



Hochschule
Zittau/Görlitz
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



Mikroplastik im Boden – Detektion, Elimination, Immobilisierung und Effekte

Förderung:



Europäische Union

Europa fördert Sachsen.



Europäischer Sozialfonds



SAB
Sächsische AufbauBank

16. Deponieworkshop Internationaler Fachworkshop
„Abfallbehandlung im sächsisch-tschechischen Grenzgebiet“

13. November 2020

STUDIERN OHNE GRENZEN

Madlen Reuter, Tomas Kleint, Anne Richter, Christiane Dittrich
Institut für Verfahrensentwicklung, Torf- und Naturstoff-Forschung - iTN

Inhalt

Projektübersicht

Ausgangssituation

- ❖ Mikroplastik in der Umwelt - Verteilung, Verhalten und Effekte
 - Verteilung von Mikroplastik in der Umwelt (Monitoring)
 - Effekte von Mikroplastik auf Nutzpflanzen
- ❖ Analysemethoden
- ❖ Berücksichtigung von Degradationsprozessen
- ❖ Möglichkeiten der Elimination

Quellen

FORSCHUNGSGEGENSTAND

Entwicklung von Verfahren zur Detektion, Elimination und Immobilisierung von MP in Böden, Kompost und Pflanzen

ART DES PROJEKTES

Nachwuchsforscherprojekt, speziell ausgerichtet, um Studierende und Absolvent*innen an das wissenschaftliche Arbeiten heran zu führen

FÖRDERZEITRAUM

Januar 2020 - Dezember 2022

KOOPERATION

Hochschule Zittau/ Görlitz mit der TU Freiberg
(kooperative Promotion TU Liberec)

UNTERSTÜTZERNETZWERK

- Veolia Umweltservice Ost GmbH & Co. KG
- Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V.
- Landestalsperren Verwaltung Bautzen

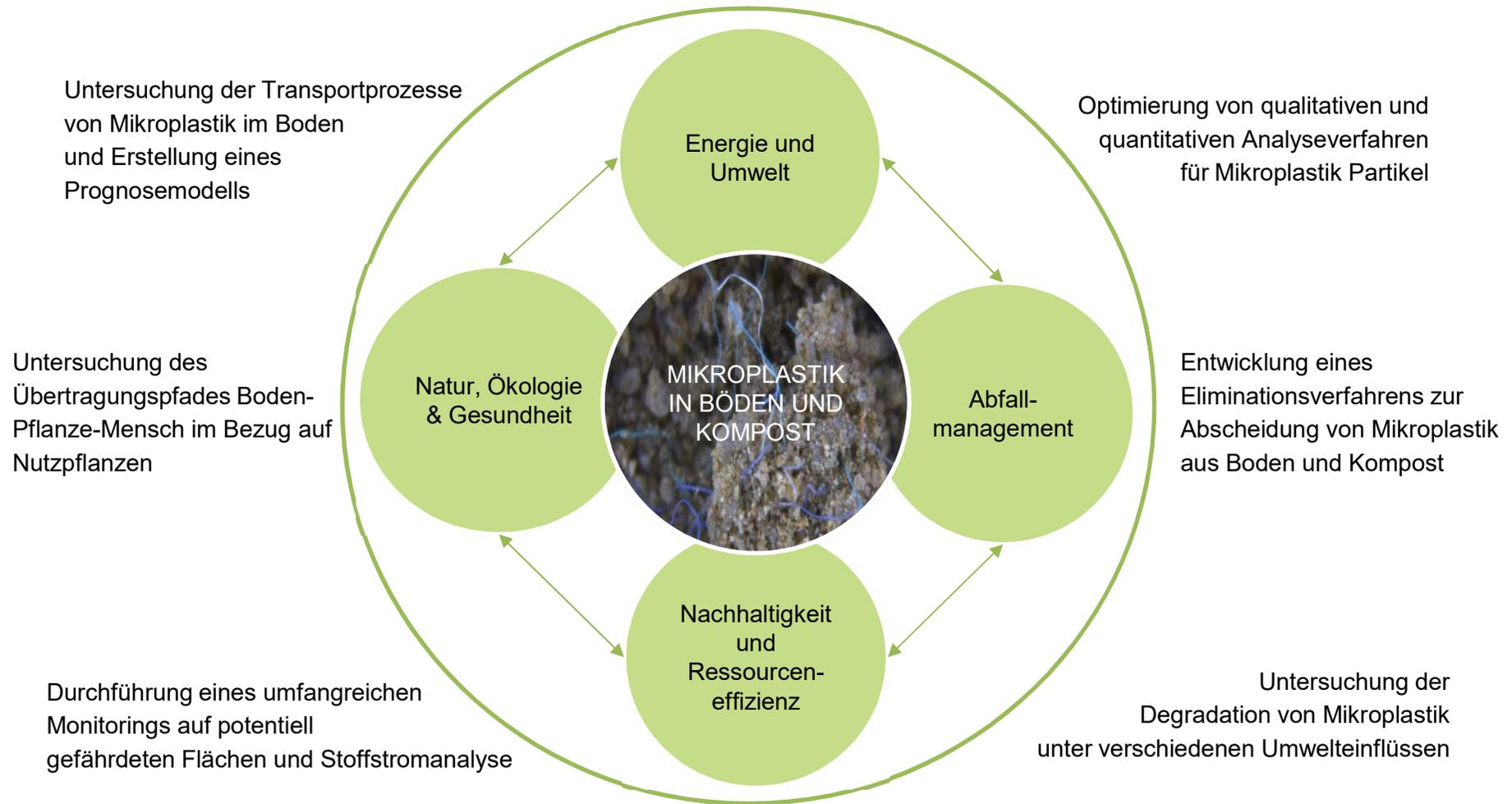
FÖRDERUNG

764.965,52 €



SAB
Sächsische AufbauBank

PROJEKTSCHWERPUNKTE



Kunststoffe: Polymerwerkstoffe, die durch rein chemische Ausgangsstoffe oder durch Abwandlung von Naturstoffen synthetisiert werden können [1]

Thermisch-mechanische Einteilung: Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere

Verwendung:

- Maschinen- und Fahrzeugbau
- Haushaltswaren
- Verpackungen
- Elektrotechnik
- Beschichtungen, etc.



