

BTO 2013.060 | Augustus 2013

BTO rapport

Microplastics in de
waterketen (een
verkenning)

BTO Rapport

Microplastics in de waterketen (een verkenning)

BTO 2013.060 | Augustus 2013
NUMMER

Opdrachtnummer
B222001-010

Projectmanager
Gerard van de Berg

Opdrachtgever
CvO

Kwaliteitsborger
Annemarie van Wezel

Auteur(s)
Stefan Kools

Verzonden aan
Dit rapport is verspreid onder medewerkers van BTO-
participanten

Jaar van publicatie
2013
Meer informatie

T +31 30 60 69 539
E stefan.kools@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR Watercycle
Research
Institute

KWR | Augustus 2013 © KWR

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd,
opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand,
of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze,
hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën,
opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande
schriftelijke toestemming van de uitgever.

Samenvatting

Plastic is een veelgebruikt materiaal, dat slecht afbreekt, waardoor het afval een probleem kan vormen. In vele plekken in het milieu zijn deeltjes aangetoond, vooral in marien water en sediment. Recent is in de Europese strategie Kaderrichtlijn Marien het voorkomen van plastic opgenomen als een indicator voor een 'goede milieutoestand'. In onderzoek is vooral aandacht voor de emissie naar zee en staat het hoog op de Europese agenda (o.a. JPI en DG Mare). Daarnaast groeit de publieke belangstelling voor dit thema.

Omdat het overgrote deel van de plastics via de rivieren hun weg vinden naar zee, is inzicht in de levenscyclus van plastic nodig om de bronnen naar zoet en zout water in kaart te brengen en mogelijke mitigerende maatregelen. De mate waarin de drinkwaterproductie te maken heeft met de aanwezigheid van microplastics is nog onderbelicht, één van de redenen voor deze inventarisatie. Eerst komen de omvang en het voorkomen in het milieu aan bod. Vervolgens wordt ingegaan op de analysemethoden en milieurisico's. Uiteindelijk worden richtingen voor nader onderzoek geformuleerd.

De vele soorten plastic kunnen op verschillende manieren worden ingedeeld. Soorten plastic zijn acryl, nylon, polyethyleen, polypropyleen, polystyreen, polyvinyl chloride en teflon. De zes meest geproduceerde polymeren zijn: PET (polyethyleen terephthalate), PE (polyethyleen), PVC (polyvinylchloride), PP (polypropyleen), PS (polystyreen) en PU (polyurethaan). Daarnaast kent plastic toevoegingen (additieven), zoals stabilisatoren en weekmakers. De productievolumes van plastics zijn substantieel, tot 270-280 miljoen ton in 201. Sinds 1950 kent de productie een continue toename van ca. 9% per jaar en de verwachting is dat deze groei doorzet.

Deeltjes kleiner dan 5 mm worden microplastics genoemd. Deze term doet gestaag opgang in de wetenschappelijke literatuur. Microplastics zijn aantoonbaar in verschillende plekken in het milieu. Naar de kleinere deeltjes dan 1 mm wordt nauwelijks onderzoek gepresenteerd. De meest voorkomende soorten plastic in het milieu zijn polyethyleen, polypropyleen en polystyreen. Van deze deeltjes worden vooral de drijvende deeltjes bestudeerd omdat deze zich verspreiden via het water, de zwaardere deeltjes zakken vooral uit naar sedimenten.

Uit inventariserend onderzoek naar het voorkomen in zoet water blijkt dat vooral de drijvende deeltjes in effluent van de rioolwaterzuivering terug te vinden zullen zijn. Een veelvoud zakt tijdens het zuiveringsproces uit en zal zich vermoedelijk in het zuiveringsslib bevinden, dat (in Nederland) wordt verbrand. Daarnaast bestaat aanwijzingen dat veel plastic wordt getransporteerd via rivieren, zoals in de Maas. De bronnen op zee zijn visnetten en industriële basisproducten, plastic films (incl. tassen) en andere soorten plastic vezels. Het vrijkomen van vezels uit kleding en het gebruik in verzorgingsproducten krijgt aandacht bij het beschouwen van bronnen op land.

Het verzamelen en analyseren van plastics in het milieu kan met verschillende technieken, momenteel bestaat geen uniforme meetmethode. Methodes zijn schudden, centrifugeren, filtratie, zeven en handmatig uitzoeken en sorteren. De analyse van de verbrandingsgassen kan inzicht geven in de chemische samenstelling van polymeren. Dit is toegepast in een aantal studies en gangbaar bij het de controle van kunststofmaterialen tijdens de certificatie. De field flow fractionation (FFF) biedt mogelijkheden om zeer kleine deeltjes tot een formaat van enkele tientallen nanometers te scheiden.

De milieueffecten van plastics zijn grofweg onder te verdelen in directe effecten, zoals verstikking en indirecte effecten, zoals de toename van ziektes en verstoorde voedselopname. De opname van microplastics door zoöplankton en algen leidt tot een ophoping en doorgifte in de voedselketen, en kan uiteindelijk ook mensen bereiken. De doorgifte van polystyreen tot 240 nm. kan plaatsvinden van moeder naar kind. Deze kleinere fractie is onderbelicht in monitoring en risicobeoordelingen, terwijl vanwege deze eigenschap tot accumulatie zou onderzoek naar dit type plastic wenselijk zijn

De additieven, zoals weekmakers en stabilisatoren die aan de polymeren worden toegevoegd kunnen in de loop van de tijd ook vrijkomen. Van deze stoffen, zoals weekmakers, is het voorkomen en milieurisico al bekend en is beleid hierop geformuleerd. Daarnaast kunnen (andere) stoffen zich hechten aan het plastic oppervlak of in de polymeerstructuur. Elders kunnen deze stoffen weer worden afgegeven, zoals tijdens zuiveringsprocessen in de waterketen of in organismen tijdens maag-darm passage.

Plastic materialen kennen groeibevorderende eigenschappen, zelf na lange tijd. Hierdoor is het denkbaar dat bio-film vorming optreedt. De deeltjes kunnen zo een carrier vormen voor pathogene bacteriën. Echter, naar kleinere kunststofdeeltjes is nog weinig onderzoek verricht.

Uit deze inventarisatie wordt duidelijk dat verschillende fracties van de polymeren bij het verweren van het plastic vrijkomen en in steeds kleinere deeltjes aantoonbaar zijn, in water en sediment.

De volgende conclusies komen uit deze inventarisatie:

- Onderzoek aan microplastics in zoetwater is sterk onderbelicht, de aanwezigheid in drinkwater is niet bekend. De relevantie voor de watersector is afhankelijk van de aanwezigheid in de verschillende compartimenten van de (drink)watercyclus.
- De mate van verwijdering bij behandeling van afvalwater en drinkwaterproductie ontbreekt nog.
- Van de kleinste fracties is het minst bekend. Kleine deeltjes kunnen in het menselijk lichaam worden opgenomen en onderzoek toont aan dat deeltjes tot 240 nm over de placenta naar ongeboren kinderen worden doorgegeven.
- Plastic bevat uitlogende additieven, zoals weekmakers en stabilisatoren, waarvan bekend is dat deze effecten hebben op mensen.
- Plastic fungeert als een carrier voor andere stoffen, chemische stoffen accumuleren op microplastic.
- Een adequate risicobeoordeling ontbreekt vooralsnog vanwege de onduidelijkheden over het voorkomen, de omvang en de effecten. De aanwezigheid en gedrag tijdens de productie van o.a. drinkwater is onbekend.

