



Einfluss von Alterungsprozessen auf das Sorptionsverhalten von Mikro-schadstoffen an Mikroplastik

Thorben Vockenber¹ (thorben.vockenber@uni-jena.de), Thomas Wichard² (thomas.wichard@uni-jena.de), Michael Stelter^{1,3} (michael.stelter@uni-jena.de), Patrick Bräutigam¹ (patrick.braeutigam@uni-jena.de)¹

¹ Friedrich-Schiller-Universität Jena, Center for Energy and Environmental Chemistry (CEEC Jena), Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Philosophenweg 7A, 07743 Jena

² Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena Center for Microbial Communication (JCMC), Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Lessingstr. 8, 07743 Jena

³ Fraunhofer IKTS, Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, Michael-Faraday-Straße 1, 07629 Hermsdorf

Abstract

Polymere Materialien kommen ubiquitär in der Umwelt vor. Die häufig als Mikroplastik bezeichneten Partikel (< 5 mm) können organische Schadstoffe transportieren. Einer Sorption der Schadstoffe an die Kunststoffoberfläche steht eine zeitgleiche Alterung der Partikel in Folge natürlicher Prozesse gegenüber. Diese Alterungsprozesse sind photochemischer, biologischer und/oder mechanischer Natur und hängen stark von den Umweltparametern ab. In unseren Forschungsaktivitäten werden u.a. Auswirkungen von Oberflächenmodifikationen auf das Sorptionsverhalten untersucht. Der vorliegende Beitrag gibt einen ersten Einblick zum Einfluss von Alterungsprozessen auf das Sorptionsverhalten von N-haltigen (Mikro-) Schadstoffen an Polyethylen-Mikroplastik.

Polymere in der Umwelt – Mikroplastik

Mit der Synthese erster Kunststoffe wie Gummi und Zelluloid aus dem Naturstoff Kautschuk im 19. Jahrhundert begann eine stetig wachsende Produktion (Weltproduktion 2016: 335 Mt)^[1] und Entwicklung (neuer) polymerer Materialien. Diese Tendenz setzt sich bis heute fort und umfasst mittlerweile alle Bereiche des täglichen Lebens. Mit der zunehmenden Produktion rückte auch die Emission von Kunststoffen in die Umwelt in den Fokus der Wissenschaft. Schätzungen der Eintragsmengen von Kunststoffen in Ozeane reichen von 1,7 - 4,6 % des Kunststoffabfalles in küstennahen Staaten^[2] bis hin zu 10 % des weltweiten Kunststoffabfalles^[3]. Die Zusammensetzung der Kunststoffe in der Umwelt korreliert dabei mit den prozentualen Anteilen der Kunststoffproduktion^[4], sodass in Proben der marinen Umwelt hauptsächlich Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) gefunden werden.^[5, 6]

Neben Mega- (> 100 mm), Makro- (> 20 mm) und Mesoplastik (5 - 20 mm)^[5] sind auch kleinere Kunststoffpartikel ubiquitär. Dieses sogenannte Mikroplastik ist als Summe der Kunststoffteilchen einer Größe < 5 mm definiert.^[7] Daneben kann zwischen primärem und sekundärem Mikroplastik unterschieden werden.^[4, 8] Ersteres wird gezielt für Anwendungen hergestellt, z.B. als Additiv in Kosmetika und gelangt so vom Verbraucher bereits als Mikroplastik über den Abwasserpfad in die Umwelt. Letzteres entsteht aus Makroplastik – wird also erst in der Umwelt durch entsprechende photochemische, biologische und/oder mechanische Prozesse generiert.^[9, 10] In

Verbindung mit den oben angesprochenen Alterungsprozessen kann es dabei neben der Modifikation der Polymeroberflächen auch zu einer Abgabe der im Kunststoff enthaltenen Additive kommen.

Sorption von (Mikro-)Schadstoffen an Mikroplastik

Der Abgabe von Additiven und Strukturelementen aus Kunststoffen infolge der Degradation steht eine simultane Anlagerung von Verbindungen aus der Umwelt gegenüber. Die Sorption von Schadstoffen wird durch das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis des Mikroplastiks begünstigt^[8], wobei die hydrophobe Oberfläche des Kunststoffes ein gutes Sorbens zur Aufnahme hydrophober Verbindungen wie persistenter organischer Schadstoffe darstellt.

