtig, eine Digestionsmethode zu verwenden, die keine der beiden Beschichtungstypen negativ beeinflusst. Dies sollte bei der zukünftigen Aufbereitung von Proben berücksichtigt werden. Hierfür könnte die NaClO-Konzentration in dem KOH- und NaClO-Gemisch reduziert werden, um einen möglichen Einfluss auf die EP-Partikel zu minimieren. Allerdings ist dann wiederum zu prüfen, ob die Digestion des organischen Materials noch wirksam ist. Hierzu sind weitere Chemikalienresistenz- und Chemikalieneffizienztests erforderlich.

4.4 Wiederfindung in Abhängigkeit vom Ultraschallen des Filter

Bei den ersten Tests der ersten Digestionsmethode (n=13 Teilproben einschließlich der Blank-Proben) wurde der Filter nach der Digestion mit Aceton abgespült, nicht aber mit Ultraschall behandelt. Da jedoch viel Material auf dem Filter verblieb, das durch die reine Acetonspülung nicht entfernt werden konnte, wurden die Filter bei den weiteren Versuchen vor der Acetonspülung geultraschallt. Dies sollte mögliche Partikelverluste reduzieren. Dieses Vorgehen erhöhte das zu analysierende Probenmaterial (s. Abb. 15). Ohne Ultraschallbehandlung des Filters wurden im Mittel 17,1 mg Probenmaterial in die Pyrolyse-Cups eingewogen, mit Ultraschallbehandlung des Filters waren es im Mittel 72,0 mg.

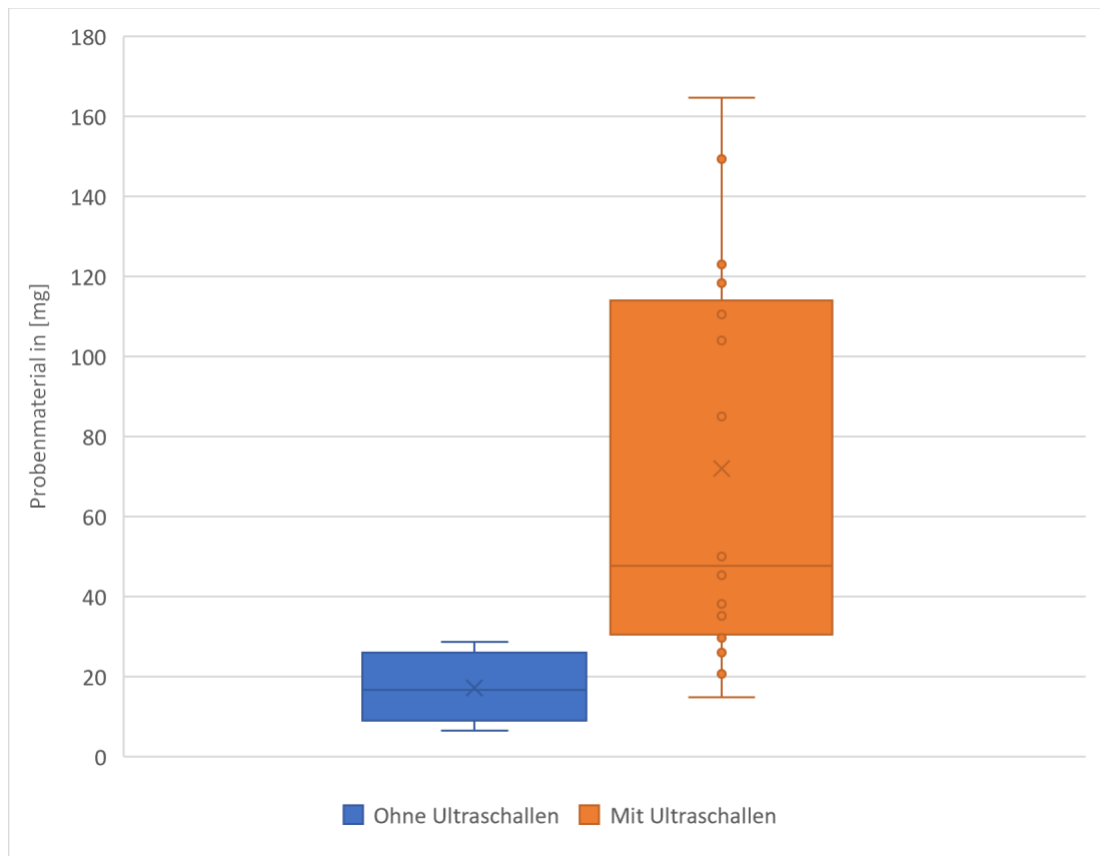


Abbildung 15: Vergleich der Probenmaterialmasse mit und ohne Ultraschallen des Filters

In Abbildung 16 sind die Wiederfindungsraten mit und ohne Ultraschallen des Filter für die EP-Partikel (Verbindung *Anisol*) und die PUR-Ac-Partikel (Verbindung *BMA*) dargestellt. Aufgrund der in Kapitel 4.2 diskutierten weniger aussagekräftigen Wiederfindungsraten für Partikel $> 500 \mu\text{m}$ sind in der Abbildung lediglich die Ergebnisse für Partikel $\leq 500 \mu\text{m}$ dargestellt. Für die Proben mit Partikeln $> 500 \mu\text{m}$ ergibt sich jedoch ein ähnliches Bild.

Für *Anisol* zeigen sich sehr ähnliche Wiederfindungsraten mit und ohne Ultraschallen des Filters. Der Median ist für das Vorgehen mit Ultraschallen mit 8,8 % nur etwas niedriger als für das Vorgehen ohne Ultraschallen des Filters (11,4 %). Die Mittelwerte zeigen mit 10,9 % für das Vorgehen ohne Ultraschallen und 11,7 % für das Vorgehen mit Ultraschallen noch geringere Unterschiede (s. Abb. 16).

Für PUR-Ac-Partikel (Verbindung *BMA*) sind die Wiederfindungsraten mit dem Ultraschallen des Filters geringer (s. Abb. 16). Der Median für das Vorgehen ohne Ultraschallen des Filters beträgt 52,7 % und mit Ultraschallen 21,6 %. Betrachtet man jedoch die Mittelwerte zeigen sich geringere Unterschiede, mit einer mittleren

Wiederfindungsrate von 46,1 % für das Vorgehen ohne Ultraschallen und 29,8 % für das Vorgehen mit Ultraschallen.

Das Ultraschallen des Filters vor der Acetonspülung hat dementsprechend nur einen geringen Einfluss auf die Wiederfindungsraten der Beschichtungen und vielmehr auf die Menge des Probenmaterials (s. Abb. 15). Dass die ersten Proben nicht geultraschallt wurden, hat keine Auswirkungen auf die Wiederfindungsraten. Auch wenn gerade bei den PUR-Ac-Partikeln etwas höhere Wiederfindungsraten ohne Ultraschallen festgestellt wurden, sollte dieser Schritt weiterhin durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass alle Partikel, die sich auf dem Filter befinden, analysiert werden.

