



Alterung synthetischer Polymere in der marinen Umwelt am Beispiel von HDPE, LDPE, PP und PLA

Daniela Thomas*, ** (daniela.thomas@awi.de), Georg Krohne+ (krohne@biozentrum.uni-wuerzburg.de), Florian Ehlers‡ (fehlers@gwdg.de), Gunnar Gerds* (gunnar.gerds@awi.de)

* Alfred-Wegener-Institut, Kurpromenade 201, D-27498 Helgoland

** Universität Leipzig, Johannisallee 29, D-04103 Leipzig

+ Biozentrum Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg

‡ Universität Göttingen, Tammannstr. 6, D-37077 Göttingen

Abstract

Der Arbeitskreis „Mikrobielle Ökologie“ des Alfred-Wegener-Instituts auf Helgoland untersucht seit Jahren den Einfluss anthropogener Verschmutzung der marinen Umwelt und deren Folgen sowie die Diversität von Mikroorganismen in ihrer Funktion und Aktivität im Meer. Mikroorganismen besitzen eine zentrale Rolle beim Abbau von organischem Material und im Nährstoffkreislauf. Die Einwirkung von Mikroorganismen auf synthetische Polymere in der marinen Umwelt wurde über 35 Monate untersucht. Das experimentelle Setup zielte auf abgesunkenes Plastik, das vor photochemischem Abbau weitestgehend geschützt ist.

1. Einleitung

Weltweit sind Ozeane und Küstengebiete durch anthropogenen Abfall verschmutzt (Peter, 2015). Eine der Hauptursachen sind synthetische Polymere. Die jährliche Produktion nimmt konstant zu und beträgt zurzeit ca. 322 Millionen t a⁻¹ (2015) weltweit (PlasticsEurope, 2015). Ein Anteil von ca. 10 % des Plastikmülls gelangt in die Ozeane (Thompson, 2006). Trotz der geringen Dichte einiger synthetischer Polymere sinkt der Großteil von ca. 50 bis 70 % des Plastikabfalls, z.B. durch Erhöhung des Gewichts durch Additive, auf den Meeresboden (Hammer, Kraak et al. 2012). Es wird angenommen, dass tiefe Meeressenken als Endlager für einen Teil des Plastikabfalls fungieren (Pham et al., 2014).

Durch anthropogenen Plastikabfall geht eine Gefährdung aus. So verursacht dieser z.B. Strangulationen mariner Säugetiere (Laist, 1997). Plastik wird jedoch auch im Nahrungsnetz eingebunden und kann dadurch Vergiftungen bis hin zum Tod verursachen. Synthetische Polymere können durch Fragmentierung und als Habitat, wie auch durch Akkumulation von gesundheitsgefährdenden Substanzen, wie pathogene Bakterien, Schwermetallen etc. ein weiteres Gefährdungspotential bilden (Kirstein, Kirmizi et al. 2016). Aufgrund zahlreicher, z. T. toxischer Additive, die nicht kovalent gebunden sind und ebenfalls freigesetzt werden können, ist die Persistenz dieser Materialien eines der Hauptprobleme in der marinen Umwelt (Rochman, 2015).

Dabei ist über das Abbauverhalten der synthetischen Polymere im Meeresraum zurzeit nur wenig bekannt. Als vorherrschende Degradierungsmechanismen in der Umwelt gelten die lichtinduzierte bzw. ultraviolett-induzierte Photoabbaureaktion sowie die thermische Reaktion, inklusive der Thermooxidation u.a. (Cooper et al., 2010). Allerdings wird die

UV-Strahlung von Wasser weitgehend absorbiert und auch der Sauerstoffgehalt und die Temperatur nehmen im Wasser stark ab, so dass gesunkene Plastikpartikel vor photochemischem und thermooxidativem Abbau weitestgehend geschützt sind (Goldberg, 1997). Studien lassen vermuten, dass die Degradierung von synthetischen Polymeren in mariner Umwelt z.T. auf den Einfluss von marinen Mikroorganismen, wie Bakterien, zurückzuführen ist (Harshvardhan, 2013). Die Degradierung ist zudem vom Polymertyp, von der Temperatur, Additiven und Füllstoffen abhängig.

In der vorliegenden Arbeit wurde *High density polyethylene* (HDPE), *Low density polyethylene* (LDPE), *Polypropylene* (PP) und *Poly lactide* (PLA) hinsichtlich Oberflächenveränderungen und Degradierung unter Lichtausschluss in mariner Umgebung untersucht. Es wurde vermutet, dass sich die Oberflächeneigenschaften von synthetischen Polymeren u.a. durch den Einfluss mariner Biota über den Untersuchungszeitraum von 35 Monaten verändern.