Die Art und der molekulare Aufbau des Polymers sind ebenfalls von großer Bedeutung bei der Beurteilung von Mikroplastik als Schadstoffvektor. Polyethylen (PE) sorbiert im Vergleich zu Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylenterephthalat (PET) mehr organische Schadstoffe aufgrund der größeren Oberfläche und Affinität zu hydrophoben Verbindungen.^[11, 12] Da *low density* PE (LDPE) über eine vergleichsweise geringe Kristallinität, verbunden mit einer höheren Anzahl an Adsorptionsstellen verfügt, begünstigt es die Aufnahme organischer Schadstoffe im Vergleich zu *high density* PE (HDPE).^[13, 14] Die sorbierte Schadstoffmenge an Kunststoffpartikeln liegt abhängig von den Partikel- und Materialeigenschaften im µg- bis ng/g-Bereich^[15, 16], kann jedoch von Partikel zu Partikel erheblich variieren und wird mitunter stark von der das Mikroplastik umgebenden Lösung (z.B. pH, Temperatur, Druck oder Salinität) beeinflusst.^[17, 18]

Die im Vergleich zu Wasser geringere Dichte vieler Mikroplastikteilchen führt zu einem aufschwimmenden Charakter, wodurch Mikroplastik häufig von Organismen für Nahrung gehalten werden kann.^[19] Diese sind bei Ingestion daher einer vergleichsweise hohen Konzentration an Schadstoff ausgesetzt, welche durch große Schwankungen in der Partikelkonzentration unvorhersehbar sein kann. Der Mensch nimmt ebenfalls Mikroplastik über die Nahrung^[20, 21] oder durch Inhalation auf.^[22] Potentielle Auswirkungen von Mikroplastik oder der darauf sorbierten Schadstoffe sind aktuell jedoch noch unbekannt.^[23] Ein Verständnis des Sorptionsverhaltens von

Mikroplastik in der Umwelt ist somit unerlässlich um (un-)mittelbare Gefährdungspotentiale ableiten zu können.

Laborversuche zur Sorption von Mikroplastik

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Mikroplastik, werden unterschiedliche Polymerarten wässrigen Lösungen ausgesuchter Modell-Schadstoffe in Schüttelversuchen für unterschiedliche Zeiten ausgesetzt. Mittels Differenzmessungen der Schadstoffkonzentration wird die sorbierte Schadstoffmenge am Mikroplastik auch in Abhängigkeit von Alterungsprozessen der Partikel bestimmt (siehe Abbildung 1).

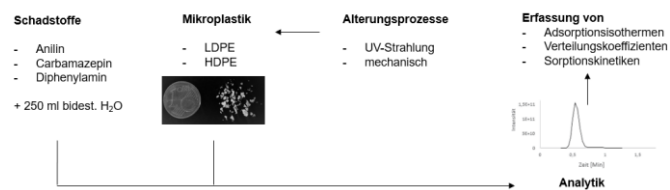


Abb. 1: Schematische Übersicht zum prinzipiellen Vorgehen der Ermittlung des Sorptionsverhaltens von Mikroplastik im Alterungsprozess

Als Polymere werden angesichts der globalen Kunststoffproduktion bzw. Verteilung der Polymerarten in Abfallströmen HDPE und LDPE eingesetzt, die zusätzlich additivfrei sind, um zunächst Matrixeffekte auszuschließen. Zur künstlichen Alterung wurden verschiedene Verfahren eingesetzt. Die photochemische Alterung wurde in einem 1 l Reaktor mit einer Tauchlampe (254 nm) bei stetiger Durchmischung für 6 h bei einer Mikroplastikeinwaage von 2% durchgeführt. Für Quellversuche wurde das Mikroplastik in 2,5 l Braunglasflaschen über 3 Monate mit 15% Mikroplastikeinwaage bei Raumtemperatur geschüttelt (Frequenz = 110 min⁻¹). Als umweltrelevante organische Schadstoffe wurden Anilin, Carbamazepin (CBZ) und Diphenylamin (DPA) ausgewählt und entsprechende Methoden an einer UHPLC-HR-ESI-Q-Exactive-Orbitrap MS etabliert, wobei die deuterierten Varianten der Schadstoffe als interne Standards genutzt und Nachweisgrenzen von < 10⁻¹⁰ M erreicht werden konnten.

