

von links nach rechts: Dr. Tristan Zimmermann, Dr. Daniel Pröfrock, Dr. Lars Hildebrandt, Fadi El Gareb

Mikroplastik als Trojanisches Pferd für Spurenmetalle

Lars Hildebrandt^a (lars.hildebrandt@hereon.de), Fenna Leonie Nack^{b,c} (f.nack@gmx.net), Tristan Zimmermann^a (tristan.zimmermann@hereon.de), Fadi El Gareb^{a,d} (fadi.gareb@hereon.de), Daniel Pröfrock^a (daniel.proefrock@hereon.de)

^a Institut für Umweltchemie des Küstenraumes, Anorganische Umweltchemie, Helmholtz-Zentrum Hereon, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht

^b Fakultät für Biotechnologie, Hochschule Mannheim, Paul-Wittsack-Straße 10, 68163 Mannheim

^c Fakultät Life Sciences, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Ulmenliet 20, 21033 Hamburg

^d Institut für Geologie, Universität Hamburg, Bundesstraße 55, 20146 Hamburg

Zusammenfassung

Lange Zeit galten Kunststoffpartikel als inert gegenüber Metallionen. Es wurde jedoch eine signifikante Metallsorption an Mikroplastik bei neutralem pH-Wert und anschließende Freisetzung in eine die gastrointestinale Chemie simulierende Lösung nachgewiesen. Kompetitive Ionenaustausch-Inkubationsexperimente umfassten 55 Metalle und Halbmetalle. Die untersuchten Metall- und Halbmetallkationen zeigten signifikante Unterschiede im Sorptionsausmaß. Hierbei wurde eine schnelle Kinetik beobachtet, wobei 45 % bis 75 % von As, Be, Bi, Cr, Fe, In, Pb, Th, Sn und den Seltenen Erden nach 1 h sorbiert waren. Mikroplastik ist mithin nicht nur eine potenzielle Gefahr für aquatisches und menschliches Leben, sondern fungiert auch als Trojanisches Pferd für gelöste Metallkationen.

Einleitung

Während Mikroplastik (MP) aufgrund des Gradienten zwischen Geweben und Partikeln sogar persistente organische Schadstoffe aus Organismen entfernen kann [1], wurde gezeigt, dass metallische Additive sowie sorbierte Metallspezies bioverfügbar [2] sein können mit unterschiedlichen Folgen für die betroffenen Organismen (z. B. Hochregulierung von Schlüsselenzymen zur Entgiftung) [3].

Aktuelle Entwicklungen im Bereich der Laserablation mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) ermöglichen die Bestimmung von Metallkonzentrationsprofilen in marinem MP und von entsprechenden räumlich-zeitlichen Korrelationen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass sowohl die Migration von Metalladditiven mit entsprechenden Diffusionskoeffizienten als auch die Sorption von Metallen aus der Wasserphase einen signifikanten Einfluss auf die durch MP vermittelte Metallbelastung haben können [4]. Allerdings sind die Sorptions- und Desorptionsprozesse bis heute noch recht wenig untersucht und verstanden worden [5].

Sie sind im Allgemeinen abhängig von dem MP-Sorptionsmittel (Alter, Biofilm, polymeres Rückgrat, Oberfläche und Polarität, Mikro-, Meso- und Makroporenstruktur, Ladungsnulldpunkt, Glasübergangstemperatur, Kristallinität, Permeabilität), dem Metallsorptiv (Spezies, Ladung, Diffusionskoeffizient, hydrodynamischer Durchmesser) und den Eigenschaften des wässrigen Mediums (pH, Ionenstärke, Kopräzipitation, organische Stoffe, Temperatur) [6-8].

Die vorliegende Studie ist die erste, in der als „Proof-of-Concept“ das Sorptions- und Desorptionsverhalten von > 50 Elementen gegenüber kleinen, nicht verwitterten Polyethylen- und Polyethylenterephthalat-Partikeln (63 – 250 µm; PE und PET) untersucht wurde.

Methoden

Abb. 1 gibt einen Überblick über die analytische Vorgehensweise. Umfangreiche Angaben zum Aufschluss sowie zur ICP-MS/MS Messung (physikalisch-technische Informationen sowie Methodenentwicklung und -validierung) können Hildebrandt *et al.* (2020) entnommen werden [5].