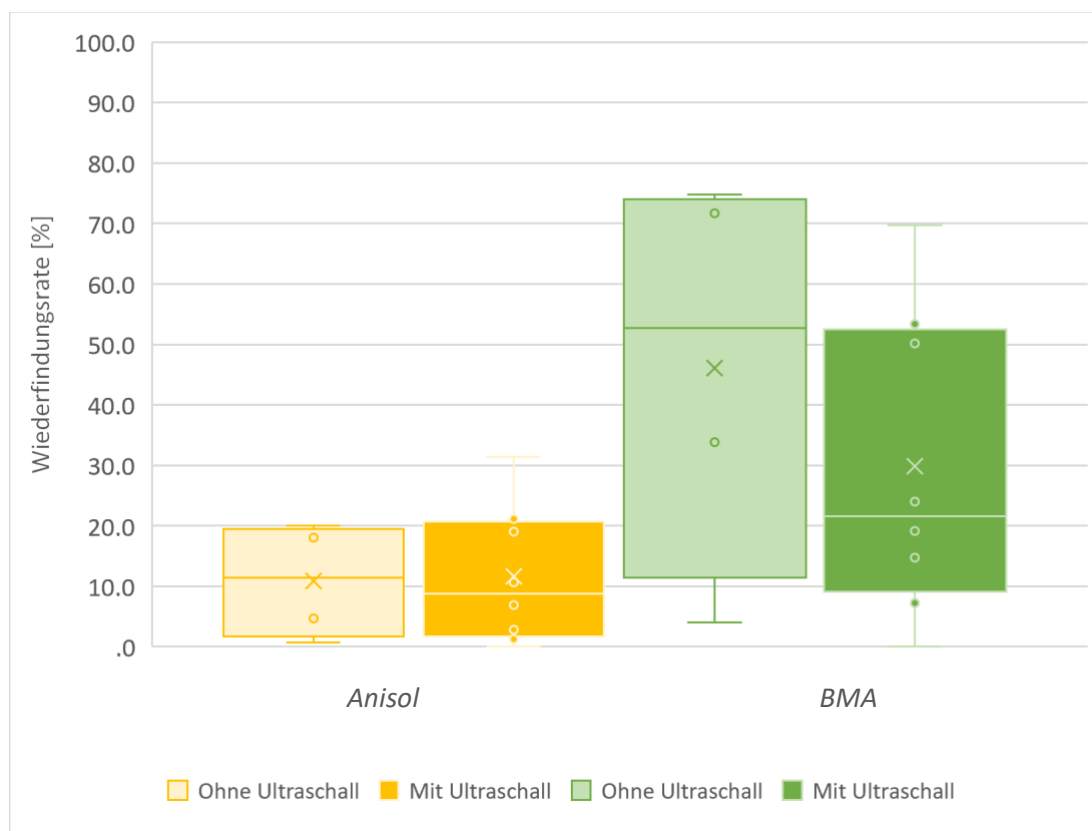


Abbildung 16: Wiederfindungsraten für Partikel $\leq 500 \mu\text{m}$ von Anisol und Butylmethacrylat mit und ohne Ultraschallen des Filters

4.5 Methodendiskussion

Im Laufe der Tests wurde festgestellt, dass einige zuvor festgelegten Aspekte in Zukunft einer Änderung bedürfen. Diese Punkte werden im Folgenden aufgeführt und diskutiert.

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, kam es zu einer Übersättigung bei der Messung der PUR-Ac-Partikel $> 500 \mu\text{m}$. Das Einwaagegewicht von zehn Partikeln, die für die

Spike-Proben verwendet wurden, war mit 313,3 µg bis 1749,3 µg pro Probe zu hoch, um diese in der Py-GC/MS korrekt zu quantifizieren. Die Einwaage wurde gewählt, um eine repräsentative Statistik der Wiederfindungen zu ermöglichen, wobei mit erheblichen Verlusten gerechnet wurde. Diese Erwartung hat sich jedoch nicht bestätigt, sodass die zu analysierende Menge zu einer Übersättigung führte.

Auch die Partikeleinwaage der großen EP-Partikel wurde mit bis zu 5920,7 µm zu hoch gewählt, auch wenn dies die hier präsentierten Ergebnisse nicht beeinflusste, da die Dichteseperation mit NaBr für EP-Beschichtungspartikel weniger erfolgreich war und damit reduzierte Massen in der Py-GC/MS analysiert wurden, sodass es zu keiner Übersättigung kam.

Die Einwaage aller Partikel sollte in weiteren Methodentests reduziert werden, da die Py-GC/MS nicht für die Messung derartig hoher Konzentrationen geeignet ist. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass die Einwaagen in den Spike-Proben an die verwendeten Kalibriergeraden (hier von 5 µg bis 100 µg) angepasst werden.

Während der Tests konnte beobachtet werden, dass sich durch das lange Rühren (s. Kapitel 3.4) die PTFE-Beschichtung der Rührfischchen abnutzte (s. Abb. 17). Obwohl PTFE im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet wurde und damit keinen Störfaktor bei der Messung darstellte, sollten die Rührzeiten in Zukunft angepasst werden, um einen Verschleiß von Rührfischchen und den Eintrag von PTFE-Partikeln zu vermeiden. Durch das lange Rühren kann es auch zum Zerbrechen der untersuchten Partikel kommen, was die Ergebnisse beeinflussen kann, wenn die Anzahl der Partikel untersucht werden soll. Daher sollte die Rührzeit auch unter diesem Aspekt möglichst geringgehalten werden. In Studien zur Analyse von herkömmlichen MP-Partikeln wurden in der Regel kürzere Rührzeiten verwendet. Schütze et al. (2022) konnten bei einer Dichteseperation mit NaBr (Dichte $\sim 1,53 \text{ g/cm}^3$) bereits mit einer Rührzeit von 30 Minuten und einer anschließenden Absinkzeit von 24 Stunden erfolgreiche Wiederfindungsraten erzielen. Bei derart langen Absinkzeiten steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Partikel wieder absetzen (Soroldoni et al., 2018). Quinn et al. (2017) konnten mit NaI und ZnCl_2 bereits bei einer Rührzeit von drei Minuten und einer Absinkzeit von zehn Minuten gute Wiederfindungsraten zeigen (s. Kapitel 4.1).



Abbildung 17: Abgenutzte Rührfischchen (Eigene Aufnahme)

Mit der Zeit konnte eine Verschlechterung der Messungen in der Py-GC/MS beobachtet werden. Die Proben wurden an verschiedenen Tagen gemessen, da der Auto-Shot-Sampler nur eine begrenzte Anzahl von Messungen pro Sequenz zulässt und die Proben nach und nach aufbereitet wurden. In Abhängigkeit von den Messtagen ist eine Verschlechterung der Wiederfindungsraten (in Bezug auf den Median) zu erkennen (s. Abb. 18).

Nach dem ersten Messtag, an dem lediglich zwei Proben (und davon eine ohne Standardzugabe) gemessen wurden, nimmt der Median der Wiederfindungsraten über die Messtage hinweg stetig ab. Während der Median am 2. Messtag bei 20,5 % liegt, beträgt er am 6. Messtag nur noch 5,0 %.

Gründe für die Verschlechterung der Messung sind zum einen die Zugabe von TMAH, die zu einer fortschreitenden Verunreinigung der Quelle und damit zu einer Verschlechterung der Messungen führen kann. Zum anderen können bei der Pyrolyse der organischen Matrixbestandteile große Moleküle entstehen, die dann aufgrund des Temperaturunterschieds zwischen Pyrolyseofen und GC-Injektor-Liner wieder kondensieren können. Der Injektor muss daher regelmäßig gewechselt werden. Dies wurde in dieser Messphase nicht durchgeführt.