Für die Versuche wurden die Reaktionsgefäße (Erlenmeyerkolben) mit 250 ml einer wässrigen Schadstofflösung variabler Konzentration (10⁻⁶ - 10⁻⁸ M) gefüllt und das jeweilige Mikroplastik (Einwaage = 2 g, Partikelgrößen im Bereich 0,5 – 1,0 mm) zugegeben und zur gleichmäßigen Durchmischung der Mikroplastik-Schadstoff-Lösung auf eine Schüttelapparatur (Frequenz = 110 min⁻¹, RT) fixiert. Die Beprobung erfolgte durch Entnahme von 2 ml Probe, wobei diese vor der Quantifizierung von etwaigen Partikeln gereinigt und mit dem internen Standard versetzt wurde. Die kinetische Auswertung erfolgte über das Modell pseudo-erster Ordnung nach Lagergren.

Sorptionsverhalten von Schadstoffen an Mikroplastik und Einfluss von Alterungsprozessen

In Laborversuchen zeigte sich mit zunehmender Hydrophobie der Schadstoffe (log P_{OW} = 0,9 - 3,5) eine Zunahme der je-

weiligen Geschwindigkeitskonstanten sowie eine Abnahme der Gleichgewichtskonzentration (Abbildung 2).

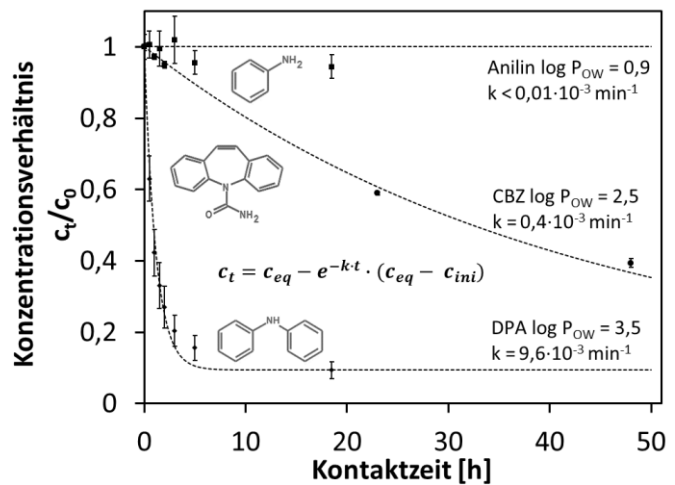


Abb. 2: Sorptionsverhalten diverser Modellschadstoffe an HDPE (V = 250 mL, c₀ = 10⁻⁶ M, t_{max} = 350 h, Einwaage = 2 g, Partikelgröße 0,5 - 1 mm, Anpassung mit Lagergren-Modell [c_t = Konzentration zum Zeitpunkt t, c_{eq} = Gleichgewichtskonzentration, c_{ini} = Ausgangskonzentration, k = Geschwindigkeitskonstante])

Bedingt durch die hydrophobe Oberfläche des Kunststoffes ist eine Sorption hydrophiler Verbindungen wie Anilin schwächer ausgeprägt, wohingegen hydrophobere Verbindungen wie DPA eine stärkere Anreicherung erfahren.^[24] Unsere Ergebnisse bestätigen diese Erkenntnisse und verdeutlichen den Einfluss der Polarität auf die Sorption.

Um die realen Bedingungen, denen die Partikel in der Natur ausgesetzt sind zu simulieren, wurden in Vergleichsversuchen unterschiedlich gealtertes und unbehandeltes Mikroplastik in Kontakt mit einer wässrigen DPA-Lösung gebracht. Photochemisch gealtertes HDPE wies im Sorptionsversuch im Vergleich zur Referenz (ungealtert) eine verringerte Geschwindigkeitskonstante sowie erhöhte Gleichgewichtskonzentration auf (Abbildung 3).