Vielseitige Verwendung durch verschiedenste Materialeigenschaften und Modifikationsmöglichkeiten

Mengen: Weltweit 2018: 359 Mt [2]
Europaweit 20018: 61,6 Mt [2]

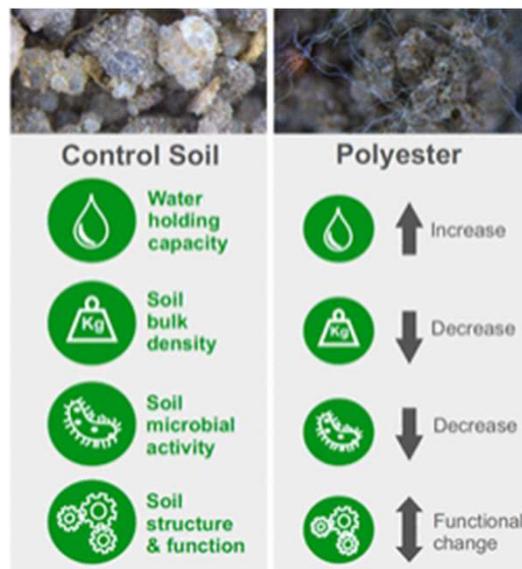
! Problemstellung: Mikroplastik !

Mikroplastik in der Umwelt - Verteilung, Verhalten und Effekte

1. Verteilung von Mikroplastik in der Umwelt (Monitoring)

Mikroplastik: Kunststoffteilchen mit einem Durchmesser kleiner 5 mm
 (Definition nach National Oceanic and Atmospheric Administration 2008)

Entstehung : primär (hergestellt) und sekundär (durch Zerfall)



Bisherige Untersuchungsschwerpunkte:

- Mikroplastik Vorkommen in marinen und limnischen Gewässern
- Auswirkungen auf aquatische Spezies

Auswirkungen auf das Ökosystem Boden:

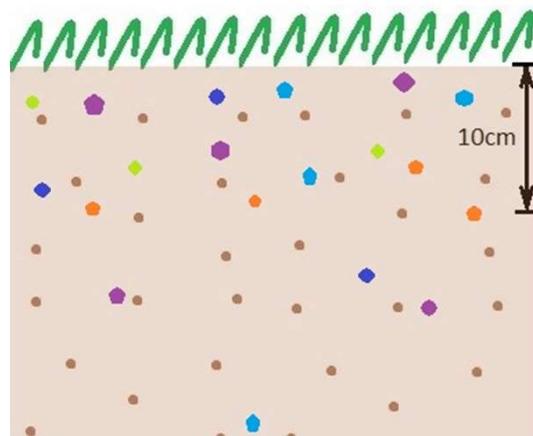
- Negative Effekte auf Bodenbeschaffenheit
- Und Bodenorganismen, wie erhöhte Mortalität und reduziertes Wachstum

Abbildung 1: Auswirkungen von Mikroplastik auf die Bodenbeschaffenheit, Auszug aus [3]

Eintragswege auf Böden [3]:

- Klärschlamm
- Kompost aus Haushaltskompost
- Straßenablauf (Straßenabrieb, Abrieb von Fahrbahnmarkierungen)
- Ablagerungen durch Flüsse
- Ackerbaupraktiken (Maschinenabrieb, Mulchfolien, etc.)
- Feinstaub

Durchschnittsbelastung in Böden: 2914 Partikel/ kg Boden oder 8,9 mg/kg Boden



Verteilung:

- Sehr heterogene Verteilung
- Entwicklung eines dichten Beprobungsnetzes
- Größte Mengen im Bereich von 10 cm Tiefe zu erwarten

Abbildung 2: Beprobungstiefe bei Mikroplastik belasteten Böden

Abriss bisheriger Forschungsergebnisse

- Auswirkungen auf Pflanzen stark abhängig von Art, Form und Konzentration des MP
- Effekte oft erst bei hohen Konzentrationen oder sogar auf den ersten Blick positiv
- Auswirkungen von MP auf Frühlingszwiebel [4]
 - verstärkte Wurzelbildung (PES-Fasern, 0,2%; HD-PE-Pulver, 2 %,)
 - erhöhte Biomasse von Zwiebeln und Blättern (PA-Kugeln, 2 %)
- Deutsches Weidelgras [5]
 - pH-Wert-Absenkung (6,9 → 6,5)
 - Verringerte Keimungsrate
 - Verringerung des Chlorophyll b-Gehaltes (Fotosyntheseleistung) und der Biomasse