Ergebnisse und Diskussion

Die Sorptionsmittel wurden konservativ gewählt, da die Verwitterung von Kunststoffoberflächen, z. B. durch Photooxidation [9], die Sorption von Metallionen erheblich begünstigen kann [10, 11]. Im Gegensatz zu den wenigen existierenden Studien zur Sorptionskinetik wurden aufgrund des höheren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses und der hohen Relevanz für die Ingestion kleine MP-Partikel (63 - 250 µm) anstelle sogenannter Pellets (> 1 mm) verwendet. Die Verwendung von Partikeln mit irregulärer Morphologie ist aufgrund der höheren Umwelthäufigkeit im Vergleich zu Pellets und Mikrokugeln vorzuziehen.

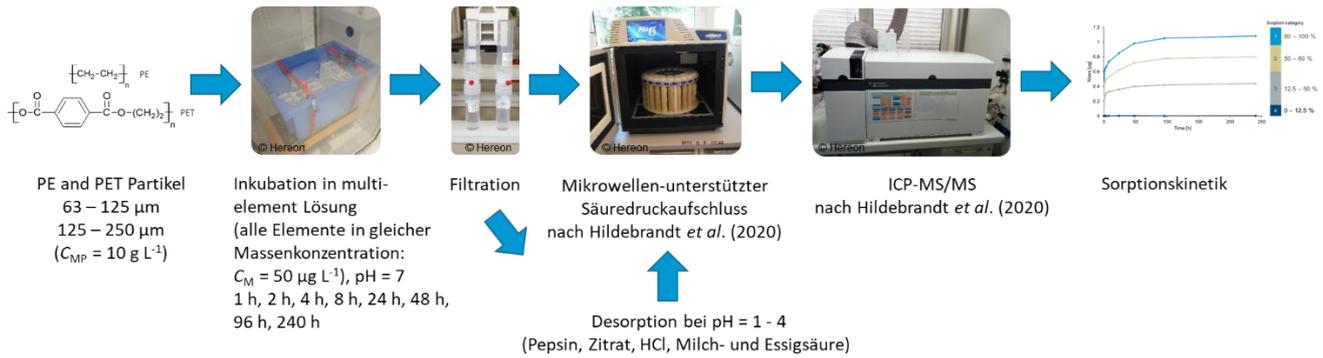


Abb. 1: Flussdiagramm des analytischen Prozesses zur Untersuchung der Metallsorption an und -desorption von MP-Partikeln.

Bemerkenswerte Unterschiede im Ausmaß der Sorption zeigten sich im Rahmen der Inkubation in einer Multi-Element-Lösung (gleiche Massenkonzentration aller Elemente; kompetitiver Ionenaustausch). Abb. 2 zeigt eine Kategorisierung aller 55 untersuchten Elemente nach dem Grad der Sorption im Gleichgewicht. Während die Elemente der Gruppe der Seltenen Erden, Cr, Fe, In, Sn und Ti eine nahezu quantitative Sorption an PE-Partikel zeigten, sorbierten unter anderem Ba, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Tl und Zn nur in geringem Maße (< 10%). Das kinetische Profil von Hg ist beispielhaft in Abb. 3 D gezeigt. Insgesamt ist keine eindeutige Abhängigkeit der Sorption von Ionenradius und Ladung erkennbar. Die orange eingefärbten Elemente bzw. deren Kationen migrierten aus der polymeren Matrix in die Lösung (die Elementgehalte der PE und PET Partikel wurden natürlich *a priori* bestimmt). Interessanterweise migrieren nicht alle Elemente, von denen das MP höhere Massenanteile enthält (z. B. Sb in PET), aus den Polymermatrices heraus, was auf die Bedeutung der Additivspezies hinweist.

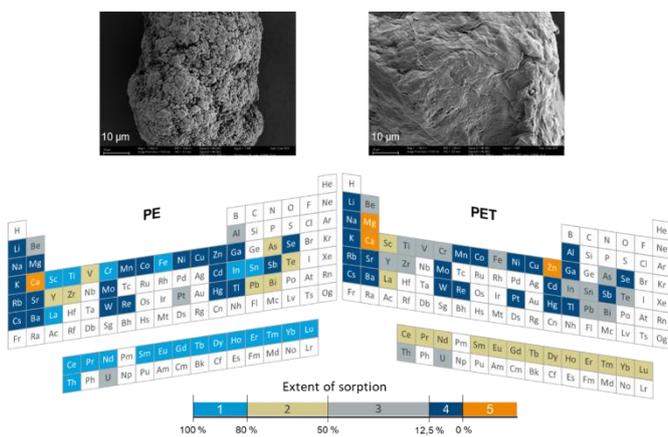


Abb. 2: Periodensystem: Kategorisierung von Metallen und Halbmetallen nach Ausmaß der Sorption an PE- und PET-Partikel (63 - 125 µm); REM Bilder: Oberflächenstruktur der jeweiligen MP-Partikel).