2. Material und Methoden

Für die Untersuchungen stand u.a. die synthetischen Polymere HDPE, LDPE und PP der ORBITA-FILM GmbH und PLA der Folienwerk Wolfen GmbH zur Verfügung. Die gealterten untersuchten Proben wurden in herkömmlichen Diarahmen eingespannt und unter Lichtausschluss bei konstanten Untersuchungsbedingungen in einer Meerwasser-Durchflussanlage (Mesokosmos) permanent mit Nordseewasser umspült (5760 l/Tag). Das experimentelle Setup repräsentiert somit abgesunkenes marines Plastik, das vor photochemischem Abbau weitestgehend geschützt ist. Vor der Analytik wurden die Proben mittels Hochdruck-Reinigung (6 bar) mit deionisiertem Wasser (LicoJet) und zusätzlich mit Ethanol vom gebildeten Biofilm befreit und für anschließende Untersuchungen bereitgestellt. Für jedes synthetische Polymer lagen zwei originale Proben vor: eine unbehandelte Probe (t0) und eine aufgearbeitete Probe (t0 treated). Zudem standen für jedes Polymer drei gealterte Proben zur Verfügung. Diese waren für unterschiedlich lange Zeit dem Mesokosmos ausgesetzt (15 Monate: t15, 21 Monate: t21 und 35 Monate: t35). Die Probensets t15 und t21 wurden ebenfalls eingefroren (T= 20°C) und aufgearbeitet. Das Proben-set t35 wurde dem Mesokosmos entnommen und direkt der Aufarbeitung zugeführt.

Für die Analyse fanden die *attenuated total reflectance - Fourier Transformation Infrarotspektroskopie* (ATR-FTIR), *atomic force microscopy* (AFM) und *scanning electron micros-*

copy (SEM) Anwendung. Die Auswertung der Daten erfolgte durch die Programme OPUS 7.2 (Bruker Optics), Origin 2017 (OriginLab) und Gwyddion 2.48. Zur Auswertung wurde ein literaturbezogener Ansatz gewählt. Die Daten der ATR-FTIR-Analyse für HDPE wurden nach Brandon et al. (Brandon, 2016) ausgewertet. Dabei wurden der Hydroxyl Index ($3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$), der Carbonyl-Index ($1810 - 1550 \text{ cm}^{-1}$) sowie der C-O-Index ($1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) betrachtet. Zur Berechnung der Indices wurden die Wellenlängen von $2920-2908 \text{ cm}^{-1}$ für PE und 2920 bis 2885 cm^{-1} für PP als Referenzwerte gewählt. Für die Auswertung wurden die Daten grundlinienkorrigiert und normiert. Das Maximum der jeweiligen Wellenlängenbereiche wurde für die Berechnung verwendet. Zur Ermittlung des jeweiligen Indexes wurde das Maximum dieses Bereiches durch das Maximum des Referenzwertes geteilt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der ATR-FTIR Untersuchungen, ausgewertet nach Brandon et al. (2016), sind in Abbildung 1 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Indices im zeitlichen Verlauf keine signifikanten Veränderungen zeigen. Vor allem der C-O-Index bleibt bei allen untersuchten synthetischen Polymeren auf einem konstant niedrigen Niveau. Ein leichter Anstieg im Hydroxyl-Index kann für HDPE und PP vermutet werden. Die Betrachtung dieser Indices bezieht sich auf photochemische Prozesse. Da die synthetischen Polymere unter Lichtausschluss inkubiert wurden, werden diese Reaktionen weitestgehend verhindert. Es zeigt sich, dass sich das Degradierungsverhalten von tiefenverlagertem marinem Plastik nicht durch die bisherige Methode der Indices-Auswertung beschreiben lässt.