Aanbevelingen naar microplastics in de watercyclus en specifiek de drinkwatersector zijn:

- Onderzoek naar het voorkomen in rivierwater is relevant voor een beschouwing van de waterketen, drinkwaterbronnen en eindproduct. Deze onderzoeken kunnen geënt worden op de specifieke vragen vanuit de drinkwatersector en aanhaken bij (lopend) marien onderzoek.
- Om de emissies en milieuconcentraties in kaart te brengen zijn analyses van de effluenten van productielocaties van polymeren (chemische industrie) en effluenten van (grote) rioolwaterzuiveringen zinvol. Hiermee kan ook de verwijderingsefficiëntie in kaart worden gebracht.
- Nieuwe scheidingstechnieken als de FFF en spectrale analyses kunnen ingezet worden in studies naar de kleinste fracties, aangezien hier nog weinig bekend is.
- De inzet van geavanceerde technieken leidt tot een verregaande karakterisatie van polymeren, zoals met spectrale en pyrolysetechnieken. Een combinatie van bestaande en nieuwe analysetechnieken geven inzicht in de mate van uitlogen van additieven en het mogelijk vrijkomen van door plastic opgenomen stoffen.
- Onderzoek naar de mate van bio-film vorming (incl. opportunistisch ziekteverwekkende micro-organismen) is relevant als microplastics inderdaad veel voorkomen in de drinkwatercyclus. Verder is naar aangroei op kleinere kunststofdeeltjes nog weinig onderzoek verricht.

Inhoud

Samenvatting	2	
Inhoud	5	
1	Introductie	6
1.1	Achtergrond	6
1.2	Onderzoeksvraag	7
2	Soorten en productiecijfers	8
2.1	Polymeren	8
2.2	Het productieproces	8
2.3	Productie in cijfers	9
3	Voorkomen en bronnen	10
3.1	Microplastic in de wetenschappelijke literatuur	10
3.2	Plastic in water en sediment	10
3.3	Microplastics in Nederland	11
3.4	Bronnen van microplastic	11
4	Analyse van microplastics	13
4.1	Monsternamen (kwantificering)	13
4.2	Identificatie (kwalificering)	13
5	Milieurisico's	15
5.1	Plastics en milieueffecten	15
5.2	Opname van microplastics	15
5.3	Effecten van microplastics	15
5.4	Uitloggen van stoffen uit microplastics	15
5.5	Ophoping van hydrofobe stoffen	16
5.6	Interactie met microorganismen	16
6	Conclusies	18
6.1	Algemeen voorkomen microplastics	18
6.2	Ontwikkeling scheiding en analysetechnieken	18
6.3	Analyse van mogelijke bronnen	18
6.4	Adequate risicoschatting voor drinkwater	18
7	Aanbevelingen	19
8	Literatuur	20

1 Introductie

1.1 Achtergrond

Vanwege de brede toepassingsmogelijkheden en voorkomen is het gebruik van plastic wereldwijd gestegen vanaf de Tweede Wereldoorlog tot 250 miljoen ton per jaar, gemiddeld met 9% over de afgelopen 60 jaar (zie figuur 1). Als sinds de productie sterk toenam bestaan zorgen over de milieueffecten (duurzaamheid), zoals het energiegebruik en de mogelijke uitstoot van chloorhoudende stoffen en dioxines bij de productie. De slechte afbreekbaarheid van het materiaal werd de voornaamste reden tot zorg. 'Zo kreeg 'zwerfafval' steeds meer bekendheid en de term 'plastic soep' is momenteel een gangbare term voor het op grote schaal ophopen van plastic in de oceanen (Andrady, 2011; Augerot, 1988; Barnes et al., 2009; Barnes et al., 2010; Carr, 1987; Hammer et al., 2012; Joyner and Frew, 1991; Laist, 1987; Ng and Obbard, 2006; Wilber, 1987).

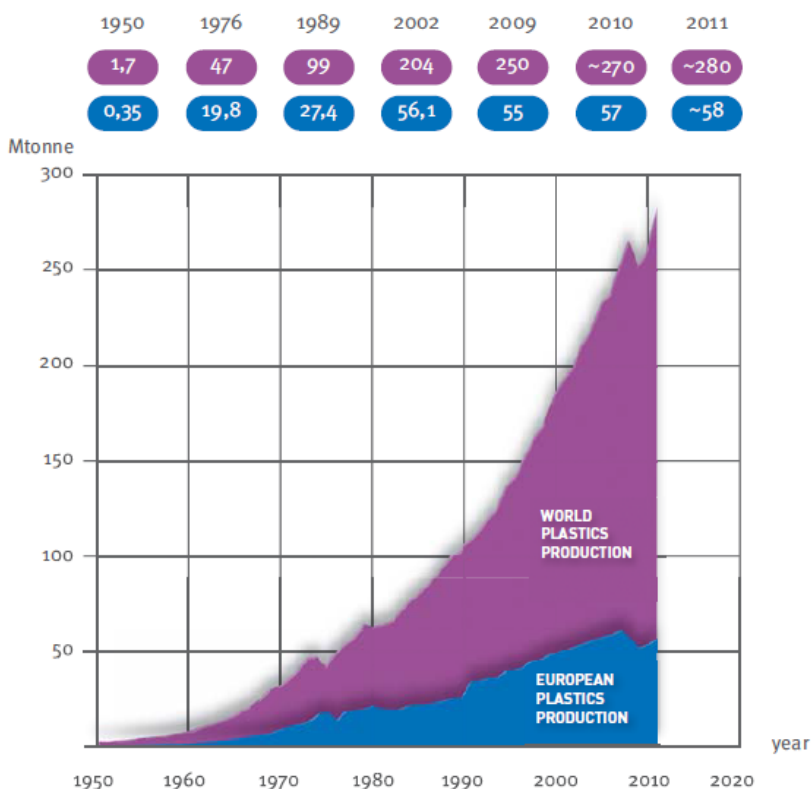


Figure 2: World Plastics Production 1950-2011

Includes Thermoplastics, Polyurethanes, Thermosets, Elastomers, Adhesives, Coatings and Sealants and PP-Fibers. Not included PET-, PA- and Polyacryl-Fibers
Source: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

Figuur 1. Wereld plastic productie tussen 1950-2011. Overgenomen van de plastic portal, een website van de Europese plastic (polymeer) industrie (<http://www.plasticseurope.org/>).

De Kaderrichtlijn Mariene Strategie is één van de zeven thematische strategieën uit hoofde van het zesde Milieuactieprogramma dat in 2002 is aangenomen. Deze strategie formuleert kwaliteitsaspecten van een 'goede milieutoestand' die in 2021 behaald dienen te zijn. Een van deze aspecten is het de mate van plastic in het zeewater, zodat nu veel onderzoek hiernaar wordt uitgevoerd. Zo staat het op de agenda van Healthy and Productive Seas and Oceans (JPI-OCEANS) en ook bestaat veel (media)aandacht voor dit onderwerp.

1.2 Onderzoeksvraag

Omdat het merendeel van de plastics in het mariene milieu via de rivieren hun weg vindt naar zee, is inzicht de bronnen naar zoet en zout water gevraagd. Een groot aantal studies presenteren het voorkomen van plastics in het mariene milieu (Andrady, 2011; Claessens et al., 2011; Cole et al., 2011; Hammer et al., 2012; Morét-Ferguson et al., 2010). Het voorkomen en de risico's in het zoete water zijn onderbelicht (Roex et al., 2012) en onderzoek naar de deeltjes kleiner dan 5 mm, ook wel microplastic neemt toe. Over de exacte bronnen, de hoeveelheden (emissies) en de risico's voor mens en milieu is niet alles nog even duidelijk. De relevantie voor de drinkwaterproductie is nog onbekend. Daadwerkelijke analyses aan microplastics in drinkwaterbronnen, in productieprocessen en tapwater zijn nog niet gedaan. Vanwege de toenemende publieke en wetenschappelijke aandacht en het vraagstuk wat de implicaties voor drinkwaterproductie is binnen het verkennend onderzoek (BTO) een verkenning uitgewerkt met onderhavige rapportage als (tussentijds) resultaat.

