



Polyvinylchlorid-Mikroplastik ist eine Langzeitquelle für die Freisetzung von Phthalaten in wässrigen Medien

Charlotte Henkel (charlotte.henkel@univie.ac.at), Thorsten Hüffer (thorsten.hueffer@univie.ac.at) Thilo Hofmann (thilo.hofmann@univie.ac.at)

Environmental Geosciences (EDGE), Zentrum für Mikrobiologie und Umweltsystemwissenschaft (CMESS), Universität Wien

Abstract

Polyvinylchlorid (PVC) ist das am dritthäufigsten verwendete Polymer für Kunststoffprodukte in der Europäischen Union und enthält die größten Mengen an Zusatzstoffen (Additiven). Freigesetzte Additive wie in PVC-Kunststoffen als Weichmacher enthaltene Phthalsäureester (Phthalate) können ein Umweltisiko darstellen, insbesondere für aquatische Organismen. Für ein vertieftes Verständnis der Transportprozesse, sowie des Verhaltens und des Verbleibs von Kunststoffen und Phthalaten in der aquatischen Umwelt sind Kenntnisse der Freisetzungskinetik von Phthalaten aus (Mikro-) Kunststoffen essentiell. Ziel dieser Arbeit war die Erfassung einer zeitabhängigen Freisetzungskurve der Modellsubstanz Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) aus PVC-Mikroplastik in wässrigen Medien.

Einleitung

Kunststoffe besitzen hervorragende Materialeigenschaften und haben sehr vielseitige Einsatzbereiche. Durch zunehmende Nachfrage stieg die globale Kunststoffproduktion von 1,7 Mt (davon 0,35 Mt in Europa) im Jahr 1950 auf 368 Mt (davon 57,9 Mt in Europa) im Jahr 2019. Kunststoffe finden in diversen Bereichen des täglichen Lebens Verwendung, beispielsweise in der Verpackungs- und Automobilindustrie, im Bausektor sowie in der Landwirtschaft.^{1,2} Kunststoffe wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol oder Polyvinylchlorid (PVC) bestehen aus thermoplastischen Polymeren. Zur Verbesserung der Produkteigenschaften werden Kunststoffen während des Herstellungsprozesses häufig Zusatzstoffe (Additive) zugesetzt, darunter Farbstoffe, Stabilisatoren, Antioxidantien und Weichmacher.^{3,4} Nach Polyethylen und Polypropylen ist PVC der am dritthäufigsten verwendete Kunststoff.² Unter den verbreitetsten Polymeren beansprucht die PVC-Produktion 73 Volumen-% der global produzierten Additive; 80 % der Weichmacher werden für PVC verwendet.⁴

Durch unsachgemäße Entsorgung oder nutzungsbedingte Verluste während ihrer Lebensdauer gelangen Kunststoffe in die aquatische Umwelt, wo sie wegen ihrer niedrigen Abbauraten akkumulieren. Der Eintrag von Kunststoffabfall in den Ozean wird für das Jahr 2025 auf über 100 Mt abgeschätzt.⁵ Bei der Betrachtung von kleinen Kunststoffpartikeln, kann zwischen Mikroplastik (< 5 mm) und Nanoplastik (< 1 µm) unterschieden werden. Mikroplastik gelangt entweder direkt in die aquatische Umwelt (primäres Mikroplastik) oder entsteht dort durch die Fragmentierung (sekundäres Mikroplastik) von größeren Kunststoffpartikeln (Makroplastik).⁶ In Abhängigkeit von ihrer Dichte kann in die aquatische Umwelt eingetragenes Mikro-