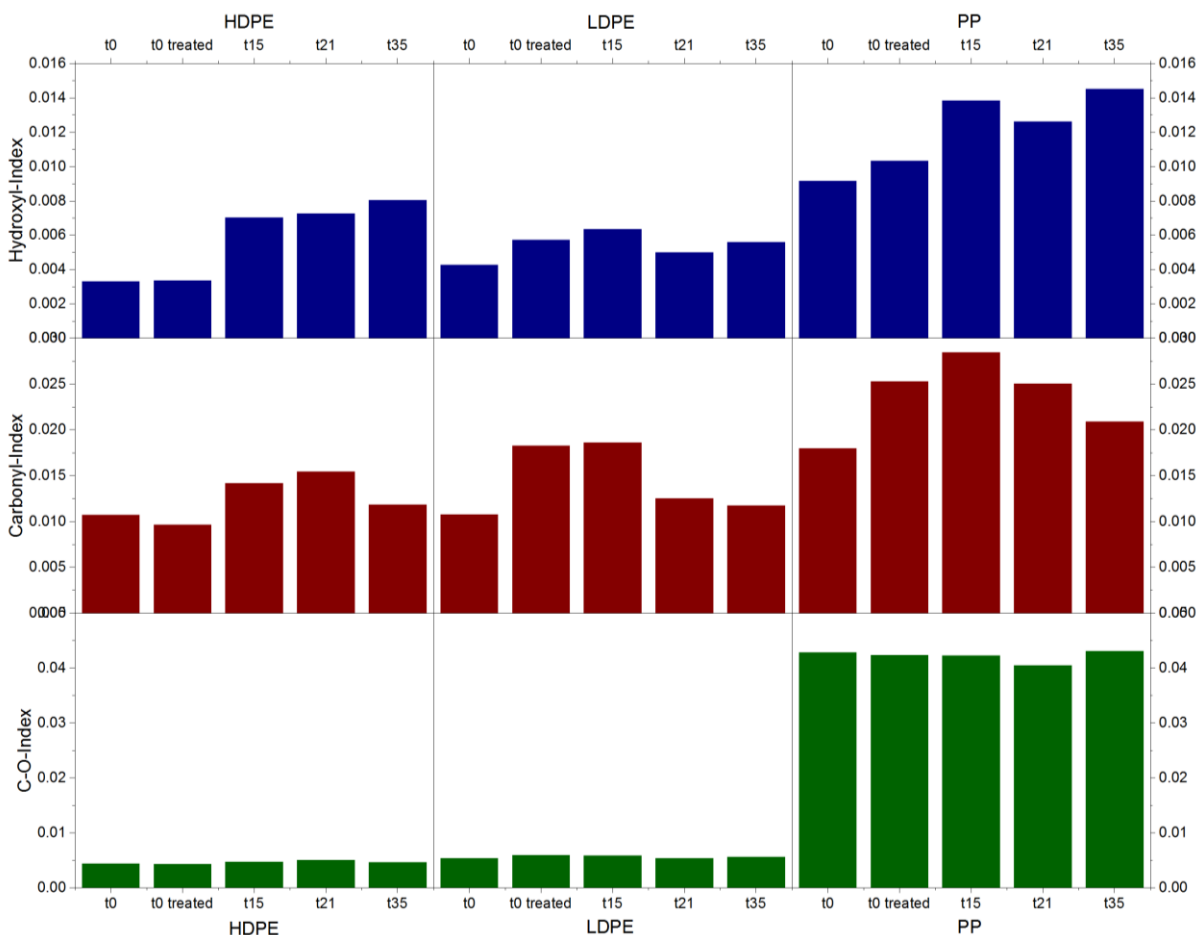


Abbildung 1: ATR- Auswertung von HDPE, LDPE und PP nach Brandon et al. (2016): Hydroxyl-Index ($3400-3300 \text{ cm}^{-1}$), Carbonyl Index ($1810-1550 \text{ cm}^{-1}$) sowie C-O-Index ($1200-1000 \text{ cm}^{-1}$).

Anhand von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Polyactiden (PLA), vor und nach der Einwirkung von mariner Biota, während eines Zeitraums von 21 Monaten, werden Oberflächenveränderungen sichtbar (Abb. 2). Vor der Inkubation im Mesokosmos (Abbildung links, mit Riss) ist eine glatte, plane Oberfläche von PLA zu erkennen. Nach der Inkubation im Mesokosmos (Abbildung rechts) treten punktuelle und flächenhafte Vertiefungen in der Oberfläche deutlich

hervor. Solche Oberflächenveränderungen konnten für PE und PP nicht beobachtet werden