2 Soorten en productiecijfers

2.1 Polymeren

Plastic kan op verschillende manieren worden ingedeeld. Chemisch gezien zijn het polymeren, meestal kunstmatige maar ook enkele van natuurlijke oorsprong. Soorten zijn acryl, nylon, polyethyleen, polypropyleen, polystyreen, polyvinyl chloride en teflon. In tabel 2.1 staan de meest bekende soorten en toepassingen.

Tabel 2.1 - Overzicht van veel gebruikte plastics en hun eigenschappen en toepassingen. In *vet* de zes meest gebruikte soorten die gezamenlijk meer dan 80% van de wereldproductie omvatten.

Engelstalige benaming	Toepassing, eigenschappen
Polyester(PES)	Fibers, textiel
Polyethyleen terephthalate (PET)	Flessen, plastic folie, magnetronbakken
Polyethyleen (PE)	Goedkope, wegwerpverpakkingen: tasjes, plastic flessen
- High-density polyethyleen (HDPE)	Sterke vorm, voor voedsel, melkverpakkingen
- Low-density polyethyleen (LDPE)	Hard plastic voor o.a. leidingen, vloerbedekking
Polyvinyl chloride (PVC)	Hard plastic voor raamkozijnen, leidingen, vloerbedekking
Polyvinylidene chloride (PVDC) (Saran)	Voedselverpakking
Polypropyleen (PP)	Dopjes, etensbakjes, etc.
Polystyrene (PS)	"piepschuim", wegwerpbestek, CD hoesjes
High impact polystyrene (HIPS)	Voedselverpakking
Polyamides (PA)	Nylons, vezels, tandenborstels, leidingen, vislijn, etc.
Acrylonitrile butadiene styrene (ABS).	Behuizing van computers (beeldschermen, toetsenborden, telefoons, etc.)
Polyethyleen/Acrylonitrile Butadiene Styrene (PE/ABS)	Mengselvorm van PE en ABS
Polycarbonate (PC)	Compacts discs (CD, DVD, etc.), brillen, veiligheidsglas, lenzen
Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiene Styrene (PC/ABS)	Mengsel van PC en ABS: sterke vorm van plastic, telefoonbehuizing, auto onderdelen
Polyurethanes (PU)	Veelgebruikte vorm, warmtebestendig materiaal en coating

Bron: Wikipedia (<http://en.wikipedia.org/wiki/Plastic>), *Plastics for Europe* (European trade association) (<http://www.plasticseurope.org/>)

2.2 Het productieproces

De productie van polymeren vindt plaats door de omzetting van natuurlijke of synthetische producten (vooral koolstof), meestal op basis van aardolie en kolen. Tijdens het productieproces worden ketens gevormd, die de belangrijkste stoffeigenschappen bepalen. Een toenemende ketenlengte zorgt voor een stijging van de smeltemperatuur, een afname van de buigzaamheid en een grotere sterkte. Toevoegingen (additieven), zoals stabilisatoren en weekmakers, kunnen in het productieproces de uiteindelijke eigenschap van het plastic nog verder sturen (tabel 2.2). Deze additieven zijn niet chemisch gebonden aan het polymeer en kunnen langzaam uit het materiaal vrijkomen, zoals bekend is uit studies naar de kwaliteit van binnenruimtes en kunststof drinkwaterleidingen (Baggelaar and Speksnijder,

2002). Sommige van deze additieven staan al bekend om hun mogelijke milieueffecten, zoals ftalaten die een hormoon verstorende werking kennen.

2.3 Productie in cijfers

Het omvormen van de grondstof tot een product vindt veelal plaats via tussenproducten, zoals PE, PP en PVC. Deze producten kunnen dan getransporteerd, meestal in de vorm van pellets tot ca. 5 mm in diameter (Doyle et al., 2011). Deze vorm wordt ook veel in het mariene milieu vaak kan worden aangetroffen, zodat de conclusie volgt dat niet alleen de afvalfase maar ook productie en transport een relevante bron vormt. De productievolumes van plastics zijn dan ook substantieel, groter dan bijvoorbeeld de staalproductie. In 1950 was de mondiale productie van plastic nog bescheiden, ca. 1,5 miljoen ton. In 2011 is de totale productie gegroeid naar 270-280 miljoen ton, een continue toename met ca. 9% per jaar. Recente productiecijfers in Europa laten wel duidelijk een dip zien in 2008 en 2009, waar de productie terugging met ca. 30-40%. De productie in 2013 lijkt echter terug te komen op het niveau rond 2007 en wereldwijd is de verwachting dat de groei doorzet (Plastics for Europe <http://www.plasticseurope.org/>).

Tabel 2.2 - Overzicht van in plastics

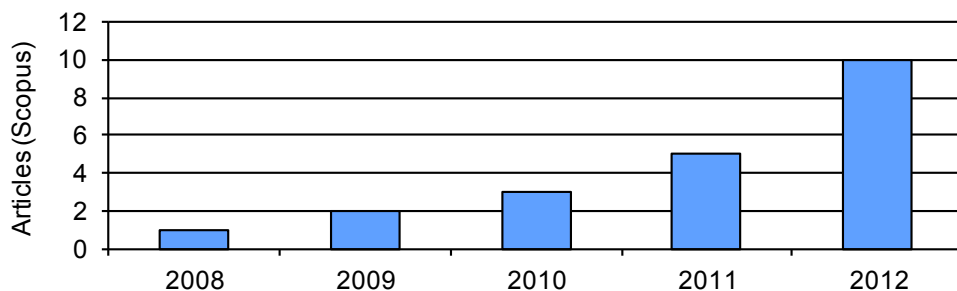
Additieven (Engelse benaming)	Werking (voorbeelden van stoffen)
Anti Counterfeiting	Optische witmakers die specifieke licht produceren (anti-namaak)
Antimicrobials / Biostabilisers	Tegengaan van biologische groei, voorkomen biofilm
Antioxidants, Light Stabilisers	Antioxidanten, incl. bescherming tegen o.a. UV
Antistatic Agents	Antistatische eigenschappen versterken
Biodegradable Plasticisers	Afbreekbare plastic vormende stoffen
Blowing Agents	Gassen om schuim te vormen
External Lubricants	Vereenvoudigd het vrijkomen van vormen uit een mal
Fillers/Extenders	Versterkt plastic op goedkope manier
Flame Retardants	Vlamvertragers
Fragrances, Pigments	Geur-, kleurstoffen
Heat Stabilisers	Polymeerproductie
Impact Modifiers, Reinforcements	Specifiek polymeer chemische reactie versterkt plastic (bijv. PVC, PS en PP) Incl. toevoegen van vezels
Internal Lubricants, Process Aids	Diverse stoffen die eigenschappen versterken
Plasticisers	Weekmakers tbv flexibiliteit

3 Voorkomen en bronnen

3.1 Microplastic in de wetenschappelijke literatuur

Deeltjes groter dan 20 mm worden ook wel 'macro-debris' of 'macroplastic' genoemd, terwijl andere begrippen mesodebris (5-20 mm) zijn.). De kleinere deeltjes worden dan 'microplastic' of 'micro-debris' genoemd (Barnes et al., 2009; Ryan et al., 2009). Enkele auteurs in de literatuur spreken van microplastic bij deeltjes kleiner dan 1 mm (Browne et al., 2011), maar de internationale consensus lijkt te zijn dat deeltjes kleiner dan 5 mm onder de term microplastic vallen (Roex et al., 2012). In een recente zoekactie naar wetenschappelijke literatuur in het kader van dit project met behulp van Scopus was goed te zien dat de zoekterm 'microplastic AND water' een toenemende (wetenschappelijke) aandacht krijgt (fig. 3.1).