Bei mechanisch gealtertem Mikroplastik zeigte sich ein entgegengesetztes Bild: Gequollenes Mikroplastik, wie man es in der aquatischen Umwelt antreffen würde, bindet Schadstoffe schneller und seine Kapazität Diphenylamin zu binden, ist erhöht.

Die Effekte der photochemischen Alterung können mit einer zunehmenden Hydrophilierung der Kunststoffoberfläche infolge photooxidativer Prozesse verbunden mit einer abnehmenden Wechselwirkung mit hydrophoben Schadstoffen erklärt werden.^[9] Die Effekte der mechanischen Alterung sind mit der Quellung des Polymers und der damit verbundenen Vergrößerung der Oberfläche zu erklären.

Diese Pilotversuche zeigen sehr deutlich, dass die Sorptionseigenschaften von Mikroplastik differenziert betrachtet werden

müssen und bei Abschätzungen nicht nur die Quantität sondern auch die Qualität des Plastiks berücksichtigt werden muss.

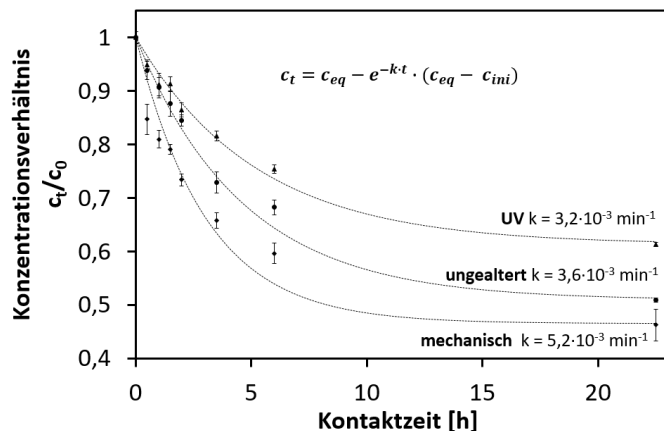


Abb. 3: Sorptionsverhalten von Diphenylamin an (un)gealtertem HDPE ($V = 250 \text{ mL}$, $\text{DPA } c_0 = 10^{-6} \text{ M}$, $t_{\text{max}} = 22,5 \text{ h}$, Einwaage 2 g , Partikelgröße $0,5 - 1 \text{ mm}$, Anpassung mit Lagergren-Modell [$c_t = \text{Konzentration zum Zeitpunkt } t$, $c_{\text{eq}} = \text{Gleichgewichtskonzentration}$, $c_{\text{ini}} = \text{Ausgangskonzentration}$, $k = \text{Geschwindigkeitskonstante}$])

Zusammenfassung und Ausblick

Um das Gefährdungspotential von Mikroplastik in der Umwelt zu ermitteln, ist eine umfassende Sachkenntnis der Emissionsmengen über die räumliche Verteilung und das Vorkommen bis hin zum Verbleib und Einfluss in den Trophiestufen notwendig. Die von Mikroplastikpartikeln ausgehenden Einflüsse und Wirkungen auf die Umgebung und Biosphäre wie z.B. die Abgabe von Additiven, die Aufnahme von Anorganika und/oder Organika sowie eine zeitgleich ablaufende Alterung spielen dabei zu jedem Zeitpunkt ab Emission in die Umwelt eine wichtige Rolle.

Mit den dargestellten Forschungsansätzen soll zum Verständnis der Wechselwirkungen von aquatischen Mikroplastik und (Mikro-)Schadstoffen in der Umwelt beigetragen werden. Hierfür soll ein Umweltmodell zur Schadstoffbelastung auf Mikroplastik mit Bezug zum Alterungsprozess unter Berücksichtigung sorptionsbeeinflussender Umweltparameter (z.B. pH, Salinität, O_2 -Gehalt) entwickelt werden. Die Einflüsse der Polarität der Schadstoffe sowie die Veränderung der Partikeloberfläche durch Alterungsprozesse auf die Sorption an Mikroplastik konnten modellhaft in Laboruntersuchungen dargestellt werden.