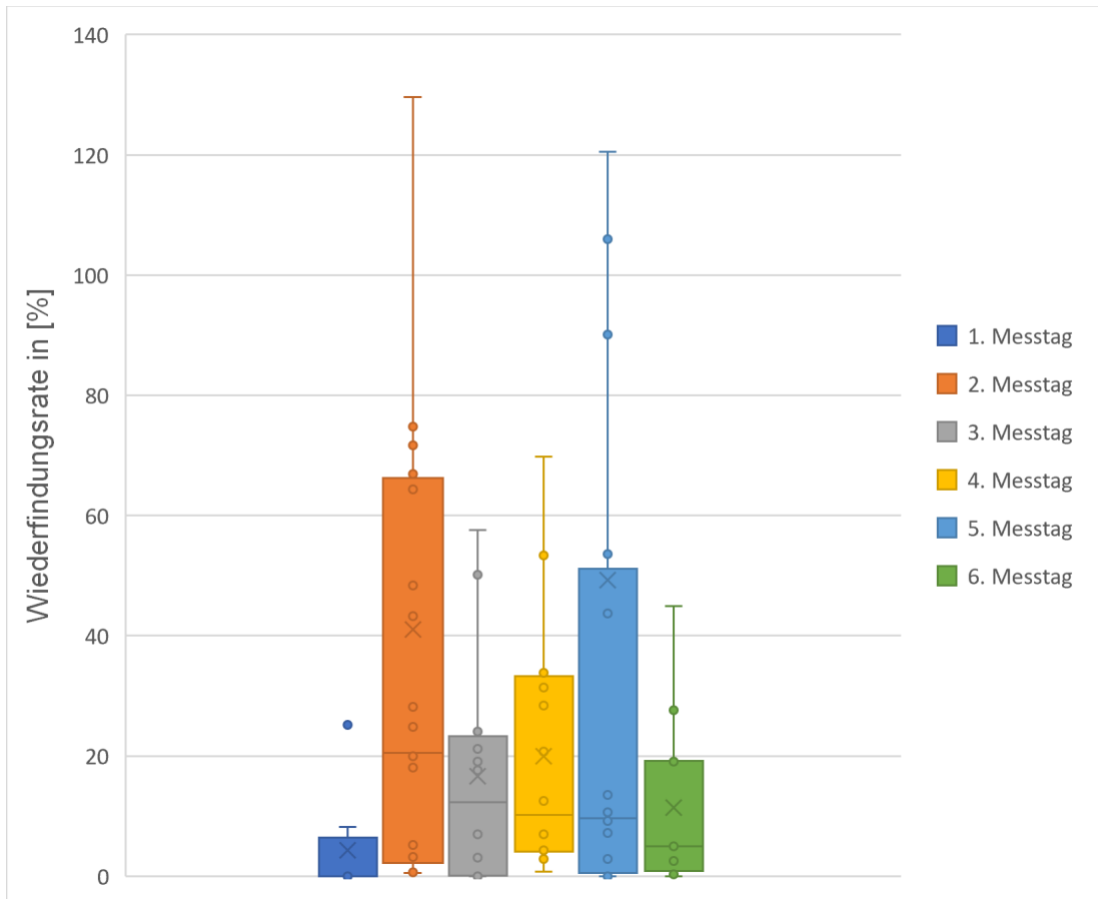


Abbildung 18: Darstellung der Wiederfindungsraten aller Proben in Abhängigkeit vom Messtag ohne Blindproben und Ausreißer

Weiterhin fällt in Abbildung 18 auf, dass an den Messtagen zwei und fünf die Wiederfindungsspannen größer sind als an den anderen Messtagen. Grund dafür ist, dass an diesen Messtagen überwiegend Proben mit Partikeln $> 500 \mu\text{m}$ gemessen wurden, für die hohe Wiederfindungsraten für die PUR-Ac-Partikel aufgrund einer Übersättigung errechnet wurden (s. Kapitel 4.2). Dadurch sind die Mittelwerte an diesen zwei Messtagen deutlich höher. Für die Wiederfindungsraten der Partikel $\leq 500 \mu\text{m}$ konnte allerdings ein ähnlicher Trend mit niedrigeren mittleren Wiederfindungsraten beobachtet werden. Tabelle A 4 im Anhang zeigt, an welchen Tagen welche Proben gemessen wurden.

5. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode zur Analyse von Epoxidharz- und Polyurethan-Acrylat-Beschichtungspartikeln auf der Grundlage bestehender Analysemethoden zur Analyse von Kunststoffpartikeln entwickelt und getestet. Die entwickelte Methode besteht aus einer Dichteseperation mittels Natriumbromid-Salzlösung mit anschließendem Digestionsverfahren. Die nachfolgende Analyse erfolgt mittels Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Die Methode wurde anhand der berechneten Wiederfindungsraten bewertet.

Wie bereits von Quinn et al. (2017) bestätigt wurde, konnte auch hier gezeigt werden, dass die gewählte Salzlösung einen entscheidenden Einfluss auf die Wiederfindungsraten von Mikroplastik- bzw. Farb- und Beschichtungspartikeln hat. Die entwickelte Methode wurde erfolgreich für die Wiederfindung von Polyurethan-Beschichtungspartikeln in Sedimentproben getestet. Im Gegensatz dazu war die Wiederfindung der dichteren Epoxidharzpartikel weniger erfolgreich. Dies ist u.a. auf die geringe Dichte der NaBr-Lösung von $1,53 \text{ g/cm}^3$ zurückzuführen. Ein Vergleich mit anderen Studien ist aufgrund der fehlenden systematischen Analyse der Farb- und Beschichtungspartikel in Sedimentproben nicht möglich.

Neben den Unterschieden in den Wiederfindungsraten zwischen den verschiedenen Beschichtungstypen wurden auch Unterschiede in den Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Partikelgröße und den verwendeten Digestionsmethoden festgestellt. Epoxidharze mit einer Partikelgröße $\leq 500 \mu\text{m}$ wiesen höhere Wiederfindungsraten auf als Partikel $> 500 \mu\text{m}$, da die Partikel trotz hoher Partikeldichte durch die Oberflächenspannung teilweise oben gehalten wurden. Umgekehrt verhält es sich bei der Wiederfindung von Polyurethan-Partikel. Die unrealistisch hohen Wiederfindungsraten der Partikel $> 500 \mu\text{m}$ lassen sich jedoch durch eine Übersättigung während der Messung erklären.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit sollte das Protokoll für die Dichteseperation von Farb- und Beschichtungspartikeln in Bezug auf die Dichte der Salzlösung angepasst werden. Die Dichte der Salzlösung sollte höher sein als die Dichte der Farb- und Beschichtungspartikel ($> 1,8 \text{ g/cm}^3$). NaI hat sich bei der Wiederfindung herkömmlicher Polymere (PE, PP usw.) bewährt, weshalb es auch für die Analyse von Farb- und Beschichtungspartikeln getestet werden sollte. Nur so können Farb- und Beschichtungspartikel unabhängig von der Art der Beschichtung und der

Partikelgröße erfolgreich vom Sediment getrennt werden und damit zuverlässig in der Umwelt untersucht werden.

Um die Verwendung einer Digestionsmethode zu vermeiden, die sich negativ auf die Beständigkeit der Partikel auswirkt, sollten weitere Tests zur Chemikalienresistenz von Beschichtungen durchgeführt werden. KOH und NaClO haben sich zumindest für herkömmliche Polymerproben als geeignete Digestionsmethode erwiesen, die Konzentrationen und Einwirkzeiten müssen jedoch ggf. für Beschichtungspartikel angepasst werden. Nur so kann sichergestellt werden, dass diese Partikel in Umweltproben zuverlässig von der Matrix getrennt werden können.