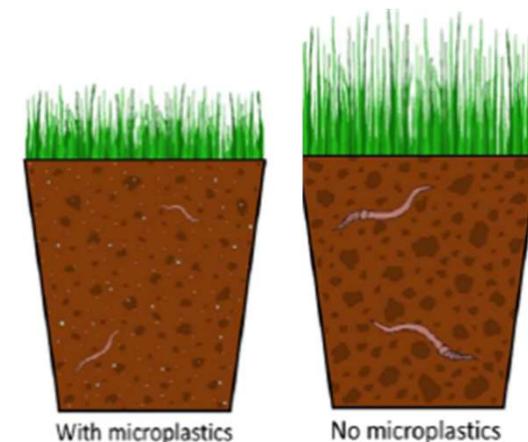


Abbildung 3: Effekte von HDPE (1g/kg) auf Deutsches Weidelgras [5]

Abriss bisheriger Forschungsergebnisse

MP-Aufnahme durch Nutzpflanzen [6]

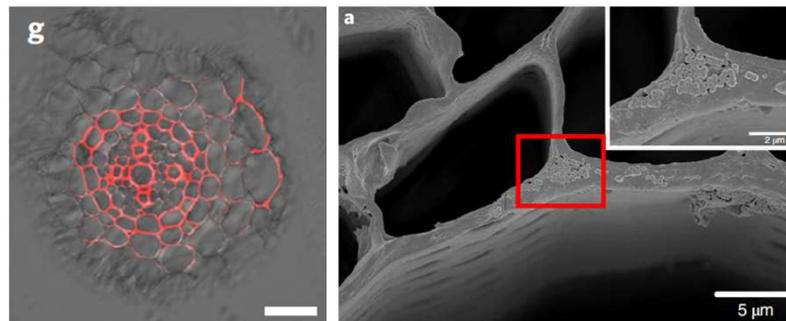


Abbildung 4: PS-Kugeln ($0,2 \mu\text{m}$) wurden in Weizen-Wurzeln aufgenommen (g) und lagerten sich im Zellzwischenraum an (a), Fluoreszenz-Markierung mit NBD-Cl [6]

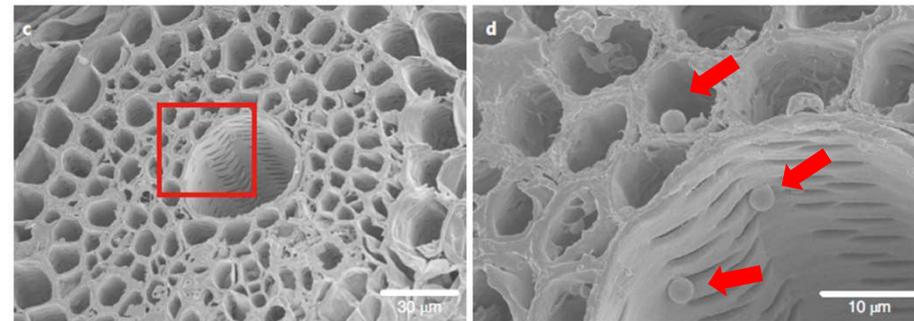


Abbildung 5: PS-Kugeln ($2 \mu\text{m}$) in Leitgewebe (Xylem) von Weizen-Wurzeln [6]

- Aufnahme der Partikel [6]
 - durch Risse in den Wurzeln
 - ermöglicht/begünstigt durch Plastik-Eigenschaften (hydrophobe Oberfläche, Verformbarkeit)
- Translokation des MP in Stängel und Blätter über Leitbündel beobachtet

Zukünftige Forschungsschwerpunkte

- Forschung konzentrierte sich auf ökotoxikologische Effekte von MP auf isolierte Pflanzenspezies → Fokus zunehmend auf Auswirkungen auf Ökosystem-Ebene [7]
- Veränderung von Pflanzen- und Mikrobengemeinschaften
- Auswirkungen auf Bodengefüge und Wasserhaushalt
- Transport im Boden durch Wurzelwachstum (Bioturbation)