De meest voorkomende soorten plastic in het milieu zijn samengevat uit een analyse van 42 studies. De meest aangetroffen soorten waren polyethyleen (PE; 33x), polypropyleen (PP; 27x) en polystyreen (PS; 17x) (Hidalgo-Ruz et al., 2012b).



Figuur 3.1: Overzicht van artikelen in zoekmachine Scopus (april 2013) met als combinatie van de zoektermen 'microplastic' en 'water'.

3.2 Plastic in water en sediment

De deeltjesgroottes kunnen worden onderverdeeld naar vindlocatie en matrix als sediment of waterkolom. Het meest gemeld worden deeltjes tussen 1 tot 5 mm groot; zie (Hidalgo-Ruz et al., 2012a) en referenties hierin. Uit deze studies wordt duidelijk dat verschillende fracties van de polymeren bij het verwerken van het plastic vrijkomen en in steeds kleinere deeltjes in het milieu aantoonbaar zijn. Naar de kleinere deeltjes dan 1 mm wordt echter nauwelijks onderzoek gepresenteerd.

Van alle deeltjes worden vooral de drijvende deeltjes bestudeerd omdat deze zich verspreiden via het water; de zwaardere deeltjes zakken vooral uit naar sedimenten (Hidalgo-Ruz et al., 2012a). De verdeling van de dichtheid verschilt dan ook tussen plastic op het strand (hogere dichtheid) en dat in de open oceaan (lagere dichtheid, meer drijvende deeltjes) Morét-Ferguson et al., 2010).

Het gros van de artikelen rapporteren het voorkomen van microplastic in het mariene milieu. Een fractie van de totale hoeveelheid artikelen gaat over andere milieucompartimenten als zoetwater, zoals analyses in effluent van rioolwaterzuiveringen (Browne et al., 2011; Dubaish and Liebezeit, 2013; Williams and Simmons, 1997) en het voorkomen in rivieren en meren (Faure et al., 2012; Ryan et al., 2009; Williams and Simmons, 1997). Geen enkele analyse brengt het thema in relatie tot drinkwaterbronnen of drinkwaterproductie.

3.3 Microplastics in Nederland

In het voorjaar van 2013 was te lezen op de website van de Rijksoverheid dat *“Na hormoonverstoorders, geneesmiddelen en nanodeeltjes microplastics een volgende groep van verontreinigende stoffen lijken waar waterbeheerders mee geconfronteerd worden”* (Helpdesk Water, nieuwsbericht 4 april 2013)¹. Na een uitzending van Nieuwsuur in oktober 2012 over het toevoegen van kleine deeltjes plastic aan cosmetica en de campagnes van Stichting de Noordzee stond het thema uitgebreid in de publieke belangstelling

Onderzoek in Nederland naar het voorkomen van microplastic in zoetwater is nog weinig voorhanden. Uit navraag bij de drinkwaterlaboratoria blijkt dat het thema wel aan de orde is geweest maar niet tot analyses heeft geleid. Deltares en IVM hebben het onderzoek geagendeerd, recente studies samengevat en de onderzoeksvragen geagendeerd (Roex et al., 2012). Uit hun inventariserend onderzoek blijkt dat de meeste drijvende deeltjes in effluent van de rioolwaterzuivering terug te vinden zullen zijn, maar concrete hoeveelheden ontbreken vooralsnog. Een veelvoud zal vermoedelijk tijdens het zuiveringsproces uitzakken en zich in het sediment bevinden, dat vervolgens (in Nederland) wordt verbrand. Een kwantificering van de hoeveelheid ontbreekt vooralsnog in onderhavige studie.

Een particulier initiatief is daarnaast het systematisch verzamelen van plastic deeltjes in de Maas (zie ook <http://wastefreewaters.wordpress.com/>). Door een zeef met een maaswijdte van 3,2 µm naast een boot te vervoeren is een wekelijks overzicht gemaakt van de hoeveelheid deeltjes. Met deze methode is geschat dat in de bovenste 70 cm van de rivier tussen de 15 en 30 duizend deeltjes per uur in Maaswater langstromen. De meeste deeltjes die gevonden zijn waren kleiner dan 25 µm, maar een wetenschappelijke analyse durven de onderzoekers het niet te noemen (mondelijke mededeling, 2013). Zo betreft het slechts 5 metingen in een periode dat er vrij weinig afvoer was, dus het zou kunnen dat de hoeveelheden bij hogere afvoeren groter zijn. Het aantonen van deze fractie is volgens de onderzoekers wel een goede aanvulling op het tellen van deeltjes op stranden.

3.4 Bronnen van microplastic

Bij de duiding van bronnen (Hidalgo-Ruz et al., 2012a) wijzen de auteurs naar een grote bijdrage aan microplastic op zee van visnetten, industriële basisproducten, plastic films (incl. tassen) en het verweren van plastic vezels. Bronnen naar zoet water die aandacht krijgen zijn vooral het vrijkomen van vezels uit kleding en het gebruik in verzorgingsproducten.

Microplastics uit wasmachines

Analyses aan het vrijkomen van vezels uit kleding bij het wassen laat zien dat dat deze vezels vooral polyester (67%), acryl (17%) en polyamide (16%) aangetroffen worden in effluent van rioolwaterzuiveringen en wasmachines (Browne et al., 2011). Schattingen uit deze studie laten zien dat een enkel synthetisch kledingstuk tot gemiddeld 1900 deeltjes kan produceren, *fleece* meer dan andere materialen. Pilotstudies lieten zien dat ongeveer 90% van de plastic deeltjes door een rwzi (rioolwaterzuivering) worden verwijderd, uiteindelijk resulterend in 20 deeltjes per liter effluent (Leslie et al., 2012), vooral optische waarnemingen. Hiermee verkreeg men inzicht in het aantal deeltjes dat een RWZI kon passeren, maar inzicht ontbreekt vooralsnog over de aard van de deeltjes (type polymeer,

¹ *plastics in water* <http://www.helpdeskwater.nl/actueel/@36015/risico'-gevolgen/>

afwezigheid van weekmakers en stabilisatoren). Verder zijn optische technieken minder geschikt om micro- en nanoplastics aan te tonen.

Microplastics in verzorgingsproducten

De bijdrage van microplastic uit verzorgingsproducten is wellicht niet de grootste bijdrage aan de totale emissie, maar het krijgt wel veel (publieke) aandacht. Kleine deeltjes worden toegevoegd aan veelgebruikte producten als scrubs en tandpasta. Het gebruik van microplastics als toevoeging aan verzorgingsproducten werd beschreven in een Nederlands watervakblad H2O (Leslie et al., 2012), waarna het in Nederland in de watersector ook een bekender thema werd. De term 'microbeads' in consumentenproducten werd bekend door acties van Stichting de Noordzee ("Beat the microbead"). Deze media aandacht leidde ertoe dat het gebruik korte tijd hoog op de Nederlandse en Europese politieke agenda stond. Veel producenten hebben dit jaar aangekondigd om de verkoop van verzorgingsmiddelen met microplastics te stoppen vanaf 2013 in Nederland, en wereldwijd vanaf 2015, zodat de verwachting is dat deze bijdrage op korte termijn zal verminderen.