Die MP-Größenfraktion 63 - 125 µm zeigte erwartungsgemäß bei beiden Kunststofftypen eine deutlich höhere Sorptionskapazität als die Fraktion 125 -250 µm. Abb. 3 zeigt den Effekt für PE. Die PE-Partikel weisen eine signifikant höhere Sorptionskapazität auf als die PET-Partikel (Abb. 2).

Bezüglich PET fiel kein Element in die Kategorie von 80 % - 100 % Sorption und nur die Seltenen Erden zeigten eine Sorption zwischen 50 % und 80 %, während > 50 % der eingesetzten Masse von 28 Elementen durch das ultrahochmolekulare PE sorbiert wurden.

Rochmann *et al.* (2014) berichteten, dass PE mit hoher Dichte (HDPE) niedrigere Konzentrationen von neun der untersuchten Metallen anreichte als PE mit niedriger Dichte (LDPE), PET, PP und PVC, die alle ähnliche Elementmassenanteile in der Ausbringungsperiode im marinen Habitat sorbierten [25]. Im Gegensatz dazu haben Godoy *et al.* (2019) die untersuchten Kunststoffe nach Ausmaß der Metallsorption aus der Wasserphase in folgende Reihenfolge gebracht: PE > PVC > PS > PP > PET [23].

Interessanterweise konnten weder der Ladungsnulldpunkt (PE > PS > PP > PET > PVC) noch die Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche (PS > PP > PE > PVC > PET) diese Befunde ausreichend erklären. Aus unserer Sicht zeigt die aktuelle Literatur deutlich, dass es eine unzulässige Verallgemeinerung ist, Unterschiede in der Sorptionskapazität pauschal unterschiedlichen Polymertypen zuzuordnen. Aufgrund der Variabilität der Einflussfaktoren sollte jede mechanistische Studie nur spezifische und gut charakterisierte Kunststoffmaterialien vergleichen, da diese bereits hochkomplexe Mehrkomponentenmischungen mit einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften sind. In unseren Experimenten könnte die Glasübergangstemperatur (T_g , PET \approx 70 - 80 °C; T_g , HDPE \approx - 110 °C) ein Ansatz sein, um die Unterschiede zwischen PE und PET zu erklären, da die Sorption amorphe Bereiche begünstigt gegenüber in höherem Maße kristallinen. Müller *et al.* (2018) zeigten beispielsweise, dass T_g maßgeblich die Aufnahme von Aromaten und Ethern aus Wasser durch MP beeinflusst [26]. In der vorliegenden Studie könnten jedoch auch Unterschiede in der Porenanzahl und -füllung (Abb. 2, SEM-Bilder) die Unterschiede erklären.

Ähnlich dem Verhalten von organischen Schadstoffen und Schwermetallen gegenüber Aktivkohlen [12-14] fand die Sorption in zwei Phasen statt (bezogen auf die stärker sorbierten Elemente). In der ersten Phase fand die schnelle nicht aktivierte (< 1 h) Sorption von bis zu 40 % - 70 % der eingesetzten

Masse (je nach Element) statt. Die zweite Phase war durch einen langsamen Anstieg der sorbierten Masse an Spurenmetall- und Halbmetallkationen gekennzeichnet. Abb. 3 A zeigt beispielhaft die Sorption von Sc als stellvertretendes Element mit hoher Sorption. Die Anwendung verschiedener kinetischer Modelle (pseudo-erste sowie -zweite Ordnung, Elovich Gleichung und intrapartikuläre Diffusion) legen die Chemisorption durch Ionenaustausch nahe ($R^2 = 1,0$ gemäß pseudo-zweiter Ordnung und $R^2 = 0,95$ gemäß Elovich Gleichung) [14 - 20].