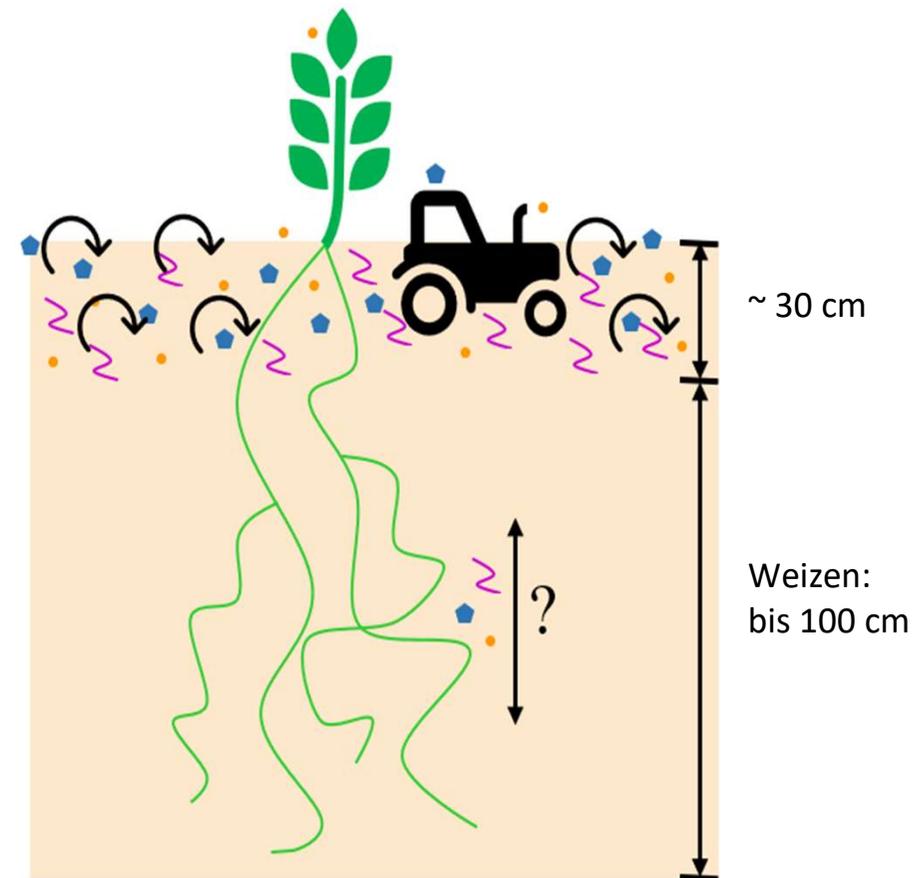


Abbildung 6: Mögliche Verlagerung von MP in tiefere Bodenschichten durch Pflanzenwurzeln (Bioturbation).

Probenvorbereitung

- Isolation von Mikroplastik aus Bodenproben:
 - notwendig da organische und anorganische Naturstoffe im Überschuss vorliegen und Analyseergebnisse verfälschen
 - zwei Trennmethoden etabliert: **Dichte-** und **Ölseparation**
- Dichteseparation:
 - Abtrennen des Plastiks (\triangleq “light mineral”) durch Dichtegradient zu anorganischen Bodenbestandteilen (\triangleq “dense mineral”) mit konz. Salzlösungen (\triangleq “intermediate liquid”: NaCl, NaBr, NaI, CaCl₂, ZnCl₂, Na₂WO₄, Natriumpolywolframat)
 - Probleme: Bildung stabiler Suspensionen mgl., für Kompost ungeeignet (zu hoher Anteil organischer Materie)

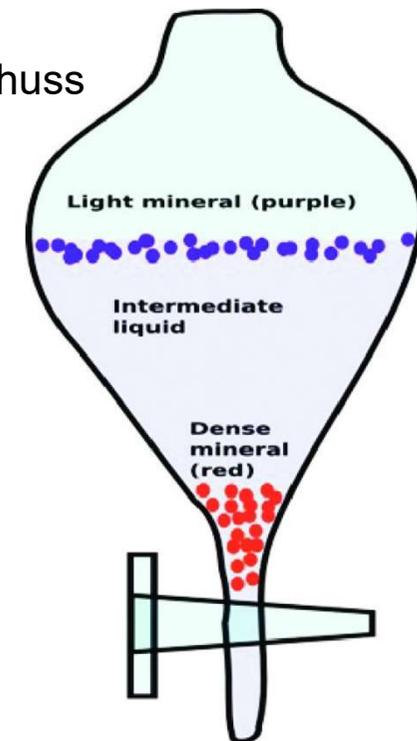


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Dichteseparation.

- Ölseparation:

- Hydrophobie der Kunststoffe als Trennkriterium im Vgl. zu anderen Bodenbestandteilen
- Abtrennung durch Überschichten und Durchmischen der Bodensuspension mit Pflanzenölen → MP sammelt sich im Öl: Abtrennung mittels Scheidetrichter oder durch Einfrieren der wässrigen Phase
- Problem: Biofilme senken Hydrophobie → Verluste von MP möglich

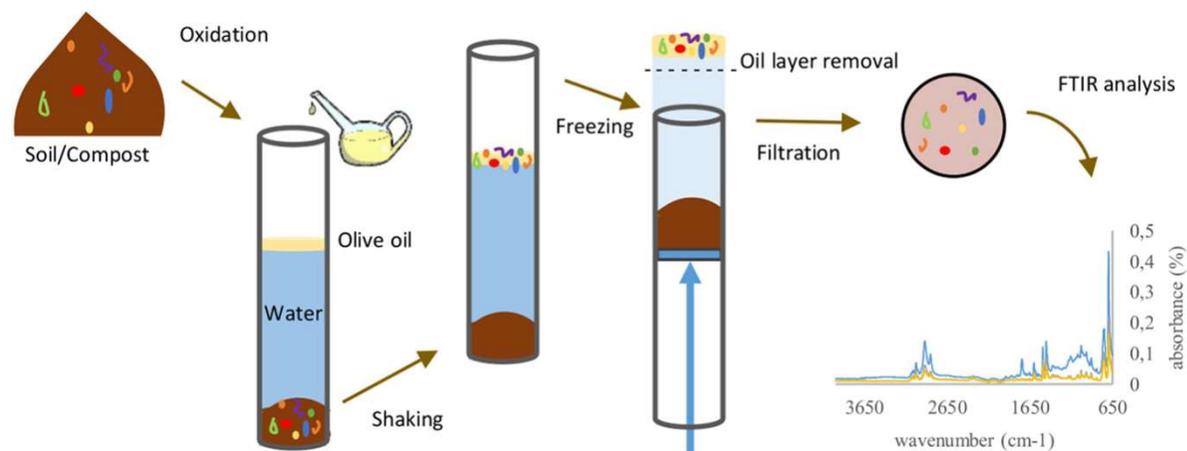


Abbildung 8: Ölseparation nach [8]; MP als farbige Partikel dargestellt

Entfernung der verbliebenen organischen Materie (SOM)