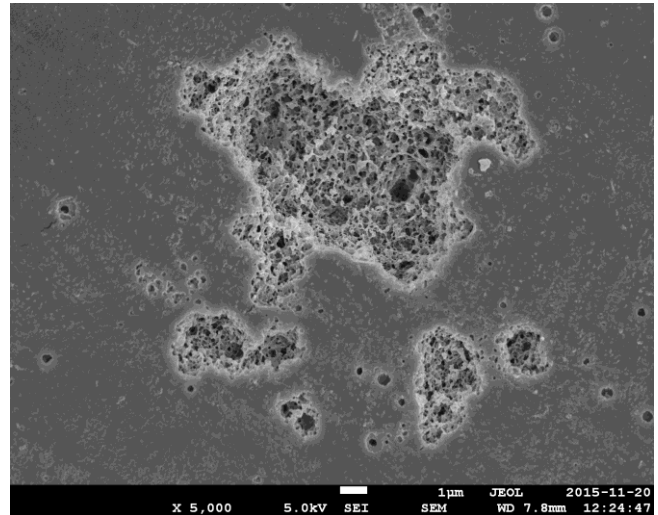
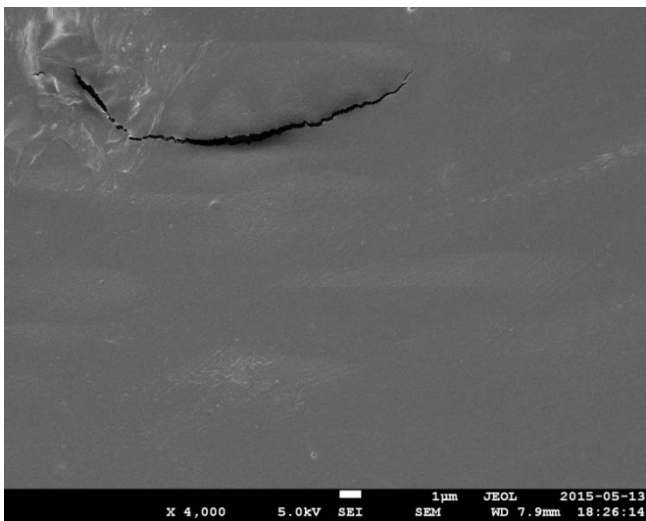


Abbildung 2: SEM-Aufnahmen von PLA, (links) Originalpolymer, (rechts) Polymer nach 21 Monaten Inkubationszeit im Mesokosmos.

Zur Auswertung wurde zudem die AFM-Methode angewendet. Die folgenden Abbildungen (s. Abb. 3 und 4) zeigen deutlich Veränderungen der Oberfläche von PLA, wie auch in den SEM-Aufnahmen veranschaulicht wurde. Durch die 3D-Darstellung (Abb. 4) kann zudem verdeutlicht werden, dass die Veränderung punktuell erfolgt. Der unterschiedliche Grad der Tiefe der Veränderungen wird ersichtlich.

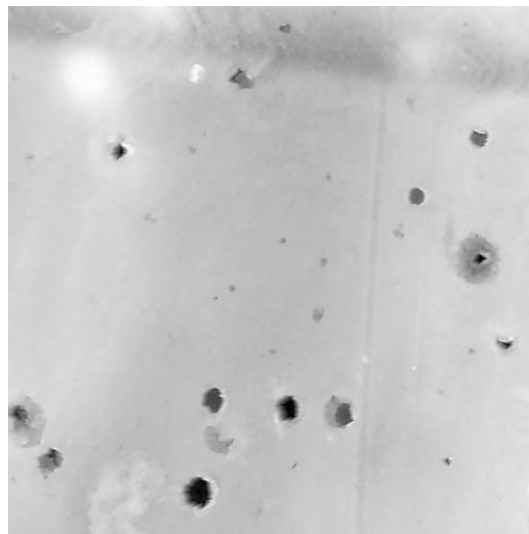
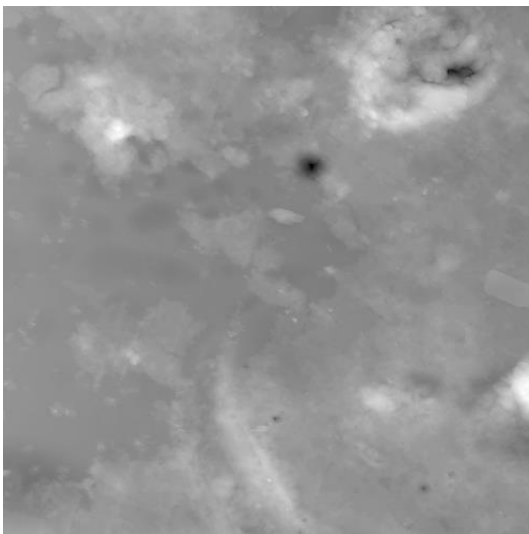