Die Ergebnisse stimmen gut mit Studien über die Sorption von Metallionen und polaren Molekülen an verschiedene organische Sorptionsmittel wie Aktivkohle [7, 21], synthetische Polymere [22] und Kunststoffpellets [6, 23, 24] überein. Sie weisen auch darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wahrscheinlich die chemische Wechselwirkung zwischen Metallionen und funktionellen Gruppen mit einer negativen Ladung oder Teilladung ist. Es folgt die Porendiffusion, was die Bilinearität des Intrapartikel-Diffusionsmodells anzeigt.

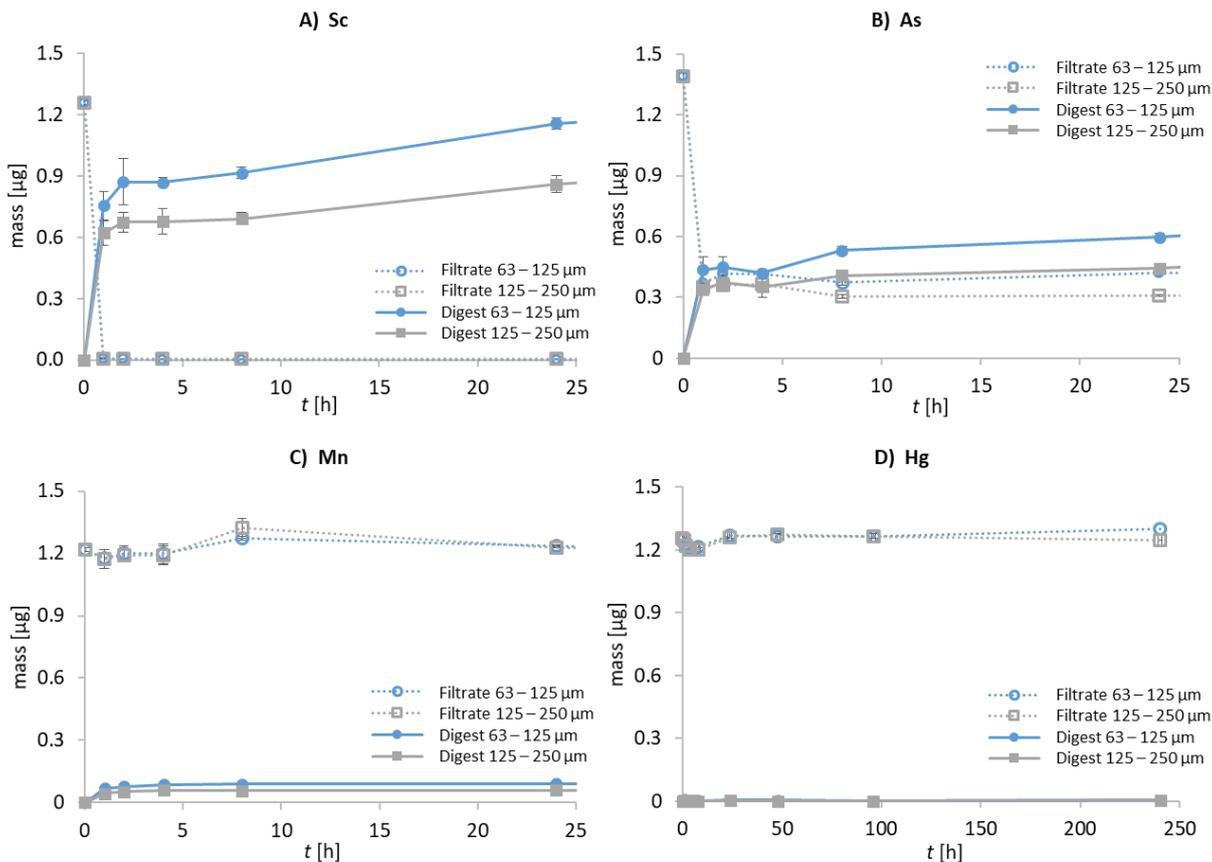


Abb. 3: PE: Beispielhafte kinetische Profile vier repräsentativer Elemente (Sc, As, Mn und Hg) mit unterschiedlichem Sorptionsverhalten. Durchgezogene Linien stellen die Gesamtelementmasse in den Säureaufschlüssen dar und gestrichelte Linien die in den Filtraten gemessenen. Filtrate und Säureaufschlüsse wurden für alle Replikate untersucht. Zur Vergleichbarkeit werden die Metallgehalte als absolute Massen angegeben ($m = 1,3 \mu\text{g}$). Bei Sc, As und Mn sind auf der x-Achse nur die ersten 25 h dargestellt, um die erste Phase der „sofortigen Sorption“ besser darzustellen, der dann eine längere Phase langsamer Sorption folgt. Fehlerbalken: eine Standardabweichung ($n = 3$). Wenn nicht erkennbar, Fehlerbalken kleiner als Datensymbol.