= FENTON-Oxidation

- Problem: Organische Reste verbleiben im Extrakt der vorherigen Separationen → stören MP-Identifikation
- SOM kann durch aggressive, oxidierende Lösungen zersetzt werden: Kombination aus 30% H_2O_2 , FeSO_4 und 3,4-Dihydroxybenzoesäure geläufig = FENTON-Reagenz
- Kunststoffe beständig ggü. FENTON-Oxidation, fast ausschließlich Naturstoffe werden zersetzt

Analysenmethoden:

- Zerstörungsfreie Analytik:
 - Infrarot-Spektroskopie:
 - Absorption bestimmter Frequenzen von Infrarotlicht (IR) durch spezielle Atomgruppen innerhalb des Polymermoleküls → Berechnung eines charakteristischen Spektrums für jeden Kunststoff möglich; dadurch Unterscheidung von Kunststoffen von anderen Materialien und untereinander möglich
 - FOURIER-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) und RAMAN-Spektroskopie (je in Kombination mit Mikroskopie) als Goldstandard

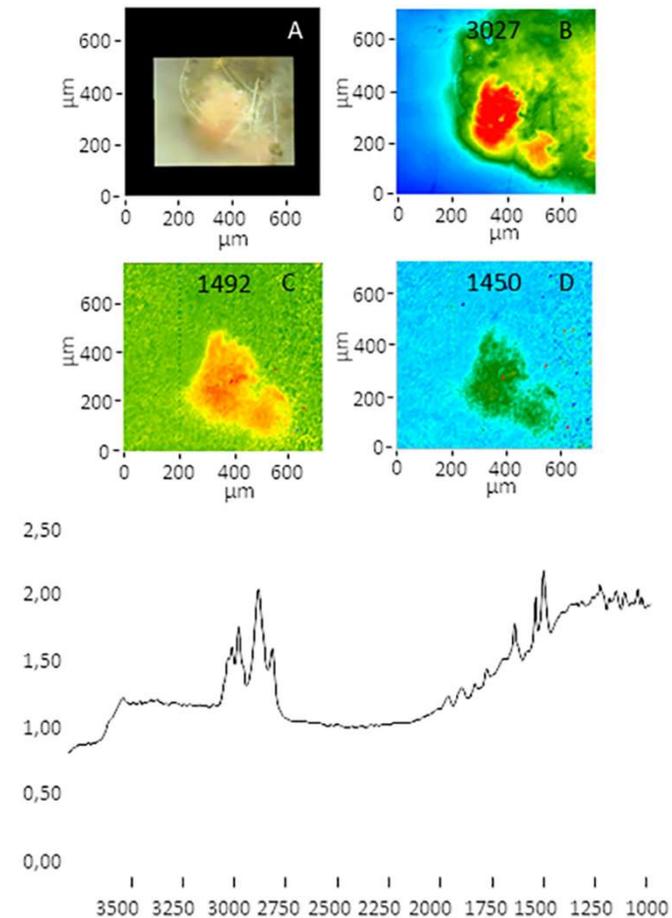


Abbildung 9: FT-IR-mikroskopische Aufnahme eines aus Ackerboden isolierten Plastikfragments (verm.: PS) mit FT-IR-Spektrum [8].

- Rasterelektronenmikroskopie (REM):
 - Mikroskopie und EDX-Spektroskopie von betrachteten Kunststoffen → Ziel: Auffinden char. Heteroelemente: (z.B.: Cl → PVC | S, Zn, Sn → SBR/NR)
 - best. von C und O an isolierten Partikeln → grobe Unterscheidung von MP von Naturstoffen u.U. möglich

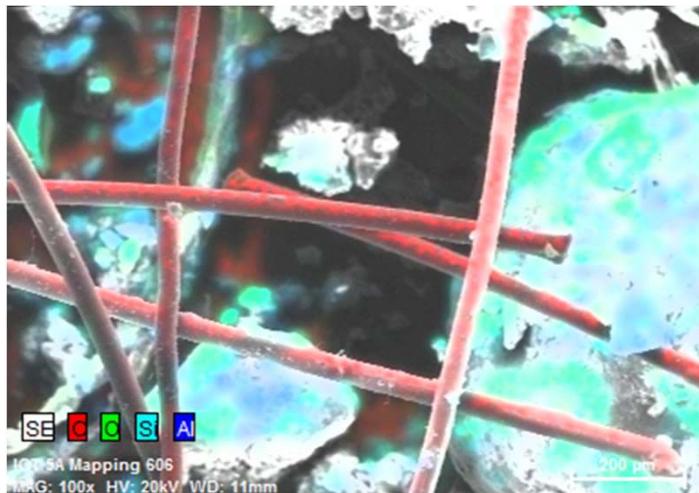


Abbildung 10: PP-Fasern (rot) in Bodenmatrix (blau-grün)