In weiterführenden Versuchen werden die Einflüsse der Alterungsprozesse vertieft, verglichen und auf weitere Polymere und Parameter ausgeweitet. Zur Bestimmung der Auswirkungen von Desorptionsvorgängen auf die belebte Umwelt sollen u.a. auch Biotests (u.a. Wachstumsexperimente mit Makro-Algen und ihren begleitenden Mikroorganismen) durchgeführt werden.

Literatur

- [1] PlasticsEurope, *Plastics - The facts 2016 - an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*. PlasticsEurope. **Febr. 2018**.
- [2] Jambeck, J.R., et al., *Plastic waste inputs from land into the ocean*. *Science*. **2015**, 347, 768- 771.
- [3] Thompson, R.C. *Plastic debris in the marine environment: consequences and solutions*. In: *Marine Nature Conservation in Europe 2006*, Stralsund, **2006**.
- [4] Andrady, A.L., *Microplastics in the marine environment*. *Marine Pollution Bulletin*. **2011**, 62, 1596-1605.
- [5] Barnes, D.K.A., et al., *Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*. **2009**, 364, 1985-1998.
- [6] Teuten, E.L., et al., *Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*. **2009**, 364, 2027-2045.
- [7] Barboza, L.G.A., et al., *Microplastics in the marine environment: Current trends and future perspectives*. *Marine Pollution Bulletin*. **2015**, 97, 5-12.
- [8] Cole, M., et al., *Microplastics as contaminants in the marine environment: A review*. *Marine Pollution Bulletin*. **2011**, 62, 2588-2597.
- [9] Gewert, B., et al., *Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment*. *Environmental Science-Processes & Impacts*. **2015**, 17, 1513-1521.
- [10] Endo, S., et al., *Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences*. *Marine Pollution Bulletin* **2005**, 50, 1103- 14.
- [11] Rochman, C.M., et al., *Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: Implications for plastic marine debris*. *Environmental Science & Technology*. **2013**, 47, 1646-1654.
- [12] Müller, J.F., et al., *Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polyethylene/water system*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. **2001**, 371, 816-822.
- [13] Saquing, J.M., et al., *Impact of plastics on fate and transport of organic contaminants in landfills*. *Environmental Science & Technology*. **2010**, 44, 6396-6402.
- [14] Caner, C., *Sorption phenomena in packaged foods: factors affecting sorption processes in package-product systems*. *Packaging Technology and Science*. **2011**, 24, 259-270.
- [15] Hirai, H., et al., *Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches*. *Marine Pollution Bulletin*. **2011**, 62, 1683-1692.

- [16] Gaylor, M.O., et al., *Polybrominated diphenyl ether (PBDE) accumulation by earthworms (Eisenia fetida) exposed to biosolids-, polyurethane foam microparticle-, and penta-BDE- amended soils*. Environmental Science & Technology. **2013**, 47, 13831-13839.
- [17] Avio, C.G., et al., *Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels*. Environmental Pollution. **2015**, 198, 211-222.
- [18] Mato, Y., et al., *Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment*. Environmental Science & Technology. **2001**, 35, 318-324.
- [19] Wright, S.L., et al., *The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review*. Environmental Pollution. **2013**, 178, 483-492.
- [20] Liebezeit, G., et al., *Synthetic particles as contaminants in German beers*. Food Additives and Contaminants Part A. **2014**, 31, 1574-1578.
- [21] Liebezeit, G., et al., *Origin of synthetic particles in honeys*. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences. **2015**, 65, 143-147.
- [22] Dris, R., et al., *Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment?* Marine Pollution Bulletin. **2016**, 104, 290-293.
- [23] Wright, S.L., et al., *Plastic and human health: A micro issue?* Environ Sci Technol. **2017**, 51, 6634-6647.
- [24] Koelmans, A. A., et al., *Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: A model analysis*. Environmental Science & Technology. **2013**, 47, 7812-7820.

Korrespondenzadresse:

Thorben Vockenber
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Center for Energy and Environmental Chemistry (CEEC Jena)
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
Philosophenweg 7a
07743 Jena
E-Mail: thorben.vockenber@uni-jena.de