4 Analyse van microplastics

4.1 Monstername (kwantificering)

Plastics zijn met verschillende technieken te analyseren; samengevat in een recent artikel (Hidalgo-Ruz et al., 2012a). Uit deze review blijkt dat de monstername een eerste onderscheid kan maken. Zo kan op basis van dichtheid door schudden of centrifugeren een eerste scheiding gemaakt worden. Een indeling van de deeltjesgrootte kan door filtratie, of zeven. Uiteindelijk kan ook en handmatig uitzoeken en sorteren een manier zijn. Deze manieren bepalen uiteindelijk of elke fractie onderzocht wordt, een belangrijk aspect om mee te wegen bij het opzetten van onderzoek. Aan de hand van een nadere beschouwing van de gegevens uit het mariene milieu kunnen uitspraken volgen over de hoeveelheden plastic deeltjes.

4.2 Identificatie (kwalificering)

Voor een duiding van bronnen en mogelijke milieurisico's is nadere identificatie van de deeltjes uiteindelijk noodzakelijk. Hiervoor zijn meer geavanceerde waarnemingen nodig; ofwel visuele identificatie onder de microscoop ofwel de inzet van spectrale analyses met bijvoorbeeld IR (infrarood) spectroscopie en Raman spectroscopie. Andere technieken die genoemd zijn in de review zijn een *differential calorimeter*, een vergelijking van de temperatuur tussen referentiemateriaal en een onbekend monster. Ook de analyse van de verbrandingsgassen kan inzicht geven in de chemische samenstelling van polymeren, toegepast in een aantal studies (referenties in (Hidalgo-Ruz et al., 2012a) en gangbaar bij het de controle van kunststofmaterialen ten behoeve van certificatie (Baggelaar and Speksnijder, 2002).

Uit de recente nieuwe analytische technieken biedt de field flow fractionation (FFF) mogelijkheden. Deze techniek is in een kleine pilotstudie door KWR toegepast (zie kader). FFF is in staat om zeer kleine deeltjes tot een formaat van enkele tientallen nanometers te scheiden. Daarmee kan deze techniek kleinere deeltjes karakteriseren en kwantificeren, tot een kleinere fractie dan de meeste microscopische technieken. Deze techniek lijkt dan ook een goede kandidaat om microplastics beter te karakteriseren en onderzoek uit te voeren naar de kleinere fracties van plastic in het milieu. Van het toepassen van de FFF voor dit onderwerp zijn echter nog geen publicaties bekend. Op deze manier kan niet alleen beter inzicht worden verkregen in de aard van de deeltjes, de verspreiding in de watercyclus maar ook in de mogelijke risico's. Juist de kleinste deeltjes kunnen de grootste risico's vormen vanwege de mogelijkheid tot het binnendringen van organismen en specifieke weefsels.

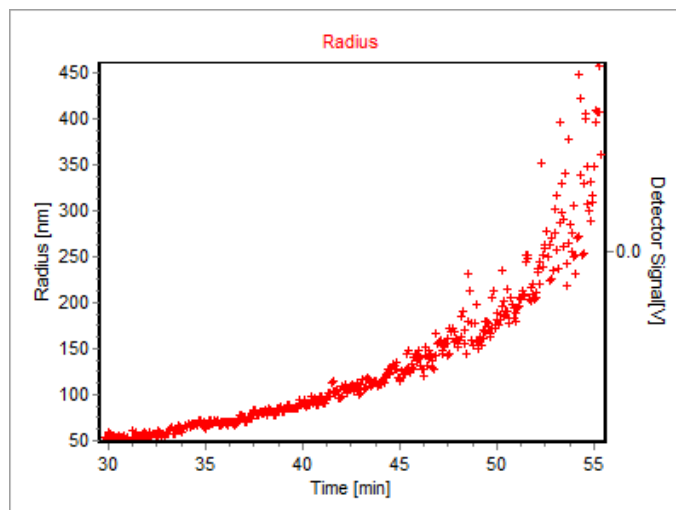
Kader: Analyse van een product met microplastics

Als monster is een scrub van een bekend merk gekozen, met duidelijk voelbare microbeads en waarvan de verpakking aangeeft dat dit polyethyleen bevat. Van dit product is een suspensie in Milli-Q water en SDS aangemaakt van onbekende concentratie. Dit monster is vervolgens geanalyseerd met behulp van FFF (field flow fractionation) gekoppeld aan een MALS (multi angle light scattering) detector. Met behulp van FFF kunnen deeltjes op basis van hun grootte worden gescheiden. Kleinere

deeltjes verlaten het FFF kanaal eerder dan grote vormen (Kammer et al., 2011).

De deeltjes worden door een parabolische stroming door het kanaal getransporteerd. In een zodanige stroming is de snelheid het in het centrum hoger dan langs de wand. Een externe kracht (in dit geval een tweede stroming) duwt de deeltjes weg van het centrum. Kleinere deeltjes worden echter niet zo ver weg van het centrum geduwd vanwege hun sterke natuurlijke diffusie. Dit betekent hoe kleiner een deeltje is, hoe eerder deze het kanaal verlaat.

De deeltjes in het monster worden eerst in het kanaal van de FFF op basis van hun grootte gescheiden. Vervolgens wordt door de MALS detector geanalyseerd. Uit de data van de MALS detector wordt een zogenoemd 'fractogram' gemaakt (fig. 4.1). Dit bevat de grootte en grootteverdeling van de deeltjes in het monster. Voor de eerste proeven met de FFF zijn twee vloeistoffen getest. Milli-Q water en een oplossing van sodium dodecylsulfonate (SDS) (0.01%). Met Milli-Q water was het echter niet mogelijk de deeltjes te scheiden. Met SDS kon een scheiding worden bereikt (fig. 4.1)



Figuur 4.1 Fractogram na FFF scheiding van cosmetica product met microbeads (zie tekst voor meer details)

5 Milieurisico's

5.1 Plastics en milieueffecten

Plastics en delen ervan zijn over het algemeen slecht afbreekbaar en vormen hierdoor een bekend milieurisico. De milieueffecten zijn grofweg onder te verdelen in directe en indirecte effecten. Bekende voorbeelden van effecten van grotere delen plastic zijn de directe, fysieke, effecten van plastics, zoals het verstrikt raken van vogels, zeehonden en walvissen. Indirecte effecten zijn vooral bekend van mariene fauna. Zo is bekend dat zoogdieren, vogels en schildpadden plastic eten wat leidt tot minder opname van voedsel door een verkleinde maaginhoud (Fernández et al., 2009; Fossi et al., 2012; Jacobsen et al., 2010; Stamper et al., 2009). De maaginhoud van stormvogels is jarenlang gevolgd en deze bevat een toenemende mate van plastic (Avery-Gomm et al., 2012; Van Franeker et al., 2011). Ook is denkbaar dat de opname van plastic uiteindelijk ook effecten kent in het lichaam, omdat plastic potentieel gevaarlijke stoffen kan bevatten (Teuten et al., 2009). De volgende paragrafen beschrijven specifiek de risico's van de kleinere deeltjes.

5.2 Opname van microplastics

Microplastics kunnen fysiek opgenomen worden door diverse organismen en hierdoor kunnen effecten plaatsvinden, zoals verminderde voedselinname en een hogere kans op ontstekingen in het organisme (Besseling et al., 2013; Cole et al., 2013; Von Moos et al., 2012; Wegner et al., 2012; Wright et al., 2013). De opname van microplastics door zoöplankton en algen kan leiden tot een ophoping en doorgifte in de voedselketen, uiteindelijk naar mensen (Farrell and Nelson, 2013). In zoogdieren is bekend dat het maag-darm kanaal kleine deeltjes kan opnemen. Zo wordt in klinische studies met ratten de opname van plastic deeltjes bepaald als een maat voor het functioneren van het maag/darmkanaal (McMinn et al., 1996). De doorgifte van polystyreen tot 240 nm. kan plaatsvinden van moeder naar kind, een aanwijzing dat de kleinere deeltjes ('nanoplastic') een interessant aspect is bij de risico's voor mensen (Wick et al., 2010). Deze kleinere fractie is sterk onderbelicht in monitoring en risicobeoordelingen. Vanwege de eigenschap om ver door te dringen in weefsel zou onderzoek naar dit type plastic wenselijk zijn.