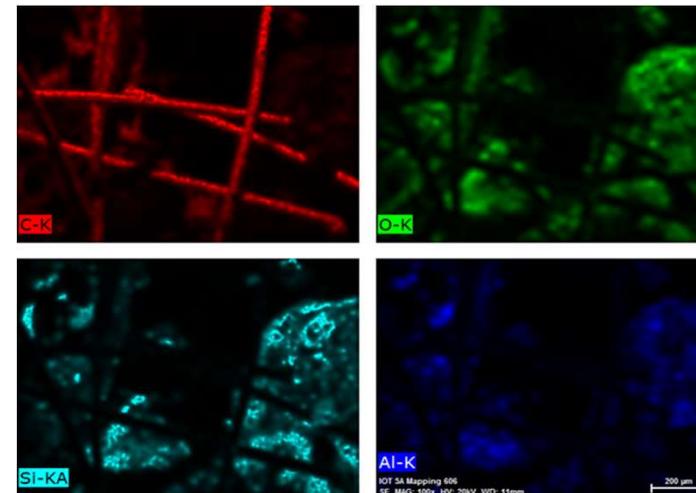


Abbildung 11: PP-Fasern in Bodenmatrix, Darstellung der Element-Kanäle („Negativ“ der Fasern im O- (grün) und Si-Kanal (hellblau))

- Zerstörende Analysenverfahren:
 - oft zur Bestimmung der exakten MP-Konzentration verwendet
 - gängigste Verfahren: Pyrolyse-basierte Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie (kurz: Pyrolyse-GC-MS):
 - thermische Zersetzung der Organischen Bestandteile der Probe (auch Kunststoffe) zu gasförmigen Fragmenten → Aufreinigung dieser mittels GC und Identifikation kunststoffspezifischer, einzelner Bestandteile mittels MS
 - Konzentrationsbestimmung über Intensität der Signale
 - zerstörende Spektroskopische Methoden in der Entwicklung: Bsp.: Bestimmung von PET in Böden mittels $^1\text{H-NMR}$ bereits erfolgreich

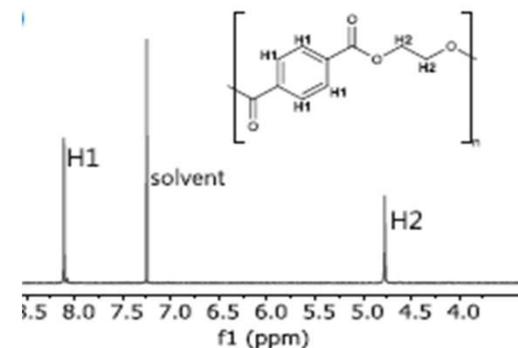


Abbildung 12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von isoliertem PET

Mögliche Untersuchungsverfahren:

- Licht- und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: Nachweis von Rissbildung und Fragmentierung
- ATR FT-IR zum Nachweis neuer funktioneller Gruppen → Carbonyl- und Doppelbindungen, sowie von Biofilmen
- Bestimmung von niedermolekularen Kunststoff-Fragmenten in Sickerwässern

(Beispiele):

- Mono- und Dicarbonsäuren (~ C10 - C20), sowie endständige Diene → für PE [9]
- Mono- und Bis(2-Hydroxyethyl)terephthalat (BHT) → für PET [10]

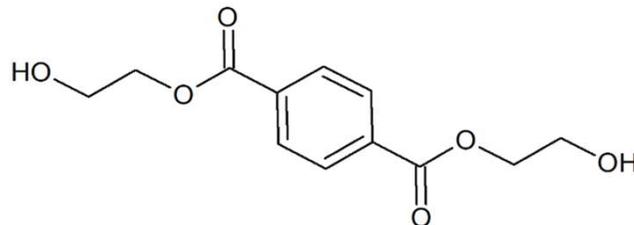


Abbildung 13: Strukturformel von BHT.

Ziel: *Aufbereitung eines Mikroplastik belasteten Bodens oder Kompost, mit dem Ziel der Substrat-Erhaltung*

Ansatz: Gängige Aufbereitung-, Aufschluss- und Sortierverfahren z.B. aus der Abfallaufbereitung

Gängige Verfahren:

- Dichtesortierung
- Elektrosortierung
- Sensorbasierte Sortierung
- Wirbelstromsortierung
- Thermische Sortiermethoden

Problematik:

- Technische Grenzen z.B. sensorbasierte Sortierung
- Chemische Gefährdung z.B. Dichtesortierung mit umweltgefährdeten Stoffen

Forschung von Felsing et al. (2018) [11]:

Sortierapparatur: Korona-Walzen-Scheider (KWS)

Untersuchungsmedien:

- Süßwassersuspension {A}
- Süßwasser Sedimenten {B}
- Sand (Strand) {C}
- Quartz-Sand {D}

Mikroplastik:

- Selbst hergestellt {E}, 10 vers. KS $\delta = 0,85$ bis $1,58 \frac{g}{cm^3}$
(HD-PE, LD-PE, PET, PMMA, usw.)
- Gesammeltes gealtertes MP aus dem Rhein Fluss {F}