Die Py-GC/MS ist eine gute Methode zur Bestimmung der Masse unbekannter Partikel und liefert Informationen über die Art der Polymere. Da es sich jedoch um ein destruktives Verfahren handelt, kann eine Messung nicht wiederholt werden. Daher muss durch ein gutes Dichteseparations- und Digestionsprotokoll sichergestellt werden, dass die Py-GC/MS-Messung nicht durch Störfaktoren negativ beeinflusst wird, da sonst keine endgültige Aussage über das Vorhandensein von Partikeln in der Umwelt getroffen werden kann.

Da die Verschmutzung der Meere durch Kunststoffe in der Umwelt ein sehr großes Problem darstellt und Farben und Beschichtungen, auch in Offshore-Windparks, in diesem Zusammenhang eine große Rolle spielen, muss eine zuverlässige Methode zur Analyse von Beschichtungspartikeln in Umweltproben entwickelt werden. Dies ist von großer Bedeutung, um eine systematische Analyse von Beschichtungen zu ermöglichen und damit das Ausmaß von Beschichtungspartikeln in den Meeren bestimmen zu können.

Weitere Untersuchungen und Tests zur Wirksamkeit einer ersten Digestion vor der Dichteseparation, zu anderen möglichen Dichteseparationslösungen, zur chemischen Beständigkeit der Beschichtungspartikel und zur chemischen Effizienz bei der Reduzierung des organischen Materials durch Digestionsmethoden sowie zu den Auswirkungen von Matrixeffekten auf die Quantifizierung sind erforderlich, um die von Beschichtungspartikeln ausgehenden Gefahren besser einschätzen zu können und ein besseres Verständnis der Umweltkontamination zu erlangen.

6. Literaturverzeichnis

- Abreu, F. E. L., Lima da Silva, J. N., Castro, Í. B. & Fillmann, G. (2020). Are antifouling residues a matter of concern in the largest South American port? *Journal of Hazardous Materials*, 398, 122937. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122937
- Adedipe, O., Brennan, F. & Kolios, A. (2016). Review of corrosion fatigue in offshore structures: Present status and challenges in the offshore wind sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 141–154. doi:10.1016/j.rser.2016.02.017
- Agamuthu, P., Mehran, S., Norkhairah, A. & Norkhairiyah, A. (2019). Marine debris: A review of impacts and global initiatives. *Waste Management & Research*, 37 (10), 987–1002. doi:10.1177/0734242X19845041
- Andrady, A. L. (2015). Persistence of Plastic Litter in the Oceans. In M. Bergmann, L. Gutow & M. Klages (Hrsg.), *Marine Anthropogenic Litter* (S. 57–72). Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-16510-3_3
- Bayer, F., Capell, A. W. H., Gormanns, G., Nicolai, O. & Pflugfelder, J. (2010). Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme. *Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V.* Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: <https://docplayer.org/25360566-Korrosionsschutz-von-stahlbauten-durch-beschichtungssysteme-verband-der-deutschen-lack-und-druckfarbenindustrie-e-v.html> doi:10.2760/59137
- Bell, A. M. (2021). *Ecotoxicological assessment of selected construction materials: Galvanic anodes and organic coatings for corrosion protection*. Universität Koblenz-Landau. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: <https://kola.opus.hbz-nrw.de/index.php/frontdoor/index/index/year/2021/docId/2250>
- Bentley, J. (2001). Composition, manufacture and use of paint. *Forensic examination of glass and paint: analysis and interpretation* (S. 123). London: Taylor & Francis.
- Boucher, J. & Friot, D. (2017). *Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources*. IUCN International Union for Conservation of Nature. doi:10.2305/IUCN.CH.2017.01.en
- BSH. (2015). Standard Design - Minimum requirements concerning the constructive design of offshore structures within the Exclusive Economic Zone (EEZ). Zugriff am 10.3.2024. Verfügbar unter: https://www.bsh.de/DE/PUBLIKATIONEN/_Anlagen/Downloads/Offshore/Standards/Standard-Design_en.pdf;jsessionid=B38F5EFDA902FEAD6F9D1C9C0EC0C7D2.live21302?__blob=publicationFile&v=7
- Cardozo, A. L. P., Farias, E. G. G., Rodrigues-Filho, J. L., Moteiro, I. B., Scandolo, T. M. & Dantas, D. V. (2018). Feeding ecology and ingestion of plastic fragments by *Priacanthus arenatus*: What's the fisheries contribution to the problem? *Marine Pollution Bulletin*, 130, 19–27. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.03.010
- Carl Roth. (2022). Sicherheitsdatenblatt Natriumjodid ≥99,5 %, p.a., ACS. Zugriff am 23.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-A134-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyOTQwNjF8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDgvaGQ0LzkwNTg2OTQ0NjM1MTgucGRmfDFmMWU3OWU2NzBIMGM2MjE3Nj>

QwNTA0Yzc2ZGVjMDc5YTgyYmJmMGE4ZWFiMjdjY2I4NWE0NDc1YWFIYjA0MWE

- Carl Roth. (2024a). Sicherheitsdatenblatt Zinchlorid ≥ 97 %, p.a. Zugriff am 23.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-T887-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzNDExNzJ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGg0OS9oNDgvOTEzNTg2NzA2ODQ0Ni9TREJfVDg4N19ERV9ERS5wZGZ8MmRjOTIzZDdjMjdhYTY5NGRmYmVjYWU3NTE3NmFjYzczNzFjNzQ2Nzc5NWU3ZWExNjJiMmVzZmZmZWY3YQ>
- Carl Roth. (2024b). Natriumbromid, 1 kg ≥ 99 %, p.a., ACS CAS, No. 7647-15-6. Zugriff am 24.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/de/de/natriumsalze-na/natriumbromid/p/hn15.2>
- Carl Roth. (2024c). Zinkchlorid, 1 kg ≥ 97 %, p.a., CAS No. 7646-85-7. Zugriff am 23.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/de/de/zinksalze-zn/zinkchlorid/p/t887.2>
- Carl Roth. (2024d). Natriumjodid, 1 kg $\geq 99,5$ %, p.a., ACS, CAS No. 7681-82-5. Zugriff am 23.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/de/de/natriumsalze-na/natriumjodid/p/a134.2>
- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M. B. & Janssen, C. R. (2013). New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 70 (1–2), 227–233. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.03.009
- Desforges, J.-P. W., Galbraith, M. & Ross, P. S. (2015). Ingestion of Microplastics by Zooplankton in the Northeast Pacific Ocean. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69 (3), 320–330. doi:10.1007/s00244-015-0172-5
- Deutsche WindGuard, S. (2024, Januar 13). Status des Offshore-Windenergieausbaus in Deutschland - Jahr 2023. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: https://www.windenergie.de/fileadmin/redaktion/dokumente/publikationen-oeffentlich/themen/06-zahlen-und-fakten/Status_des_Offshore-Windenergieausbaus_Jahr_2023.pdf
- DIN EN ISO 9117-5. (2012). Beuth Verlag GmbH. doi:10.31030/1896725
- DIN EN ISO 12944-1. (2019). Beuth Verlag GmbH. doi:10.31030/3017873
- DIN EN ISO 12944-6. (2018). Beuth Verlag GmbH. doi:10.31030/2778740
- ECHA. (o. J.). Mikroplastik. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.echa.europa.eu/de/web/guest/hot-topics/microplastics#:~:text=Mikrokunststoffe%20sind%20feste%20Kunststoffpartikel%2C%20die,Autoreifen%20oder%20synthetische%20Textilien%20a%20nutzen>
- Eklund, B., Johansson, L. & Ytreberg, E. (2014). Contamination of a boatyard for maintenance of pleasure boats. *Journal of Soils and Sediments*, 14 (5), 955–967. doi:10.1007/s11368-013-0828-6
- Enders, K., Lenz, R., Beer, S. & Stedmon, C. A. (2017). Extraction of microplastic from biota: recommended acidic digestion destroys common plastic polymers. (H. Browman, Hrsg.) *ICES Journal of Marine Science*, 74 (1), 326–331. doi:10.1093/icesjms/fsw173