Im nächsten Schritt sollte gezeigt werden, dass MP *in vitro* als Vektor für Metalle fungieren kann. Hierzu wurden Desorptionsexperimente mit pre-equilbrierten Partikeln durchgeführt (nach deren Abtrennung und Reinigung von der Inkubationslösung). Eine starke Freisetzung der Metallkationen trat in einer „Physiologically based extraction test“ (PBET)-Lösung auf, die die menschliche Magen-Darm-Chemie als stark vereinfachtes Modell nachahmte (Pepsin, Zitrat, Essig-, Salz- und Milchsäure; nach Ruby *et al.* (1996) [27]).

Reziprok zur Sorption war die relative Desorption von PET stärker als von PE (Abb. 4). Außerdem war die relative Desorption von der Größenfraktion 125 - 250 μm höher als von der Fraktion 63 - 125 μm . Die Elemente unterschieden sich signifikant im Desorptionsanteil (Abb. 4). As, Be, Pb, die Seltenen Erden, Sn, Te, U, V und Zr zeigten eine starke Freisetzung bei einem pH-Wert von 4. Das Absenken des pH-Werts auf 1,5 erhöhte die Desorption der meisten Elemente erheblich. Die gleichermaßen starke oder sogar stärkere Desorption in reiner HCl-Lösung im Vergleich zur pH-identischen PBET-Lösung weist darauf hin, dass das Vor-

handensein des Verdauungsenzyms Pepsin und weiterer Liganden (siehe Methoden) in der Lösung mechanistisch zweit-rangig ist (einfache Desorption von [partial] negativ geladenen Bindungsstellen). Die vermeintlich (Messung im Filtrat) deutlich geringere Desorption einiger Elemente (u. a. Sc, Sn, Th, Ti) im Beisein der genannten PBET-Bestandteile indiziert sogar eine begünstigte Präzipitation vor dem Abfiltrieren der Partikel.

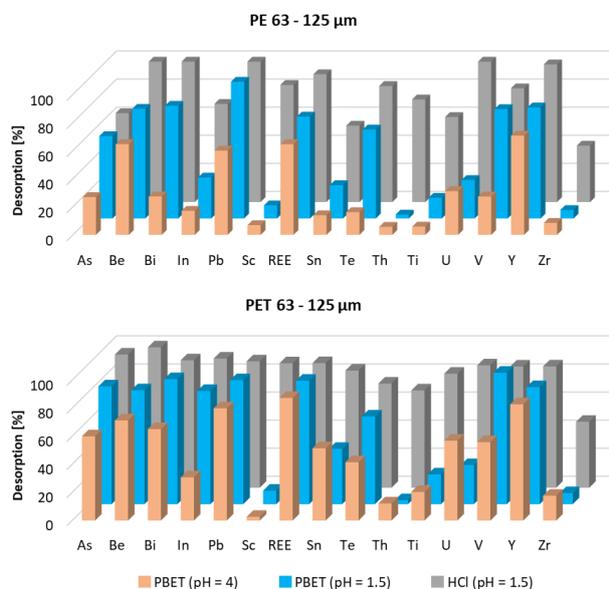


Abb. 4: Desorbierte Anteile der ausgewählten Elemente (bei vorausgegangenem Sorptionsanteilen > 40 %) unter Verwendung einer PBET-Lösung. Cr, Fe und Rb wurden aufgrund erhöhter Hintergrundkonzentrationen in der Lösung ausgeschlossen.