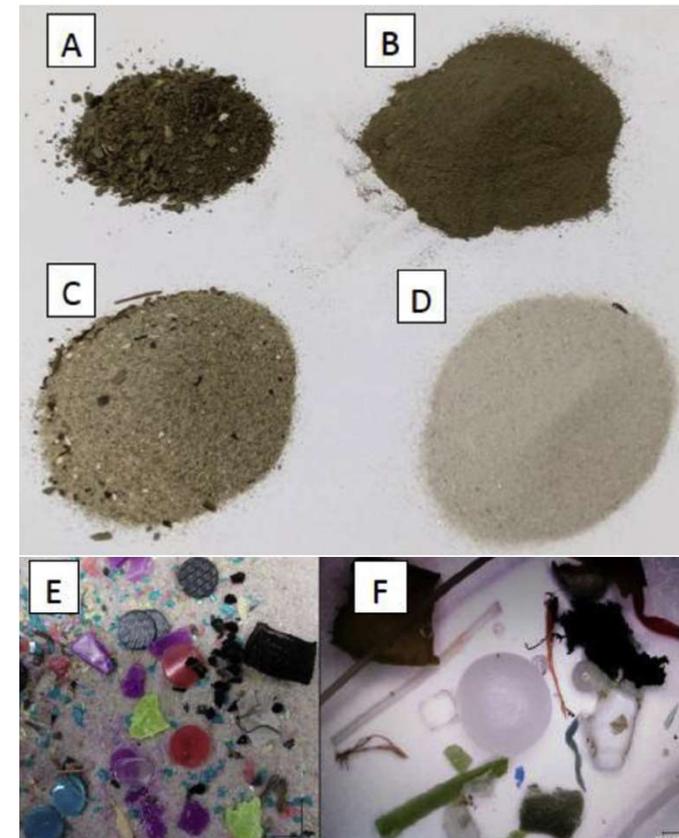


Abbildung 14: Untersuchungsmedien und Mikroplastikproben aus den Versuchen von [11]

Verfahren:

- Trennt nicht leitende (KS) und leitende Stoffe (Sedimente und Bodenmatrix) voneinander
- Vorbehandlung: Trocknung des Materials
- Partikelgröße: <8 mm

Versuche bei 35 kV:

- Probenmenge 150 g Ausgangsmaterial + 10 MP-Partikel
- Dreifache Wiederholung
- Verschiedenen Fraktionen (63-200 μm ; 200-630 μm , 630-2000 μm)

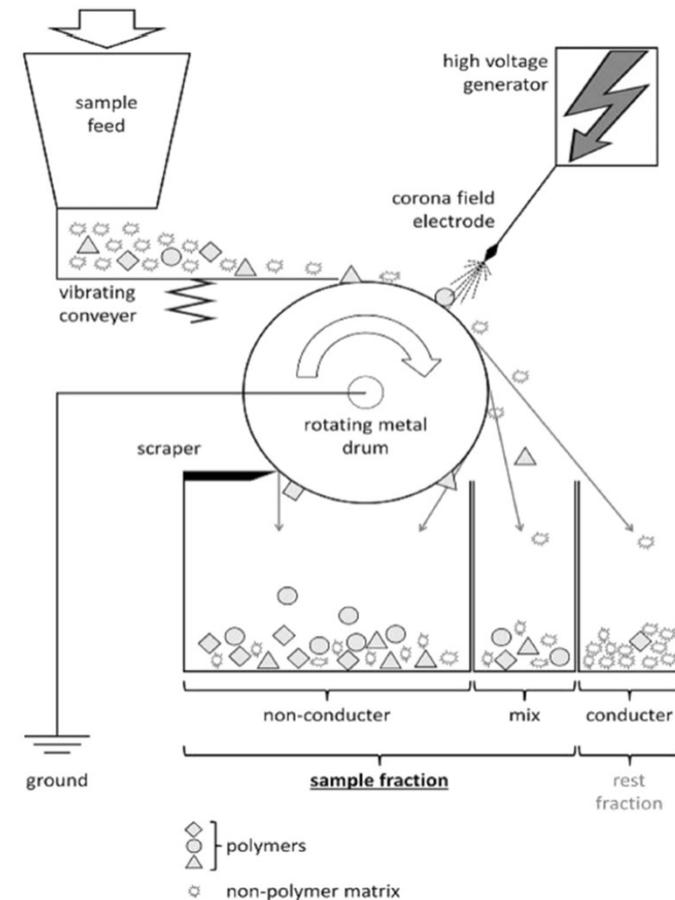


Abbildung 15: Schematischer Aufbau eine Corona-Walzen-Scheiders nach [11]

Ergebnis:

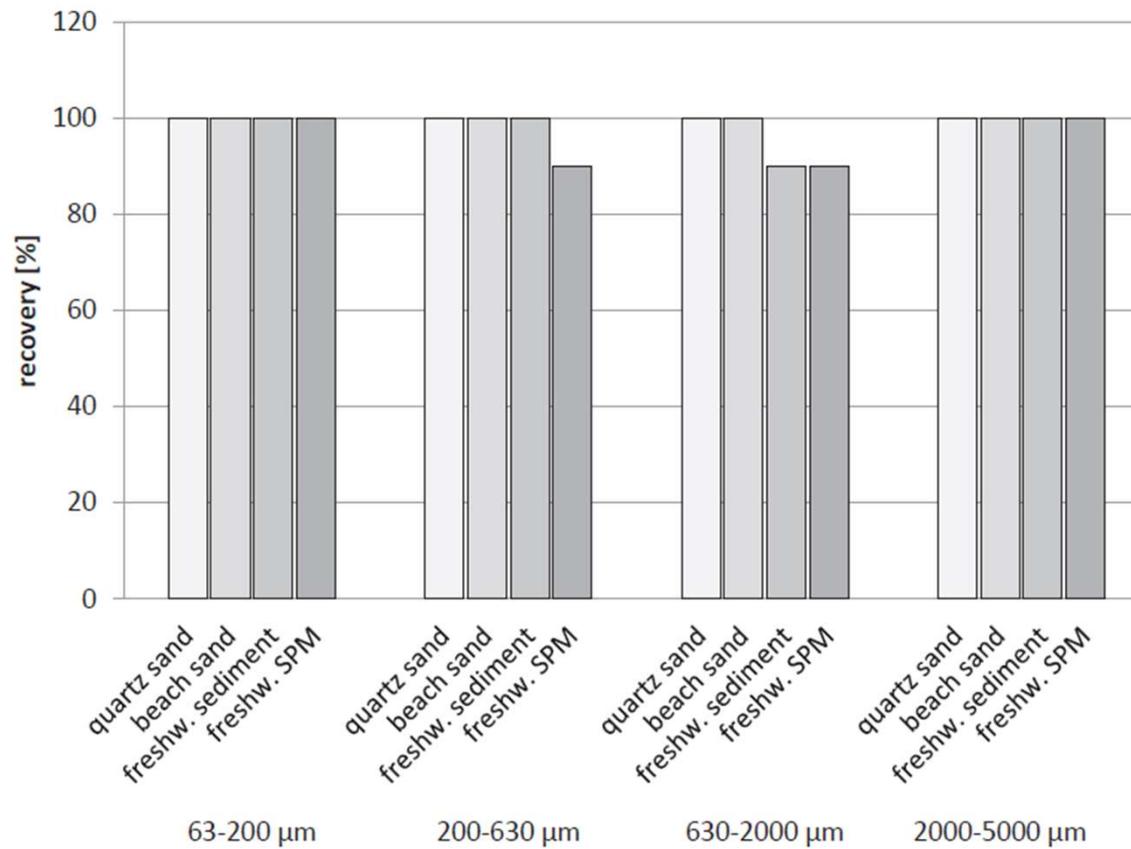


Abbildung 16: Ergebnisse aus den Versuchen von Felsing et al. 2018 [11], nach dreifacher Separation verschiedener Untersuchungsmedien mittels dem Korona-Walzen-Scheider

- [1] *Eyerer, Peter; Elsner, Peter; Hirth, Thomas (2005): Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 1. Aufl. s.l.: Springer-Verlag (VDI-Buch)*
- [2] *PlasticsEurope (2019): Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2018 (in Millionen Tonnen). Statista. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>, zuletzt geprüft am 29.10.2020.*
- [3] *Hurley, R. R.; Lusher, A. L.; Olsen, M.; Nizzetto, L. (2018): Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. In: Environmental science & technology 52 (13), S. 7409–7417. DOI: 10.1021/acs.est.8b01517.*
- [4] *De Souza Machado, A. A.; Lau, Chung W.; Kloas, Werner; Bergmann, Joana; Bachelier, Julien B.; Faltin, Erik et al. (2019): Microplastics Can Change Soil Properties and Affect Plant Performance. In: Environmental science & technology 53 (10), S. 6044–6052. DOI: 10.1021/acs.est.9b01339.*
- [5] *Boots, Bas; Russell, Connor William; Green, Dannielle Senga (2019): Effects of Microplastics in Soil Ecosystems: Above and Below Ground. In: Environmental science & technology 53 (19), S. 11496–11506. DOI: 10.1021/acs.est.9b03304.*
- [6] *Li, Lianzhen; Luo, Yongming; Li, Ruijie; Zhou, Qian; Peijnenburg, Willie J. G. M.; Yin, Na et al. (2020): Effective uptake of submicrometre plastics by crop plants via a crack-entry mode. In: Nat Sustain 347, S. 768. DOI: 10.1038/s41893-020-0567-9.*
- [7] *Rillig, Matthias C.; Lehmann, Anika (2020): Microplastic in terrestrial ecosystems. In: Science (New York, N.Y.) 368 (6498), S. 1430–1431. DOI: 10.1126/science.abb5979.*
- [8] *Scopetani, C. et al. (2020): Olive oil-based method for the extraction, quantification and identification of microplastics in soil and compost samples. In: The Science of the total environment 733, S. 139338. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139338.*
- [9] *Albertsson, A.-C. et al. (1998): Molecular Weight Changes and Polymeric Matrix Changes Correlated with the Formation of Degradation Products in Biodegraded Polyethylene. In: Journal of Environmental Polymer Degradation (Vol. 6; No. 4), S. 187–195.*
- [10] *Yoshida, S. et al. (2016): Discovery of a Bacterium that Degrades and Assimilates Poly(ethylene terephthalate) could Serve as a Degradation and/or Fermentation Platform for Biological Recycling of PET Waste Products. Unter Mitarbeit von K. Hiraga, T. Takehana, I. Taniguchi, H. Yamaji, Y. Maeda, K. Toyohara et al. Hg. v. Keio University. Kyoto Institute of Technology. Kyoto (JP).*
- [11] *Felsing, S.; Kochleus, C.; Buchinger, S.; Brennholt, N.; Stock, F.; Reifferscheid, G. (2018): A new approach in separating microplastics from environmental samples based on their electrostatic behavior. In: Environmental pollution (Barking, Essex : 1987) 234, S. 20–28. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.11.013.*



Hochschule
Zittau/Görlitz
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



Kontakt:

Madlen Reuter

Telefon:

+49 3583 612-4549

E-Mail:

madlen.reuter@hszg.de

Institut für
Verfahrensentwicklung,
Torf- und Naturstoff-
Forschung (iTN)
Friedrich-Schneider-Str. 26
02763 Zittau



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Das Projekt „Mikroplastik im Boden – Detektion, Elimination, Immobilisierung und Effekte“ (Förderkennzeichen: 100381678) wurde durch die Europäische Union aus Geldern des Europäischen Sozialfonds gefördert.



Europäische Union

Europa fördert Sachsen.



Europäischer Sozialfonds



SAB
Sächsische AufbauBank

STUDIERN OHNE GRENZEN