- European Commission. (2022). Annexes to the Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-10/Annexes%20to%20the%20proposal_0.pdf
- Finkelstein, M. E., Gwiazda, R. H. & Smith, D. R. (2003). Lead Poisoning of Seabirds: Environmental Risks from Leaded Paint at a Decommissioned Military Base. *Environmental Science & Technology*, 37 (15), 3256. doi:10.1021/es026272e
- Galafassi, S., Nizzetto, L. & Volta, P. (2019). Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. *Science of The Total Environment*, 693, 133499. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.305
- Gaylarde, C. C., Neto, J. A. B. & da Fonseca, E. M. (2021). Paint fragments as polluting microplastics: A brief review. *Marine Pollution Bulletin*, 162, 111847. doi:10.1016/j.marpolbul.2020.111847
- Hanvey, J. S., Lewis, P. J., Lavers, J. L., Crosbie, N. D., Pozo, K. & Clarke, B. O. (2017). A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Analytical Methods*, 9 (9), 1369–1383. doi:10.1039/C6AY02707E
- HELCOM. (2022a). HELCOM Guidelines on monitoring of microlitter in seabed sediments in the Baltic Sea. Zugriff am 2.3.2024. Verfügbar unter: <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2022/11/HELCOM-Guidelines-on-monitoring-of-microlitter-in-seabed-sediments-in-the-Baltic-Sea.pdf>
- HELCOM. (2022b). HELCOM Guidelines on monitoring of microlitter in the water column in the Baltic Sea. Zugriff am 2.3.2024. Verfügbar unter: <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2022/11/HELCOM-Guidelines-on-monitoring-of-microlitter-in-the-water-column-in-the-Baltic-Sea.pdf>
- Hempel. (2023a). Produktdatenblatt Hempadur Multi-Strength 45753. Zugriff am 25.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.hempel.com/de-de/api/Hempel/DataSheet/PDS/Download/45753/de-DE>
- Hempel. (2023b). Safety Data Sheet - Hempadur Multi-Strength 45755 Base RAL 12340. Zugriff am 16.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.hempel.com/de-de/api/Hempel/DataSheet/SDS/Download/4575512340/Europe/en-US>
- Hempel. (2023c). Safety Data Sheet - Hempadur Multi-Strength 45755 Base RAL 50630. Zugriff am 16.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.hempel.com/de-de/api/Hempel/DataSheet/SDS/Download/4575550630/Europe/en-US>
- Hempel. (2024). Produktdatenblatt Hempthane HS 55610. Zugriff am 25.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.hempel.com/de-de/api/Hempel/DataSheet/PDS/Download/55610/de-DE>
- Hengstmann, E., Tamminga, M., Vom Bruch, C. & Fischer, E. K. (2018). Microplastic in beach sediments of the Isle of Rügen (Baltic Sea) - Implementing a novel glass elutriation column. *Marine Pollution Bulletin*, 126, 263–274. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.11.010
- Horton, A. A., Svendsen, C., Williams, R. J., Spurgeon, D. J. & Lahive, E. (2017). Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK – Abundance, sources and methods for effective quantification. *Marine Pollution Bulletin*, 114 (1), 218–226. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.09.004

- International. (2018a). Safety Data Sheet - Interzone 954 RAL 9010 Pure White. Zugriff am 16.3.2024. Verfügbar unter: https://international.brand.akzonobel.com/m/7797f4a55cf581bc/original/EAZ007_CN_EN_20180313_1.pdf
- International. (2018b). Safety Data Sheet - Interthane 990 RAL 1003 SignalYellow. Zugriff am 16.3.2024. Verfügbar unter: https://international.brand.akzonobel.com/m/23355ef070ba241d/original/PHB168_0029eu_UA_EN_20180725_1.pdf
- International. (2019). Produktdatenblatt Interthane 990 - Aliphatisch härtendes Polyurethan. Zugriff am 25.3.2024. Verfügbar unter: <https://powdercoatings.brand.akzonobel.com/m/64a447cc1d130908/original/Interthane-990-DE.pdf>
- International. (2020). Safety Data Sheet - Interzone 954 RAL 7035 Light Grey. Zugriff am 16.3.2024. Verfügbar unter: https://international.brand.akzonobel.com/m/2f826a673c19f09a/original/EAD704_0029eu_ZA_EN_20201126_1.pdf
- International. (2022). Produktdatenblatt Interzone 954 - Modifiziertes Epoxidharz. Zugriff am 25.3.2024. Verfügbar unter: https://international.brand.akzonobel.com/m/30b78c5cac0ce862/original/Interzone_954_ger_A4_20221007.pdf
- International Maritime Organization. (2001). International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships. Zugriff am 3.3.2024. Verfügbar unter: [https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-on-the-Control-of-Harmful-Anti-fouling-Systems-on-Ships-\(AFS\).aspx](https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-on-the-Control-of-Harmful-Anti-fouling-Systems-on-Ships-(AFS).aspx)
- Kang, J.-H., Kwon, O.-Y. & Shim, W. J. (2015). Potential Threat of Microplastics to Zooplanktivores in the Surface Waters of the Southern Sea of Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69 (3), 340–351. doi:10.1007/s00244-015-0210-3
- Käppler, A., Fischer, M., Scholz-Böttcher, B. M., Oberbeckmann, S., Labrenz, M., Fischer, D. et al. (2018). Comparison of μ -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. doi:10.1007/s00216-018-1185-5
- Kirchgeorg, T., Weinberg, I., Hörnig, M., Baier, R., Schmid, M. J. & Brockmeyer, B. (2018). Emissions from corrosion protection systems of offshore wind farms: Evaluation of the potential impact on the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 136, 257–268. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.08.058
- Kiy, M. (2003). Chips aus Plastik: Organische Elektronik. *Physik in unserer Zeit*, 34 (1), 27–31. doi:10.1002/piuz.200390005
- Knudsen, O. Ø. & Forsgren, A. (2017). *Corrosion Control Through Organic Coatings* (2. Auflage). Boca Raton: CRC Press. doi:10.1201/9781315153186
- Lambert, S. & Wagner, M. (Hrsg.). (2018). *Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants?* (The Handbook of Environmental Chemistry) (Band 58). Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-61615-5