5.3 Effecten van microplastics

Het opnemen van kleine deeltjes kan in algen leiden tot effecten op cel en weefselniveau, zoals oxidatieve stress en een verminderde fotosynthese (Bhattacharya et al., 2010), vergelijkbaar met de effecten die bij nanodeeltjes zichtbaar zijn. In hogere organismen is aangetoond dat de opname van deeltjes leidt tot ontstekingsreacties of een afname in de uitscheidingsnelheid (clearance rate) en verhoogd energiegebruik (Van Cauwenberghe, 2011). Uiteindelijk leiden deze effecten ook tot verminderd functioneren van organismen, zoals mosselen (Wegner et al., 2012), vogels (Cedervall et al., 2012) en vogels (Aloy et al., 2011). Ook al zijn de gevaren steeds duidelijker, nader onderzoek is naar de milieurelevantie is nodig voor een verdere onderbouwing van de risico's.

5.4 Uitloggen van stoffen uit microplastics

De additieven, zoals weekmakers en stabilisatoren die aan de polymeren worden toegevoegd kunnen in de loop van de tijd ook vrijkomen (Teuten et al., 2009). Deze stoffen zijn ook aangetoond in menselijk bloed en moedermelk terwijl ze bekend staan om specifieke effecten, zoals verstoring van het immuun en hormoonstelsel. Studies naar bronnen zijn relevant in dat kader. Bovendien ontstaan bij de productie van de polymeren ook zogenaamde 'oligomeren' (kleine stukjes polymeer) die na verloop van tijd ook uit het plastic materiaal kunnen lekken, zoals siloxanen (Stevens, 1998).

Tabel 5.1 Selectie van studies naar de opname en effecten van plastic in organismen.²

Organisme	Microplastic (blootstelling en effect)
Phytoplankton (<i>Scenedesmus</i>)	Blootstelling: opname van 20 nm. polystyreen. Effect: verminderde fotosynthese, toename oxidatieve stress
Zoöplankton	Opname van 1.7-30.6 µm polystyreen beads, doorgifte aan copepoden (Cole et al., 2013)
Copepod (<i>Centropages typicus</i>)	Specifieke opname van 7 µm verminderde het eten van algen (Cole et al., 2013)
Blue Mussel (<i>Mytullis edulis</i>)	Blootstelling: Opname (absorptie): 1-80 µm deeltjes. Effecten: ontstekingen (granulocytoma formation), afname lysomen stabiliteit (Von Moos et al., 2012)
	Blootstelling: 10, 30, 90 µm deeltjes, indicatie voor selectieve opname van 10 µm deeltjes. Afname in uitscheidingssnelheid (clearance rate) en verhoogd energiegebruik (Van Cauwenberghe, 2011)
	Blootstelling: opname/absorptie: 30 nm. polystyreen. Effecten: Verminderde filteractiviteit /schelpopening (Wegner et al., 2012)
Zeekomkommer (Echinodermata)	Opname en bioaccumulatie van plastic (tot 4 mm). Aangetoonde concentraties op plastic van PCB en bestrijdingsmiddel (Graham and Thompson, 2009)
Karper (<i>Carassius carassius</i>)	Opname van 24 nm. plastic deeltjes Effect op de doorgifte van plastic deeltjes, gedrag en vet metabolisme (Cedervall et al., 2012)
Menselijke cellen en bloedsomloop	Absorptie van PE deeltjes: opname uit maag/darm kanaal gebruikt in ratten studies (Doyle-McCullough et al., 2007) (Hussain et al., 2007) Opname via neus en bloedvaten (Berntsen et al, 2010; Frohlich et al, 2010) (<i>referenties uit presentatie Vethaak en Leslie, 2012</i>)
Humane placenta	Opname tot 240 nm. en mogelijke doorgifte aan foetus (Wick et al., 2010)
Muis	Opname van polystyreen in muizen (longen) (Mohammad et al., 2013)

5.5 Ophoping van hydrofobe stoffen

Recent onderzoek laat zien dat plastics daarnaast verontreinigingen uit het milieu kunnen opnemen en het transport van deze stoffen faciliteren. De plastic deeltjes fungeren dus als absorptie van 'passive samplers' (Bakir et al., 2012; Besseling et al., 2013; Engler, 2012; Koelmans et al., 2013; Rios et al., 2007). Van studies aan de opname van deeltjes in sediment door zeekomkommer is duidelijk dat PCBs en bestrijdingsmiddelen (Aroclor 1254) in relevante concentraties aangetoond zijn (Graham and Thompson, 2009). Stoffen concentreren zich op het plastic oppervlak of in de polymeerstructuur en elders kunnen deze stoffen weer worden afgegeven onder invloed van de fysische en chemische condities van de omgeving. Dat zou bijvoorbeeld kunnen gebeuren in het lichaam van een organisme (maag-darm passage).

Ook zouden deze stoffen kunnen vrijkomen tijdens specifieke zuiveringsprocessen van water, maar informatie hierover is niet beschikbaar. In een analyse van de verwijdering van het zeer hydrofobe hexabromobenzeen in een rioolwaterzuivering suggereerden auteurs dat verwijdering van deze stoffen wellicht verminderd is door de binding aan microplastics (Arp et al., 2011). Deze relatie is slechts relevant indien deeltjes door de zuivering heen komen.

5.6 Interactie met microorganismen

In een analyse van de mogelijke risico's is ook enige recente aandacht voor de interactie tussen microplastics en het voorkomen van opportunistisch ziekteverwekkende micro-organismen (Fotopoulou and Karapanagioti, 2012; Harrison et al., 2011; Zettler et al., 2013). Plastic fragmenten kennen een langere levensduur dan gemiddeld andere zwevende delen

² Gegevens beschikbaar via een presentatie van Vethaak en Leslie op het symposium MilieuChemTox (2012), aangevuld met enkele literatuurgegevens.

van natuurlijke, organische oorsprong. Zettler et al. (2013) spreekt in dat kader zelfs van een "Plastisphere", een aparte, nieuwe en kunstmatige biotoop en levensgemeenschap in de zee. Deze aspecten maken dat microplastic een wellicht relevante vector is voor transport van (opportunistisch pathogene) micro-organismen in de waterketen, mits plastic deeltjes natuurlijk door de drinkwaterzuiveringen heen komen. Uit studies naar kunststof drinkwaterleidingen is bekend dat microbiële groei (biofilms) op (grotere) oppervlakte voorkomt, doordat de kunststofleidingmaterialen bepaalde stoffen afgeven en groeibevorderend zijn (Van der Kooij en Veenendaal, 2001; Van der Kooij et al., 2002, Van der Kooij, et al., 2003). Uit deze studies blijkt ook dat de materialen verschillen in de mate van biofilm vorming. Verder is aangetoond dat dergelijke materialen zelfs na lange tijd nog groeibevorderende eigenschappen kennen (Bereschenko, 2013). Van de bio-film vorming op kleinere kunststofdeeltjes is echter weinig bekend en voor verder begrip van dit aspect is van belang om onderzoek naar de groeibevorderende eigenschappen van verschillende type microplastics uit te voeren.