plastik in der Wassersäule verweilen oder absinken und sedimentieren. Dass Mikroplastik im Wasser vorhandene hydrophobe organische Schadstoffe wie beispielsweise polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierte Biphenyle (PCBs) oder polybromierte Diphenylether sorbiert und deshalb als Vektor zu einer verstärkten Schadstoffaufnahme bei aquatischen Organismen führe, ist eine wiederkehrend geäußerte Befürchtung.⁷⁻¹⁰ Da Mikroplastik jedoch im Gegensatz zu anderen Umweltkompartimenten wie Luft, Wasser, Sediment oder Biota einen volumenmäßig geringen Anteil bildet, ist auch die Verteilung organischer Schadstoffe an Mikroplastik vergleichsweise gering. Da zudem die Fugazität dieser organischen Schadstoffe in der Plastikphase deutlich geringer ist als im Wasser, kann der Vektor-Effekt von Mikroplastik für nicht dem Kunststoff zugesetzte organische Schadstoffe als begrenzt eingeschätzt werden.¹¹⁻¹³ Für die im Mikroplastik bereits vorhandenen Additive hingegen kann ein umgekehrter Fugazitätsgradient vorliegen: die Fugazität von Additiven, die mehrere Zehner-Prozente des Gewichts von Kunststoffen ausmachen können, kann in der Plastikphase deutlich höher als im Wasser sein, insbesondere für solche Additive mit langen Gleichgewichtszeiten.¹⁴ Additive gehen keine chemische Bindung mit dem Polymer ein und können innerhalb der Lebensdauer des Kunststoffs in angrenzende Medien wie Wasser, Luft oder Sediment gelangen.^{15,16} Die Freisetzung (engl. *leaching*) von Additiven führt zu einer Veränderung der Materialeigenschaften der Kunststoffe; so führt die Freisetzung von Weichmachern zu einer Versprödung und anschließenden Fragmentierung.¹⁷ Eine wichtige Gruppe von Additiven bilden Phthalsäureester (Phthalate). Sie werden Kunststoffen, vor allem PVC, als Weichmacher zugesetzt und können bis zu 50 % des Kunststoffgewichts ausmachen.³ Einige Phthalate, beispielsweise Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Benzylbutylphthalat (BBP) und Dibutylphthalat (DBP) stellen ein Risiko für die Umwelt dar. Sie sind von der Europäischen Union als reproduktionstoxisch eingestuft und stehen wegen ihrer toxischen, u.a. endokrinen Wirkung auf der Liste für prioritäre Umweltschadstoffe der amerikanischen Bundesumweltbehörde (US Environmental Protection Agency, US EPA).¹⁸⁻²⁰

Für ein vertieftes Verständnis der Transportprozesse, des Verhaltens und Verbleibs von Kunststoffen und der insbesondere in PVC-Kunststoffen enthaltenen Phthalate in der aquatischen Umwelt, sind Kenntnisse der Freisetzungskinetik von Phthalaten aus Kunststoffen erforderlich. Daten zur Freisetzung von Phthalaten in die wässrige Umgebung sind jedoch nur begrenzt

verfügbar, unter anderem, weil wenige Methoden zur Durchführung von Freisetzungsexperimenten für Phthalate aus Mikroplastik etabliert sind. Da Phthalate nur in geringem Maße wasserlöslich und stark hydrophob sind ($\log K_{ow} > 7.5$ für Phthalate mit einem Molekulargewicht von $> 390 \text{ g mol}^{-1}$)²¹ ist zur Untersuchung der Freisetzung von Phthalaten in wässrigen Medien die Einführung einer dritten Phase erforderlich, die als unlimitierte Senke (engl. *infinite sink*) für die freigesetzte Substanz (die Phthalate) dient. Materialien zur Verwendung als *infinite sink* müssen eine große Oberfläche und hohe Affinität für die zu sorbierende Substanz besitzen, um große Mengen dieser Substanz binden und deren wässrige Konzentration weit unter deren Löslichkeitsgrenze halten zu können. Ziel dieser Arbeit war es, die Freisetzung des Model-Phthalates DEHP in wässrigen Medien zu untersuchen und eine zeitabhängige Freisetzungskurve aufzunehmen. Für die Durchführung von Freisetzungsvorversuchen und die Aufnahme einer zeitabhängigen Freisetzungskurve von DEHP aus PVC-Mikroplastik wurde eine von uns entwickelte und validierte *infinite sink* verwendet, die Aktivkohlepulver als Sorptionsmittel enthielt.²²

Material und Methoden

Zur Untersuchung der Freisetzung von Phthalaten in wässrigen Medien wurden Batchversuche mit kugelförmigen PVC-Mikroplastikpellets mit einem Durchmesser von 0.4 cm und einem DEHP-Gehalt von ~35 % durchgeführt (Abbildung 1).