- Lau, W. W. Y., Shiran, Y., Bailey, R. M., Cook, E., Stuchtey, M. R., Koskella, J. et al. (2020). Evaluating scenarios toward zero plastic pollution. *Science*, 369 (6510), 1455–1461. doi:10.1126/science.aba9475
- Lechthaler, S., Hildebrandt, L., Stauch, G. & Schüttrumpf, H. (2020). Canola oil extraction in conjunction with a plastic free separation unit optimises microplastics monitoring in water and sediment. *Analytical Methods*, 12 (42), 5128. doi:10.1039/D0AY01574A
- Liu, F., Vianello, A. & Vollertsen, J. (2019). Retention of microplastics in sediments of urban and highway stormwater retention ponds. *Environmental Pollution*, 255, 113335. doi:10.1016/j.envpol.2019.113335
- Lyon, S. B., Bingham, R. & Mills, D. J. (2017). Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. *Progress in Organic Coatings*, 102, 2–7. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.030
- Maisto, M., Ranauda, M. A., Zuzolo, D., Tartaglia, M., Postiglione, A., Prigioniero, A. et al. (2022). Influence of sediment texture on HDPE microplastics recovery by density separation. *Journal of Environmental Management*, 317, 115363. doi:10.1016/j.jenvman.2022.115363
- Mani, T., Frehland, S., Kalberer, A. & Burkhardt-Holm, P. (2019). Using castor oil to separate microplastics from four different environmental matrices. *Analytical Methods*, 11 (13), 1788–1794. doi:10.1039/C8AY02559B
- Marques, F. D. A., McElfresh, J. S. & Millar, J. G. (2000). Kováts retention indexes of monounsaturated C12, C14, and C16 alcohols, acetates and aldehydes commonly found in lepidopteran pheromone blends. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11 (6), 592–599. doi:10.1590/S0103-50532000000600007
- Mattsson, K., Ekstrand, E., Granberg, M., Hassellöv, M. & Magnusson, K. (2022). Comparison of pre-treatment methods and heavy density liquids to optimize microplastic extraction from natural marine sediments. *Scientific Reports*, 12 (1), 15459. doi:10.1038/s41598-022-19623-5
- Miller, M. E., Kroon, F. J. & Motti, C. A. (2017). Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices. *Marine Pollution Bulletin*, 123 (1–2), 6–18. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.08.058
- Momber, A. W. & Marquardt, T. (2018). Protective coatings for offshore wind energy devices (OWEAs): a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15 (1), 13–40. doi:10.1007/s11998-017-9979-5
- MSFD Technical Group on Marine Litter. (2023). Guidance on the monitoring of marine litter in European seas - An update to improve the harmonised monitoring of marine litter under the Marine Strategy Framework Directive. Publications Office of the European Union. doi/10.2760/59137
- Nuelle, M.-T., Dekiff, J. H., Remy, D. & Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184, 161–169. doi:10.1016/j.envpol.2013.07.027
- OECD. (2009). *Coating Industry (Paints, Lacquers and Varnishes)* (Series on Emission Scenario Documents No. 22). Paris: OECD Publishing. doi:10.1787/9789264221093-en
- OSPAR. (2008). OSPAR Guidance on Environmental Considerations for Offshore Wind Farm Development. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=>

- 2ahUKEwijurSAidOEAX8RPEDHRBQD0YQFnoECBkQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.vliz.be%2Fimisdocs%2Fpublications%2Focrd%2F224682.pdf&usg=AOvVaw3tTyfwJ0KGc8McqxltuuBq&opi=89978449
- OSPAR. (2010). Guideline for Monitoring Marine Litter on the Beaches in the OSPAR Maritime Area. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: https://www.ospar.org/ospar-data/10-02e_beachlitter%20guideline_english%20only.pdf
- Park, Jin-Myung, Kim, Sung Yeol, An, Seung-Kook, Lee, Young-Hee & Kim, Han-Do. (2017). UV-Curable Fluorinated Crosslinkable Polyurethane-Acrylates for Marine Antifouling Coatings. *Clean Technology*, 23 (2), 148–157. doi:10.7464/KSCT.2017.23.2.148
- Paruta, P., Pucino, M. & Boucher, J. (2021). Plastic Paints The Environment - A global assessment of paint's contribution to plastic leakage to Land Ocean & Waterways. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.e-a.earth/wp-content/uploads/2023/07/plastic-paint-the-environment.pdf>
- Pfeiffer, F. & Fischer, E. K. (2020). Various Digestion Protocols Within Microplastic Sample Processing - Evaluating the Resistance of Different Synthetic Polymers and the Efficiency of Biogenic Organic Matter Destruction. *Frontiers in Environmental Science*, 8, 572424. doi:10.3389/fenvs.2020.572424
- Popov, B. N. (2015). Chapter 13 - Organic Coatings. *Corrosion Engineering* (S. 557–579). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-444-62722-3.00013-6
- Price, S. & Figueira, R. (2017). Corrosion Protection Systems and Fatigue Corrosion in Offshore Wind Structures: Current Status and Future Perspectives. *Coatings*, 7 (2), 25. doi:10.3390/coatings7020025
- PubChem. (o. J.). GHS Classification. Zugriff am 16.3.2024. Verfügbar unter: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ghs/ghs_8.html
- Quinn, B., Murphy, F. & Ewins, C. (2017). Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Analytical Methods*, 9 (9), 1491–1498. doi:10.1039/C6AY02542K
- Rani, M., Ducoli, S., Depero, L. E., Prica, M., Tubić, A., Ademovic, Z. et al. (2023). A Complete Guide to Extraction Methods of Microplastics from Complex Environmental Matrices. *Molecules*, 28 (15), 5710. doi:10.3390/molecules28155710
- REACH&CLP. (o. J.). Polymere nach REACH. Zugriff am 2.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.reach.lu/de/reach/polymere-nach-reach/>
- Rees, A. B., Turner, A. & Comber, S. (2014). Metal contamination of sediment by paint peeling from abandoned boats, with particular reference to lead. *Science of The Total Environment*, 494–495, 313–319. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.064
- Rochman, C. M., Brookson, C., Bikker, J., Djuric, N., Earn, A., Bucci, K. et al. (2019). Rethinking microplastics as a diverse contaminant suite. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38 (4), 703–711. doi:10.1002/etc.4371
- Sander, J., Kirmaier, L., Manea, M., Shchukin, D. & Skorb, E. (2011). *Korrosionsschutz durch Beschichtungen*. Hannover: Vincentz Network.
- Schütze, B., Thomas, D., Kraft, M., Brunotte, J. & Kreuzig, R. (2022). Comparison of different salt solutions for density separation of conventional and biodegradable microplastic from solid sample matrices. *Environmental*