6 Conclusies

6.1 Algemeen voorkomen microplastics

Uit een sterk toenemend aantal studies wordt de laatste jaren duidelijk dat verschillende fracties van de polymeren bij het verwerken van het plastic vrijkomen en in steeds kleinere deeltjes in het milieu aantoonbaar zijn. De drijvende delen zullen zich verspreiden via water, zwaardere deeltjes zakken uit naar sedimenten, zie o.a. (Hidalgo-Ruz et al., 2012a). Van de kleinste fracties is het minst bekend. De aanwezigheid in zoetwater is sterk onderbelicht, geen enkele studie maakt de relevantie voor drinkwater duidelijk. Onderzoek naar de aanwezigheid van microplastics in zoetwater en drinkwater, met extra aandacht voor de kleinste fracties, zou een zinvolle aanvulling zijn op lopend onderzoek.

6.2 Ontwikkeling scheiding en analysetechnieken

De inzet van nieuwe technieken, gericht op het verdergaand scheiden (zoals de FFF) zou inzicht vergroten in het voorkomen in het (Nederlandse) milieu. Daarnaast leidt de inzet van geavanceerde technieken tot een verregaande karakteristiek van polymeren, zoals met spectrale en pyrolysetechnieken (Baggelaar and Speksnijder, 2002). Ook kunnen bestaande chemische-analytische technieken worden ingezet bij het identificeren van de oligomeren en de uitloging van additieven, zoals GC/LC-MS of pyrolysetechnieken.

6.3 Analyse van mogelijke bronnen

Analyses van de effluenten van productielocaties van polymeren (chemische industrie) en effluenten van (grote) rioolwaterzuiveringen zouden een goede aanzet zijn om de emissies en milieuconcentraties in kaart te brengen. Hieruit komt informatie beschikbaar over de verwijderingsefficiëntie van verschillende stappen in de zuivering, ook relevant voor drinkwaterproductie. Ook onderzoek naar het voorkomen in rivierwater en andere bronnen voor drinkwater, zoals bekkens, inlaatwater in de duinen is relevant in dat kader. Een eerste analyse van Maaswater door een groep vrijwilligers laat zien dat het voorkomen van plastic in oppervlaktewater in de rivieren substantieel is, met ca. 15.000 deeltjes per uur (bron: <http://wastefreewaters.wordpress.com/>). Omdat Maaswater ook een bron is van drinkwater geeft een nadere beschouwing van deze gegevens een nadere risicoschatting voor drinkwater productie. Vooral het voorkomen van de meest kleine deeltjes ('nanoplastics') geeft verbeterd inzicht, omdat nu zoveel onbekend is.

6.4 Adequate risicoschatting voor drinkwater

Een nadere duiding van bronnen en aard van de microplastics is essentieel voor een adequate analyse van de risico's van microplastics in de waterketen en specifiek de drinkwaterproductie. Tijdens de productie van drinkwater spelen verschillende vormen van filtratie en geavanceerde zuivering een belangrijke rol. Echter, de aard (type deeltjes) en omvang (hoeveelheid) is nog onbekend. De mogelijke effecten in het proces zijn dus ook nog onbekend. De risico's vanuit drinkwaterproductie dienen in perspectief geplaatst te worden met de risico's van deeltjes die vanuit voedsel tot de mens komen. De mogelijkheid dat deeltjes tot 240 nm. over de placenta naar ongeboren kinderen worden doorgegeven Wick et al., 2010), geeft extra reden om aandacht aan te geven aan de kleinere fracties in de waterketen. Slechts weinig is daarnaast bekend over het gedrag van de stoffen en organismen die zich bevinden op de microdeeltjes. Zo bestaat de mogelijkheid dat de deeltjes een carrier zijn van microverontreinigingen die vervolgens uitloggen.

7 Aanbevelingen

Uit deze inventarisatie wordt duidelijk dat verschillende fracties van de polymeren bij het verwerken van het plastic vrijkomen en in steeds kleinere deeltjes in het milieu aantoonbaar zijn. Een adequate risicobeoordeling ontbreekt voornamelijk dus vanwege de onduidelijkheden over het voorkomen, de omvang en de effecten.

De volgende aanbevelingen voor nader onderzoek zijn vanuit deze verkenning naar voren gekomen:

- Onderzoek is gewenst naar de aanwezigheid in zoetwater en is een zinvolle aanvulling op lopend onderzoek in het mariene milieu.
- Inzicht in de omvang van het voorkomen van deze deeltjes in bronnen voor waterbedrijven helpt het onderwerp te agenderen, de veroorzakers te identificeren en uiteindelijk emissies verminderen.
- Van de kleinste fracties is het minst bekend. Vanwege de eigenschappen tot accumulatie in weefsel is onderzoek daarom extra relevant. Ook kan deze kleinere fractie relevant zijn omdat deze deeltjes minder eenvoudig tegen te houden zijn.
- Scheidingstechnieken als de FFF en spectrale analyses kunnen worden ingezet om de kleinere fracties aan te tonen.
- Onderzoek is nodig dat chemische-analytische technieken inzet voor het identificeren van de mogelijk uitlogende additieven (weekmakers, stabilisatoren) en de andere relevante stoffen die accumuleren op microplastic. Onderzoek hierop is zinvol als blijkt dat microplastics veel voorkomen in de watercyclus omdat veel onbekend is.
- De inzet van geavanceerde technieken leidt tot een verregaande karakterisatie van polymeren, zoals met spectrale en pyrolyse technieken, wat ook inzicht geeft in de risico's van aangroei door microorganismen en mogelijke uitloging van stoffen.
- Naar aangroei van microorganismen op kleinere kunststofdeeltjes is nog weinig onderzoek verricht en om die reden zinvol. Verregaand onderzoek naar de mate van bio-film vorming (incl. opportunistisch ziekteverwekkende micro-organismen) is relevant als blijkt dat microplastics veel voorkomen in de watercyclus.
- Om de emissies en milieuconcentraties in kaart te brengen zijn analyses van de effluenten van productielocaties van polymeren (chemische industrie) en effluenten van (grote) rioolwaterzuiveringen zinvol. De mate van verwijdering bij behandeling van afvalwater en drinkwaterproductie ontbreekt nog.
- Ook is vervolg onderzoek naar het voorkomen in rivierwater relevant voor een beschouwing van de waterketen, drinkwaterbronnen en eindproduct. Deze onderzoeken kunnen verder geënt worden op de specifieke vragen vanuit de drinkwatersector.

8 Literatuur

- Aloy, A.B., Vallejo, B.M., Juinio-Meñez, M.A., 2011. Increased plastic litter cover affects the foraging activity of the sandy intertidal gastropod *Nassarius pullus*. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1772-1779.
- Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1596-1605.
- Arp, H.P.H., Møskeland, T., Andersson, P.L., Nyholm, J.R., 2011. Presence and partitioning properties of the flame retardants pentabromotoluene, pentabromoethylbenzene and hexabromobenzene near suspected source zones in Norway. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 505-513.
- Augerot, X., 1988. Sea grant faces oceans of plastic. Publ by IEEE, Baltimore, MD, USA, pp. 1711-1715.
- Avery-Gomm, S., O'Hara, P.D., Kleine, L., Bowes, V., Wilson, L.K., Barry, K.L., 2012. Northern fulmars as biological monitors of trends of plastic pollution in the eastern North Pacific. *Marine Pollution Bulletin* 64, 1776-1781.
- Baggelaar, P.K., Speksnijder, P., 2002. Beoordelen van kunststoffen voor de drinkwater-voorziening – vergelijken van pyrogrammen. *KIWA Water Research*, p. 27.
- Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., 2012. Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2782-2789.
- Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 1985-1998.
- Barnes, D.K.A., Walters, A., Gonçalves, L., 2010. Macroplastics at sea around Antarctica. *Marine Environmental Research* 70, 250-252.
- Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E.M., Van Den Heuvel-Greve, M.J., Koelmans, A.A., 2013. Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L.). *Environmental Science and Technology* 47, 593-600.
- Bhattacharya, P., Lin, S., Turner, J.P., Ke, P.C., 2010. Physical adsorption of charged plastic nanoparticles affects algal photosynthesis. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 16556-16561.
- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., 2011. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 45, 9175-9179.
- Carr, A., 1987. Impact of nondegradable marine debris on the ecology and survival outlook of sea turtles. *Marine Pollution Bulletin* 18, 352-356.
- Cedervall, T., Hansson, L.-A., Lard, M., Frohm, B., Linse, S., 2012. Food Chain Transport of Nanoparticles Affects Behaviour and Fat Metabolism in Fish. *PLoS ONE* 7, e32254.
- Claessens, M., Meester, S.D., Landuyt, L.V., Clerck, K.D., Janssen, C.R., 2011. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin* 62, 2199-2204.
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T.S., 2013. Microplastic ingestion by zooplankton. *Environmental Science and Technology* 47, 6646-6655.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin* 62, 2588-2597.
- Doyle-McCullough, M., Smyth, S.H., Moyes, S.M., Carr, K.E., 2007. Factors influencing intestinal microparticle uptake in vivo. *International Journal of Pharmaceutics* 335, 79-89.
- Doyle, M.J., Watson, W., Bowlin, N.M., Sheavly, S.B., 2011. Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Marine Environmental Research* 71, 41-52.
- Dubaish, F., Liebezeit, G., 2013. Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, southern North Sea. *Water, Air, and Soil Pollution* 224.