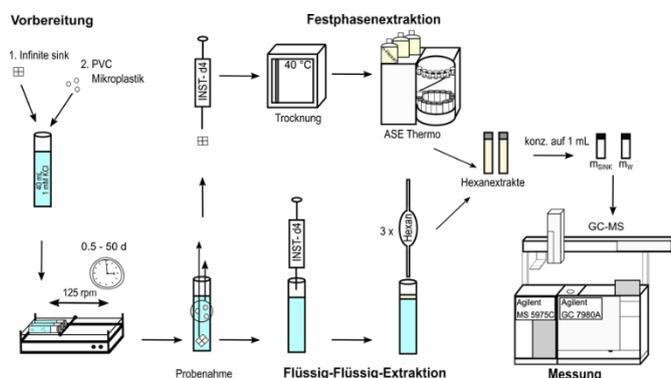


Abb 1: Experimenteller Aufbau der Freisetzungsvorversuche [angepasst nach Henkel et al. (2019)²²].

Für die Freisetzungsvorversuche wurde die *infinite sink* in 40 ml einer 1 mM KCl-Lösung suspendiert und für 24 Stunden mit der Hintergrundlösung equilibriert. Anschließend wurden 85.5 mg \pm 0.5 mg an PVC-Mikroplastik dazu gegeben. Das Probengefäß wurde bis zur Probenahme auf einem Horizontalschüttler bei 125 Upm geschüttelt. Die Probenahme erfolgte nach Zeitintervallen von 0,5 bis 50 Tagen und die Wasserphase sowie die *infinite sink* wurden mittels Flüssig-Flüssig- oder beschleunigter Lösemittel-Extraktion (ASE) unter Verwendung von n-Hexan als Lösungsmittel extrahiert. Die erhaltenen Hexanextrakte aus der Flüssig- und Festphasenextraktion wurden auf 1 mL aufkonzentriert und der Phthalatgehalt mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) bestimmt. Die Quantifizierung erfolgt dabei mit einem internen

deutierten Standard (DEHP-d4). Die Ergebnisse wurden anschließend in Matlab ausgewertet.²²