- Science and Pollution Research*, 29 (54), 81452–81467. doi:10.1007/s11356-022-21474-6
- Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Han, G. M. & Shim, W. J. (2015). Occurrence and Distribution of Microplastics in the Sea Surface Microlayer in Jinhae Bay, South Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69 (3), 279–287. doi:10.1007/s00244-015-0209-9
- Soroldoni, S., Abreu, F., Castro, Í. B., Duarte, F. A. & Pinho, G. L. L. (2017). Are antifouling paint particles a continuous source of toxic chemicals to the marine environment? *Journal of Hazardous Materials*, 330, 76–82. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.02.001
- Soroldoni, S., Castro, Í. B., Abreu, F., Duarte, F. A., Choueri, R. B., Möller, O. O. et al. (2018). Antifouling paint particles: Sources, occurrence, composition and dynamics. *Water Research*, 137, 47–56. doi:10.1016/j.watres.2018.02.064
- Stolte, A., Forster, S., Gerds, G. & Schubert, H. (2015). Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. *Marine Pollution Bulletin*, 99 (1–2), 216–229. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.022
- Tagg, A. S., Oberbeckmann, S., Fischer, D., Kreikemeyer, B. & Labrenz, M. (2019). Paint particles are a distinct and variable substrate for marine bacteria. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 117–124. doi:10.1016/j.marpolbul.2019.06.013
- Takeuchi, K., Aoi, H. & Ohtani, H. (2015). Precise compositional analysis of styrene/butyl acrylate/methacrylic acid terpolymer by two-step reactive pyrolysis–gas chromatography with tetramethylammonium acetate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 22–26. doi:10.1016/j.jaap.2014.09.018
- Tamburri, M. N., Soon, Z. Y., Scianni, C., Øpstad, C. L., Oxtoby, N. S., Doran, S. et al. (2022). Understanding the potential release of microplastics from coatings used on commercial ships. *Frontiers in Marine Science*, 9, 1074654. doi:10.3389/fmars.2022.1074654
- Tirkey, A. & Upadhyay, L. S. B. (2021). Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 170, 112604. doi:10.1016/j.marpolbul.2021.112604
- Turner, A. (2010). Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (2), 159–171. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.12.004
- Turner, A. (2021). Paint particles in the marine environment: An overlooked component of microplastics. *Water Research X*, 12, 100110. doi:10.1016/j.wroa.2021.100110
- UMCO. (2024). REACH-Registrierungspflicht für Polymere - Aktueller Stand und Ausblick. *Ihr Partner für Chemicals Compliance Consulting*. Zugriff am 2.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.umco.de/de/blog/artikel/reach-registrierungspflicht-fuer-polymere-aktueller-stand-mit-ausblick.html>
- Umweltbundesamt. (2003). TBT-Zinnorganische Verbindungen-Eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2245.pdf>
- Umweltbundesamt. (2010). Bisphenol A-Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3782.pdf>

- Umweltbundesamt. (2015). Mikroplastik in der Umwelt. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/rep0550.pdf>
- Umweltbundesamt. (2019). Kunststoffe in der Umwelt. *Umweltbundesamt*. Zugriff am 20.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/kunststoffe-in-der-umwelt>
- Umweltbundesamt. (2021). Bisphenol A. *Umweltbundesamt*. Zugriff am 1.3.2024. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffgruppen/bisphenol-a>
- UN Environment Programme. (2005, Dezember 15). Marine litter, an analytical overview. *UNEP - UN Environment Programme*. Zugriff am 21.3.2024. Verfügbar unter: <http://www.unep.org/resources/report/marine-litter-analytical-overview>
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J. & Janssen, C. R. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182, 495–499. doi:10.1016/j.envpol.2013.08.013
- Verma, C., Olasunkanmi, L. O., Akpan, E. D., Quraishi, M. A., Dagdag, O., El Gouri, M. et al. (2020). Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review. *Reactive and Functional Polymers*, 156, 104741. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741
- Vermeirssen, E. L. M., Dietschweiler, C., Werner, I. & Burkhardt, M. (2017). Corrosion protection products as a source of bisphenol A and toxicity to the aquatic environment. *Water Research*, 123, 586–593. doi:10.1016/j.watres.2017.07.006
- vgbe energy. (2023a). vgbe/BAW Standard - Korrosionsschutz von Offshore-Bauwerken zur Nutzung der Windenergie - Teil 1: Allgemeines (VGBE-S-021-01-2023-05-DE). vgbe energy service GmbH. Zugriff am 9.3.2024. Verfügbar unter: [https://izw.baw.de/publikationen/merkblaetter/0/VGBE-S-021-01-2023-05-DE%20\(ebook-FREE-protect\).pdf](https://izw.baw.de/publikationen/merkblaetter/0/VGBE-S-021-01-2023-05-DE%20(ebook-FREE-protect).pdf)
- vgbe energy. (2023b). vgbe/BAW Standard - Korrosionsschutz von Offshore-Bauwerken zur Nutzung der Windenergie - Teil 2: Anforderungen an Korrosionsschutzsysteme (VGBE-S-021-02-2023-05-DE). vgbe energy service GmbH. Zugriff am 9.3.2024. Verfügbar unter: [https://izw.baw.de/publikationen/merkblaetter/1/VGBE-S-021-02-2023-05-DE%20\(ebook-FREE-protect\).pdf](https://izw.baw.de/publikationen/merkblaetter/1/VGBE-S-021-02-2023-05-DE%20(ebook-FREE-protect).pdf)
- vgbe energy. (2023c). vgbe/BAW Standard - Korrosionsschutz von Offshore-Bauwerken zur Nutzung der Windenergie - Teil 3: Applikation von Beschichtungssystemen (VGBE-S-021-03-2023-05-DE). vgbe energy service GmbH. Zugriff am 9.3.2024. Verfügbar unter: [https://izw.baw.de/publikationen/merkblaetter/0/VGBE-S-021-03-2023-05-DE%20\(ebook-FREE-protect\).pdf](https://izw.baw.de/publikationen/merkblaetter/0/VGBE-S-021-03-2023-05-DE%20(ebook-FREE-protect).pdf)
- Wahrendorf, D.-S., Bell, A. M., Buchinger, S., Reifferscheid, G. & Bundesanstalt für Gewässerkunde. (2017). Ökotoxikologische Untersuchung und Bewertung von Korrosionsschutzbeschichtungen. (Bundesanstalt für Gewässerkunde, Hrsg.) *Fachgespräch Korrosionsschutz: „Korrosionsschutz im Stahlwasserbau*

- Zulassung, Einsatz, Umweltaspekte“, 2; 1XXX; ISSN 1866. [object Object].
doi:10.5675/BFG_VERANST_2017.2
- Weiss, K. D. (1997). Paint and coatings: A mature industry in transition. *Progress in Polymer Science*, 22 (2), 203–245. doi:10.1016/S0079-6700(96)00019-6
- Wright-Walters, M., Volz, C., Talbott, E. & Davis, D. (2011). An updated weight of evidence approach to the aquatic hazard assessment of Bisphenol A and the derivation a new predicted no effect concentration (Pnec) using a non-parametric methodology. *Science of The Total Environment*, 409 (4), 676–685. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.07.092
- Zhang, G. S. & Liu, Y. F. (2018). The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. *Science of The Total Environment*, 642, 12–20. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.004
- Zobkov, M., Zobkova, M., Galakhina, N. & Efremova, T. (2020). Method for microplastics extraction from Lake sediments. *MethodsX*, 7, 101140. doi:10.1016/j.mex.2020.101140

Anhang

Tabelle A 1: Bestimmtheitsmaß R^2 , Schnittpunkt mit der y-Achse b und Steigung m der Kalibriergeraden der Identifikationsverbindungen an den verschiedenen Messtagen

Messtag	<i>Anisol</i>			<i>BPADME</i>			<i>MMA</i>			<i>BMA</i>		
	R^2	b	m	R^2	b	m	R^2	b	m	R^2	b	m
1.Messtag	0,928	0,129	0,003	0,958	0,096	0,036	0,968	-0,033	0,006	0,952	-0,023	0,004
2.Messtag	0,851	0,007	0,009	0,954	-0,114	0,034	0,968	-0,015	0,003	0,950	-0,004	0,001
3.Messtag	0,908	0,121	0,005	0,965	0,105	0,018	0,984	0,021	0,002	0,995	-0,002	0,001
4.Messtag	0,985	-0,006	0,005	0,986	-0,162	0,019	0,989	-0,002	0,002	0,989	-0,007	0,001
5.Messtag	0,967	-0,038	0,004	0,903	-0,386	0,023	0,968	0,008	0,002	0,960	-0,001	0,001
6.Messtag	0,996	0,013	0,004	0,992	-0,324	0,033	0,855	0,032	0,002	0,980	-0,007	0,001