- Engler, R.E., 2012. The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean. *Environmental Science and Technology* 46, 12302-12315.
- Farrell, P., Nelson, K., 2013. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environmental Pollution* 177, 1-3.
- Faure, F., Corbaz, M., Baecher, H., De Alencastro, L.F., 2012. Pollution due to plastics and microplastics in lake Geneva and in the Mediterranean sea. *Archives des Sciences* 65, 157-164.
- Fernández, R., Santos, M.B., Carrillo, M., Tejedor, M., Pierce, G.J., 2009. Stomach contents of cetaceans stranded in the Canary Islands 1996-2006. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 89, 873-883.
- Fossi, M.C., Panti, C., Guerranti, C., Coppola, D., Giannetti, M., Marsili, L., Minutoli, R., 2012. Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Marine Pollution Bulletin* 64, 2374-2379.
- Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., 2012. Surface properties of beached plastic pellets. *Marine Environmental Research* 81, 70-77.
- Graham, E.R., Thompson, J.T., 2009. Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 368, 22-29.
- Hammer, J., Kraak, M.S., Parsons, J., 2012. Plastics in the Marine Environment: The Dark Side of a Modern Gift. In: Whitacre, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer New York, pp. 1-44.
- Harrison, J.P., Sapp, M., Schratzberger, M., Mark Osborn, A., 2011. Interactions between Microorganisms and marine micro plastics: A call for research. *Marine Technology Society Journal* 45, 12-20.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M., 2012a. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3060-3075.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M., 2012b. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science and Technology* 46, 3060-3075.
- Jacobsen, J.K., Massey, L., Gulland, F., 2010. Fatal ingestion of floating net debris by two sperm whales (*Physeter macrocephalus*). *Marine Pollution Bulletin* 60, 765-767.
- Joyner, C.C., Frew, S., 1991. Plastic pollution in the marine environment. *Ocean Development & International Law* 22, 33-69.
- Kammer, F.v.d., Legros, S., Hofmann, T., Larsen, E.H., Loeschner, K., 2011. Separation and characterization of nanoparticles in complex food and environmental samples by field-flow fractionation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30, 425-436.
- Koelmans, A.A., Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E.M., 2013. Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: A model analysis. *Environmental Science and Technology* 47, 7812-7820.
- Laist, D.W., 1987. Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 18, 319-326.
- Leslie, H., Moester, M., Kreuk, M.d., Vethaak, D., 2012. Verkennende studie naar lozing van microplastics door rwzi's, H2O, pp. 45-47.
- McMinn, L.H., Hodges, G.M., Carr, K.E., 1996. Gastrointestinal uptake and translocation of microparticles in the streptozotocin-diabetic rat. *Journal of Anatomy* 189, 553-559.
- Mohammad, A.K., Amayreh, L.K., Mazzara, J.M., Reineke, J.J., 2013. Rapid lymph accumulation of polystyrene nanoparticles following pulmonary administration. *Pharmaceutical Research* 30, 424-434.
- Morét-Ferguson, S., Law, K.L., Proskurowski, G., Murphy, E.K., Peacock, E.E., Reddy, C.M., 2010. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 60, 1873-1878.
- Ng, K.L., Obbard, J.P., 2006. Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 52, 761-767.
- Rios, L.M., Moore, C., Jones, P.R., 2007. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Marine Pollution Bulletin* 54, 1230-1237.

- Roex, E., Vethaak, D., Leslie, H., de Kreuk, M., 2012. Microplastics in het zoetwater milieu. Een inventarisatie van mogelijke risico's voor waterschappen. STOWA, <http://www.stowa.nl/>.
- Ryan, P.G., Moore, C.J., Van Franeker, J.A., Moloney, C.L., 2009. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 1999-2012.
- Stamper, M.A., Spicer, C.W., Neiffer, D.L., Mathews, K.S., Fleming, G.J., 2009. Morbidity in a juvenile green sea turtle (*Chelonia mydas*) due to ocean-borne plastic. *Journal of Zoo and Wildlife Medicine* 40, 196-198.
- Stevens, C., 1998. Environmental degradation pathways for the breakdown of polydimethylsiloxanes. *Journal of Inorganic Biochemistry* 69, 203-207.
- Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R.U., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., Galloway, T.S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P.H., Tana, T.S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Akkavong, K., Ogata, Y., Hirai, H., Iwasa, S., Mizukawa, K., Hagino, Y., Imamura, A., Saha, M., Takada, H., 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 2027-2045.
- Van Cauwenberghe, L., 2011. Opname van microplastics door de mossel *Mytilus edulis*: studie van de biologische effecten., Faculteit Bio-ingenieurswetenschappen. Universiteit Gent, Gent, Belgium, p. 42.
- Van Franeker, J.A., Blaize, C., Danielsen, J., Fairclough, K., Gollan, J., Guse, N., Hansen, P.L., Heubeck, M., Jensen, J.K., Le Guillou, G., Olsen, B., Olsen, K.O., Pedersen, J., Stienen, E.W.M., Turner, D.M., 2011. Monitoring plastic ingestion by the northern fulmar *Fulmarus glacialis* in the North Sea. *Environmental Pollution* 159, 2609-2615.
- Von Moos, N., Burkhardt-Holm, P., Köhler, A., 2012. Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure. *Environmental Science and Technology* 46, 11327-11335.
- Wegner, A., Besseling, E., Foekema, E.M., Kamermans, P., Koelmans, A.A., 2012. Effects of nanopolystyrene on the feeding behavior of the blue mussel (*Mytilus edulis* L.). *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2490-2497.
- Wick, P., Malek, A., Manser, P., Meili, D., Maeder-Althaus, X., Diener, L., Diener, P.A., Zisch, A., Krug, H.F., Von Mandach, U., 2010. Barrier capacity of human placenta for nanosized materials. *Environmental Health Perspectives* 118, 432-436.
- Wilber, R.J., 1987. Plastic in the North Atlantic. *Oceanus* 30, 61-68.
- Williams, A.T., Simmons, S.L., 1997. Estuarine litter at the river/beach interface in the Bristol Channel, United Kingdom. *Journal of Coastal Research* 13, 1159-1165.
- Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*.
- Zettler, E.R., Mincer, T.J., Amaral-Zettler, L.A., 2013. Life in the "plastisphere": Microbial communities on plastic marine debris. *Environmental Science and Technology* 47, 7137-7146.