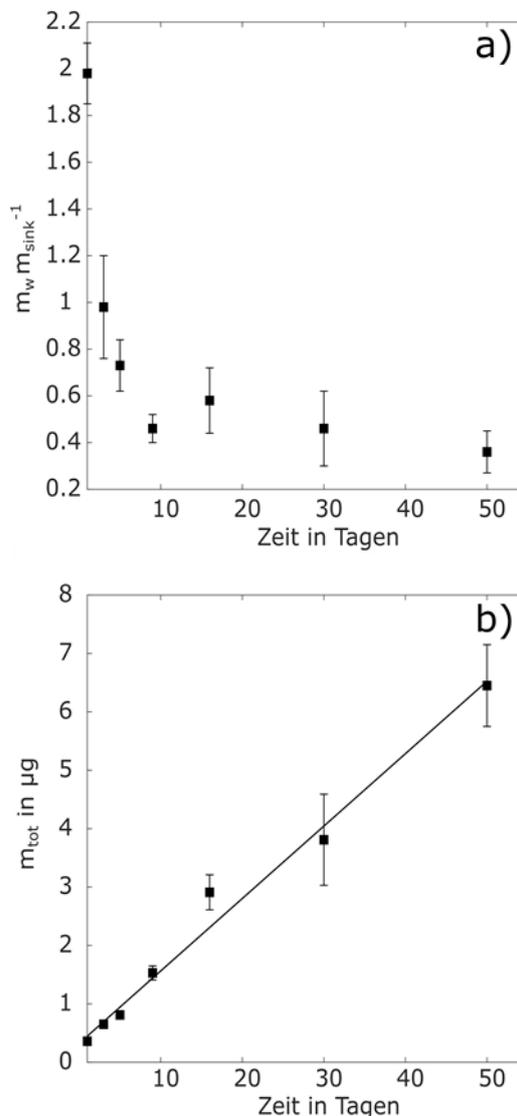


Abb. 2: Ergebnisse des Freisetzungsexperiments (die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung, $n=3$). Die obere Graphik veranschaulicht das Verhältnis der Masse DEHP im Wasser zu der in der *infinite sink* $m_w m_{SINK}^{-1}$, aufgetragen gegen die Probenahmezeit in Tagen (a). Die untere Graphik zeigt die gesamte Masse an DEHP m_{tot} , die aus dem PVC-Mikroplastik freigesetzt wurde, aufgetragen gegen die Probenahmezeit in Tagen (b) [angepasst nach Henkel et al. (2019)²²].

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung der beschriebenen Methode lieferte zum einen die Masse von DEHP in der wässrigen Phase (m_w) und zum anderen die Masse von DEHP in der *infinite sink* (m_{SINK}). Das Verhältnis $m_w m_{SINK}^{-1}$ sinkt mit der Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichts (Abbildung 2). Die zunehmende Masse an DEHP in der *infinite sink* und das abnehmende Verhältnis $m_w m_{SINK}^{-1}$ belegen eine effektive Entfernung von DEHP aus der wässrigen Phase durch die *infinite sink*. Somit konnte die wässrige Konzentration von DEHP erfolgreich unterhalb der Löslichkeitsgrenze gehalten werden.

Die Masse m_{tot} ($m_W + m_{SINK}$) entspricht der Menge an DEHP, die aus dem PVC-Mikroplastik freigesetzt wurde. Die graphische Darstellung von m_{tot} aufgetragen gegen die entsprechende Probenahmezeit liefert eine zeitabhängige Freisetzungskurve, deren Erfassung ein Ziel dieser Arbeit war²². Die Freisetzungskurve von DEHP kann durch eine Gerade beschrieben werden, deren Steigung die Freisetzungsrates liefert. Die Freisetzungsrates beträgt 0,124 µg DEHP pro Tag. Nach 50 Tagen wurden 6,45 µg DEHP aus dem PVC-Mikroplastik freigesetzt. Diese Masse entsprach < 1 ‰ der Ausgangsmasse von DEHP im untersuchten PVC-Mikroplastik. Eine gleichbleibende Freisetzungsrates angenommen, setzt das untersuchte PVC-Mikroplastik noch für lange Zeit DEHP frei.

Fazit und Ausblick

Mithilfe der *infinite sink* Methode konnte die Freisetzungskinetik von Phthalaten aus PVC-Mikroplastik in wässrigen Lösungen untersucht werden. Dies ist die Grundlage zur Aufklärung von Freisetzungprozessen, sowie der Auswirkung von Umwelteinflüssen wie durch UV-strahlungsbedingte Alterung, mechanische Beanspruchung oder die Ausbildung von Biofilmen auf die Freisetzung von Phthalaten. Die nach 50 Tagen freigesetzte Masse an DEHP betrug < 1 ‰ der initialen DEHP-Masse des untersuchten PVC-Mikroplastiks. Diese langsame Freisetzung von DEHP aus dem untersuchten PVC-Mikroplastik verdeutlicht, dass heute in die aquatische Umwelt gelangende Kunststoffe über lange Zeiträume eine Quelle für die Freisetzung von Additiven, beispielsweise Phthalaten, darstellen.

Danksagung

Dieses Projekt wurde von der Universität Wien durch die Forschungsplattform „Plastics in the Environment and Society – PLENTY“ gefördert.