Fazit

Letztendlich hängt die ökotoxikologisch relevante Quantität der durch partikuläre Kunststoffe vermittelten Metallübertragung auch von der Häufigkeit dieser in den betrachteten Umweltmedien ab. Die Ellen-MacArthur-Stiftung schätzt, dass in einem „Business-as-usual-Szenario“ die Masse des Plastikmülls bis 2050 die Masse aller Fische im Meer übersteigen könnte [28]. Die MP-Konzentrationen in Oberflächengewässern werden bis 2066 an einigen Orten voraussichtlich 1000 mg m⁻³ überschreiten [29]. Daher sollte die Rolle von MP als wichtiges Sorptionsmittel im Vergleich zu anderen natürlichen Sorptionsmitteln wie partikulären organischen Stoffen, die aktuell hauptsächlich die Sorption und den Transport von Metallen in aquatischen Umgebungen steuern [30], nicht mehr unterschätzt werden.

Für zukünftige Studien zur Rolle von MP als Vektor für Metalle ist es wichtig, von der gängigen Praxis abzuweichen, Pellets im Millimeterbereich zu untersuchen. Fortgeschrittene Techniken zur effizienten Extraktion der kleinen in höherem Maße durch Organismen aufgenommenen MP-Fraktion (< 100 µm) ohne Veränderung der ursprünglichen Oberflächenstruktur und des Metallgehalts sind dafür erforderlich. Im zweiten Schritt können

diese Partikel als realistisches Vehikel für Expositions- und Freisetzungsstudien dienen. Zukünftige Untersuchungen sollten auch verschiedene Umweltfaktoren berücksichtigen, z.B. das Vorhandensein partikulären organischen Materials und verschiedener natürlicher Liganden. Ferner ist eine konservative bzw. realistische Auswahl von MP- und Elementkonzentrationen zu treffen.

Verbundprojekte wie z.B. P-LEACH („Impacts on ecosystem functions and human health by environmental plastics and associated chemicals“) können mit ihrem multidisziplinären Ansatz dabei helfen, die (chemischen) Gefahren für Mensch und Umwelt, die von MP und Kunststoffen ausgehen, besser zu verstehen. Dieses Projekt wurde kürzlich von Wissenschaftlern des Helmholtz-Zentrum Hereon, des Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) sowie des Alfred-Wegener-Institut (AWI) und dem Geomar gemeinsam initiiert.

Referenzen

- [1] A.A. Koelmans, Modeling the Role of Microplastics in Bioaccumulation of Organic Chemicals to Marine Aquatic Organisms. A Critical Review, in: M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages (Eds.) Marine Anthropogenic Litter, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 309-324, [10.1007/978-3-319-16510-3_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_11).
- [2] A. Turner, L. Holmes, R.C. Thompson, A.S. Fisher, Metals and marine microplastics: Adsorption from the environment versus addition during manufacture, exemplified with lead, *Water Research*, 173 (2020) 115577, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115577>.
- [3] D. Boyle, A.I. Catarino, N. Clark, T. Henry, Polyvinyl chloride (PVC) plastic fragments release Pb additives that are bioavailable in zebrafish, *Environmental Pollution*, 263 (2020) 114422, [10.1016/j.envpol.2020.114422](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114422).
- [4] H. El Hadri, J. Gigault, S. Mounicou, B. Grassl, S. Reynaud, Trace element distribution in marine microplastics using laser ablation-ICP-MS, *Marine Pollution Bulletin*, 160 (2020) 111716, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111716>.
- [5] L. Hildebrandt, M. von der Au, T. Zimmermann, A. Reese, J. Ludwig, D. Proffrock, A metrologically traceable protocol for the quantification of trace metals in different types of microplastic, *PLOS ONE*, 15 (2020) e0236120, [10.1371/journal.pone.0236120](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236120).
- [6] M. Ahechti, M. Benomar, M. El Alami, C. Mendiguchia, Metal adsorption by microplastics in aquatic environments under controlled conditions: exposure time, pH and salinity, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2020) 1-8, [10.1080/03067319.2020.1733546](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1733546).
- [7] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: Study of sorption behaviour through characterization and kinetics, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (2008) 1269-1280, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.04.006>.
- [8] O.H. Fred-Ahmadu, G. Bhagwat, I. Oluyoye, N.U. Benson, O.O. Ayejuyo, T. Palanisami, Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives, *Science of the Total Environment*, 706 (2020) 135978, [10.1016/j.scitotenv.2019.135978](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978).
- [9] K.N. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti, Surface properties of beached plastic pellets, *Marine Environmental Research*, 81 (2012) 70-77, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.08.010>.