Abbildung 3: AFM-Aufnahmen von PLA in der 2D-Darstellung, (links) Original Polymer, (rechts) Polymer nach 21 Monaten Inkubationszeit im Mesokosmos

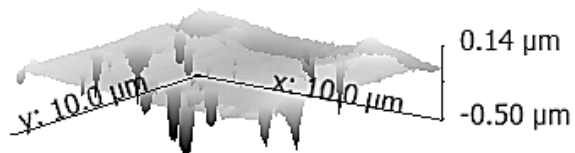


Abbildung 4: AFM-Aufnahmen von PLA in der 3D-Darstellung, (links) Original Polymer, (rechts) Polymer nach 21 Monaten Inkubationszeit im Mesokosmos

4. Schlussfolgerung und Ausblick

Die Zwischenergebnisse zeigen, dass durch die mikroskopischen Untersuchungsmethoden eine Veränderung der synthetischen Polymere in mariner Umgebung festgestellt werden kann. Es stellte sich heraus, dass die in der Literatur beschriebene Indices-Auswertung von spektroskopischen Daten nicht geeignet ist, um Veränderungen an abgesunkenem Plastikmaterialien, die keinem photochemischen Abbau unterliegen, festzustellen. Daher werden neue Methoden benötigt, um unabhängig der Indices-Betrachtung das Degradierungsverhalten von synthetischen Polymeren zu beschreiben.

Die umfangreichen Untersuchungen für neun verschiedene synthetische Polymere mit verschiedensten Analysemethoden dauern momentan noch an. Hierbei handelt es sich nach aktuellem Kenntnisstand um die erste umfangreiche, unter standardisierten Versuchsbedingungen durchgeführte Langzeitstudie zu diesem Thema.

Literatur

- Brandon, J., M. Goldstein and M. D. Ohman (2016). Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. *Marine Pollution Bulletin* 110: 299-308.
- Cooper, D. A. and P. L. Corcoran (2010). Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the Island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin* 60: 650–654.
- Engler, R. E. (2012). The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the Ocean. *Environmental Science and Technology* 46: 12302–12315.
- Goldberg, E. D. (1997). Plasticizing the seafloor: An overview. *Environmental Technology* 18: 195–201.
- Gu, J.-D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances. *International Biodeterioration and Biodegradation* 52: 69-91.
- Hammer, J., M. H. Kraak and J. R. Parsons (2012). Plastics in the marine environment: the dark side of a modern gift. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 220: 1-44.
- Harshvardhan, K. and B. Jha (2013). Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, *Arabian Sea, India*. *Marine Pollution Bulletin* 77: 100–106.
- Peter, G. R. (2015) A brief history of marine litter research. In: M. Bergmann, L. Gutow and M. Klages (eds.) *Marine Anthropogenic Litter*, Springer International Publishing, Berlin, etc., pp 1-25.
- Kirstein, I. V., S. Kirmizi, A. Wichels, A. Garin-Fernandez, R. Erler, M. Loder and G. Gerdtz (2016). Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Marine Environmental Research* 120: 1-8.
- Laist, D. W. (1997). Impacts of marine debris: entanglement of marine life in marine debris including a comprehensive list of species with entanglement and ingestion records. In: Coe, J. M. and Rogers, D. B. (eds.) *Marine Debris*, Springer, Berlin, etc, pp. 99-139.
- Pham, C. K., E. Ramirez-Llodra, C. H. S. Alt, T. Amaro, M. Bergmann, M. Canals et al. (2014). Marine litter distribution and density in European seas, from the shelves to deep basins. *PLoS ONE*, 9, e95839.
- PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2015*. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brussels.
- Rochman, C. M. (2015). The complex mixture, fate and toxicity of chemicals associated with plastic debris in the marine environment. In: M. Bergmann, L. Gutow and M. Klages (eds.) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Berlin, etc., pp. 117-140.
- Salta, M., J. A. Wharton, Y. Blache, K. R. Stokes and J.-F. Briand (2013). Marine biofilms on artificial surfaces: Structure and dynamics. *Environmental Microbiology* 15: 2879–2893.
- Thompson, R. C. (2006). Plastic debris in the marine environment: Consequences and solutions. In: J. C. Krause, H. Nordheim and S. Bräger (eds.) *Marine Nature Conservation in Europe*. Bundesamt für Naturschutz, Stralsund, pp. 107–115.

Korrespondenzadresse

Daniela Thomas
Alfred-Wegener-Institut
Kurpromenade 201
27498 Helgoland
E-Mail: daniela.thomas@awi.de