Literatur

- (1) PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2013 <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2013/> (Zugriff: 7.1.2022).
- (2) PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2020 <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/> (Zugriff: 7.1.2022).
- (3) Rochman, C. M. The complex mixture, fate and toxicity of chemicals associated with plastic debris in the marine environment. In: Bergmann, M.; Gutow, L.; Klages, M.; [Eds.] Marine Anthropogenic Litter. Springer International Publishing, 2015; Vol. 53, 117-140. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3>.
- (4) Murphy, J. Additives for Plastics; Elsevier Advanced Technology, 2001; Vol. 55.
- (5) Jambeck, J.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T. R.; Perryman, M.; Andrady, A.; Narayan, R.; Law, K. L. Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 2015, 347(6223), 768-771. doi: 10.1126/science.1260352.
- (6) Kershaw, P. J. [ed.] Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment. GESAMP Reports Stud. 2015, 90, pp. 96.
- (7) Teuten, E. L.; Rowland, S. J.; Galloway, T. S.; Thompson, R. C. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41 (22), 7759–7764. <https://doi.org/10.1021/es071737s>.
- (8) Zarfl, C.; Matthies, M. Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the arctic? *Mar. Pollut. Bull.* 2010, 60 (10), 1810–1814. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.05.026>.
- (9) 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. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 2009, 364 (1526), 2027–2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>.
- (10) Chua, E. M.; Shimeta, J.; Nugegoda, D.; Morrison, P. D.; Clarke, B. O. Assimilation of polybrominated diphenyl ethers from microplastics by the marine amphipod, *Allorchestes Compressa*. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48 (14), 8127–8134. <https://doi.org/10.1021/es405717z>.
- (11) Ziccardi, L. M.; Edgington, A.; Hentz, K.; Kulacki, K. J.; Kane Driscoll, S. Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment: A state-of-the-science review. *Environ. Toxicol. Chem.* 2016, 35 (7), 1667–1676. <https://doi.org/10.1002/etc.3461>.
- (12) Koelmans, A. A.; Bakir, A.; Burton, G. A.; Janssen, C. R. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: Critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50 (7), 3315–3326. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>.
- (13) Gouin, T.; Roche, N.; Lohmann, R.; Hodges, G. A. Thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45 (4), 1466–1472. <https://doi.org/10.1021/es1032025>.
- (14) Kwon, J. H.; Chang, S.; Hong, S. H.; Shim, W. J. Microplastics as a vector of hydrophobic contaminants: Importance of hydrophobic additives. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2017, 13 (3), 494–499. <https://doi.org/10.1002/ieam.1906>.
- (15) Net, S.; Sempéré, R.; Delmont, A.; Paluselli, A.; Ouddane, B. Occurrence, Fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49 (7), 4019–4035. <https://doi.org/10.1021/es505233b>.
- (16) Hermabessiere, L.; Dehaut, A.; Paul-Pont, I.; Lacroix, C.; Jezequel, R.; Soudant, P.; Duflos, G. Occurrence and

- effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere* 2017, 182, 781–793.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>.
- (17) Stark, T. D.; Choi, H.; Diebel P. W. Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. *Geosynth. Int.* 2005, No. 1.
- (18) Umweltbundesamt. Phthalate – Die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. 2007, 1–21.
- (19) U.S. Environmental Protection Agency. Phthalates Action Plan. 2012, 1–16.
- (20) U.S. Environmental Protection Agency. EPA's priority pollutants: Where they come from and where they're going. In *AIChE Symp. Ser., Water* 1980, 77 (209), 249.
- (21) Cousins, I.; Mackay, D. Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the 'three solubility' approach. *Chemosphere* 2000, 41 (9), 1389–1399.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00005-9).
- (22) Henkel, C.; Hüffer, T.; Hofmann, T. The leaching of phthalates from PVC can be determined with an infinite sink approach. *MethodsX* 2019, 6, 2729–2734.
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.10.026>

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Thilo Hofmann
Environmental Geosciences (EDGE)
Zentrum für Mikrobiologie und Umweltsystemwissenschaft (CMESS)
Universität Wien
Althanstr. 14
1090 Wien, Österreich
Tel.: +43-1-4277-53320
E-Mail: thilo.hofmann@univie.ac.at