Tabelle A 2: Die Partikeleinwaagen und die berechneten Wiederfindungsraten für Anisol, BPADME, MMA und BMA für alle Proben die mit der 1. Digestionsmethode (H₂O₂ (sieben Tage) + NaClO (24 Stunden)) behandelt wurden

Probe	Einwaage EP [µg]	Einwaage PUR [µg]	Anzahl Cups	Einwaage Cup (Summe) [mg]	Wiederfindungsrate Anisol [%]	Wiederfindungsrate BPADME [%]	Wiederfindungsrate MMA [%]	Wiederfindungsrate BMA [%]
Blank (1)	-	-	1	28,6	0	0	0	0
Blank (2)	-	-	1	9,2	0	0	0	0
Blank (3)	-	-	1	19,6	0	0	0	0
Intern. > 500 µm (1)	2610,1	323,1	1	12,3	0	0,6	13,5	120,5
Intern. > 500 µm (2)	2773,5	313,3	1	27,5	0,6	0,6	53,6	188,5
Intern. > 500 µm (3)	3426,9	764,8	1	26,8	1,0	0,6	106,0	496
Hempel > 500 µm (1)	3654	444,9	1	19,4	0,9	0,6	43,3	129,6
Hempel > 500 µm (2)	3687,4	386	1	8,9	1,9	0,7	66,9	179,4
Hempel > 500 µm (3)	3330,3	525,8	2	104,0	0,3	0,9	19,0	45,0
Intern. ≤ 500 µm (1)	399,9	201,0	1	23,8	0,8	3,5	12,6	4,0
Intern. ≤ 500 µm (2)	401,9	200,3	1	13,8	4,7	4,3	34,2	33,8
Intern. ≤ 500 µm (3)	399,6	199,8	1	30,7	2,8	0	43,7	7,3
Hempel ≤ 500 µm (1)	401,6	207,9	1	8,7	18,1	3,2	24,8	72,7
Hempel ≤ 500 µm (2)	401,4	200,3	1	6,5	20,0	5,2	28,2	74,8

Probe	Einwaage EP [μg]	Einwaage PUR [μg]	Anzahl Cups	Einwaage Cup (Summe) [mg]	Wiederfindungsrate Anisol [%]	Wiederfindungsrate BPADME [%]	Wiederfindungsrate MMA [%]	Wiederfindungsrate BMA [%]
Hempel $\leq 500 \mu\text{m}$ (3)	398,2	199,4	2	45,3	2	0	3,1	50,2

Tabelle A 3: Die Partikeleinwaagen und die berechneten Wiederfindungsraten für Anisol, BPADME, MMA und BMA für alle Proben die mit der 2. Digestionsmethode (KOH & NaClO - Mix (48–72 Stunden)) wurden

Probe	Einwaage EP [μg]	Einwaage PUR [μg]	Anzahl Cups	Einwaage Cup (Summe) [mg]	Wiederfindungsrate Anisol [%]	Wiederfindungsrate BPADME [%]	Wiederfindungsrate MMA [%]	Wiederfindungsrate BMA [%]
Blank (1)	-	-	1	50	0	0	0	0
Blank (2)	-	-	1	20,7	0	0	0	0
Blank (3)	-	-	3	123,1	0	0	0	0
Intern. $> 500 \mu\text{m}$ (1)	5920,7	1195,7	1	38,6	0	0	0	0
Intern. $> 500 \mu\text{m}$ (2)	5676,3	1017,6	2	112,5	1,2	0	8,2	25,2
Intern. $> 500 \mu\text{m}$ (3)	3063,1	1749,3	1	29,6	0,4	0	10,7	90,1
Hempel $> 500 \mu\text{m}$ (1)	4069,9	508,9	2	118,4	6,4	0,8	48,4	170,4
Hempel $> 500 \mu\text{m}$ (2)	3267,8	666,5	1	35,1	4,2	1,0	21,1	64,4
Hempel $> 500 \mu\text{m}$ (3)	4791,1	568	2	38,1	0,3	0	17,6	57,6
Intern. $\leq 500 \mu\text{m}$ (1)	399,9	199,2	3	149,4	31,4	7,8	20,8	69,8

Probe	Einwaage EP [µg]	Einwaage PUR [µg]	Anzahl Cups	Einwaage Cup (Summe) [mg]	Wiederfindungsrate Anisol [%]	Wiederfindungsrate BPADME [%]	Wiederfindungsrate MMA [%]	Wiederfindungsrate BMA [%]
Intern. ≤ 500 µm (2)	398,1	200,2	1	14,8	7,0	2,9	28,4	53,3
Intern. ≤ 500 µm (3)	401,9	199,3	2	112,5	10,6	10,2	9,2	14,7
Hempel ≤ 500 µm (1)	400,7	200,2	3	164,7	19,1	0	6,9	24,1
Hempel ≤ 500 µm (2)	400,2	200,1	1	26	1,3	5,2	27,6	19,2
Hempel ≤ 500 µm (3)	400,3	199	2	85	0	5,0	2,6	0

Tabelle A 4: Die Messtage und Wiederfindungsraten der Proben (Digestionsmethode 1 = H₂O₂ (sieben Tage) + NaClO (24 Stunden); Digestionsmethode 2 = KOH & NaClO - Mix (48–72 Stunden))

Messtag	Digestions- methode	Probe	Wiederfindungs- raten Anisol [%]	Wiederfindungs- raten BMA [%]
1.Messtag	2	Blank (1)	0	0
	2	Blank (2)	0	0
	2	Intern. > 500 µm (1)	0	0
	2	Intern. > 500 µm (2)	1,2	25,2
2.Messtag	1	Hempel > 500 µm (1)	0,9	129,6
	1	Hempel > 500 µm (2)	1,9	179,4
	1	Hempel ≤ 500 µm (1)	18,1	72,7
	1	Hempel ≤ 500 µm (2)	20,0	74,8
	2	Hempel > 500 µm (1)	6,4	170,4
	2	Hempel > 500 µm (2)	4,2	64,4
3.Messtag	1	Hempel ≤ 500 µm (3)	21,2	50,2
	2	Hempel > 500 µm (3)	0,3	57,6
	2	Hempel ≤ 500 µm (1)	19,1	24,1
4.Messtag	1	Blank (1)	0	0
	1	Blank (2)	0	0
	1	Blank (3)	0	0
	1	Intern. ≤ 500 µm (1)	0,8	4,0
	1	Intern. ≤ 500 µm (2)	4,7	33,8
	2	Intern. ≤ 500 µm (1)	31,4	69,8
	2	Intern. ≤ 500 µm (2)	7,0	53,3
5.Messtag	1	Intern. > 500 µm (1)	0	120,5
	1	Intern. > 500 µm (2)	0,6	188,5
	1	Intern. > 500 µm (3)	1,0	496
	1	Intern. ≤ 500 µm (3)	2,8	7,3

Messtag	Digestions- methode	Probe	Wiederfindungs- raten Anisol [%]	Wiederfindungs- raten BMA [%]
5.Messtag	2	Blank (3)	0	0
	2	Intern. > 500 µm (3)	0,4	90,1
	2	Intern. ≤ 500 µm (3)	10,6	14,7
6.Messtag	1	Hempel > 500 µm (3)	0,3	45,0
	2	Hempel ≤ 500 µm (2)	1,3	19,2
	2	Hempel ≤ 500 µm (3)	0	0

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig und ausschließlich unter Benutzung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift