

Lysimeterstudie zum Transport von polymeren Mulchfolien in Böden (iMulch)

Dieter Hennecke, Karlheinz Weinfurtner, Boris Meisterjahn

Online Abschlusskonferenz iMulch, 28.04.2022



Aufgabe

I-Mulch Arbeitspaket 4.3 Verlagerung von Mikroplastik in outdoor-Lysimeter Untersuchungen

Hintergrund

- Die Verwendung von polymeren Mulchfolien führt unter Umständen mittelfristig zum Eintrag von Mikroplastik in landwirtschaftliche Böden.
- Bisher ist nur sehr wenig bekannt über den Verbleib von Mikroplastikpartikeln in Böden unter realen Bedingungen
- Noch weniger ist bekannt über Pflanzenaufnahme von Mikroplastik oder Abbauprodukten in landwirtschaftlichen Böden

Ziele des Arbeitspakets

- Entwicklung einer Methode zur Analyse von Mikroplastik und seiner Abbauprodukte in Böden und Pflanzen auf Basis der ^{14}C -Markierung
- Vergleichende Untersuchung des Verbleibs eines petroleum basierten und eines bioabbaubaren Polymers in Form von Mikroplastik unter realen Bedingungen
- Pflanzenaufnahme und Leaching von Mikroplastik

Experimentelles

Synthese der ^{14}C -radioaktiven Polymere

Für das Projekt wurden 2 Polymere im kick-off meeting ausgewählt:

- **PE (Polyethylen), als mit weitem Abstand mengenmäßig relevantestes Polymer in der Praxis und bewertet als schwer abbaubar**
- **PBAT poly(butylene adipate-co-terephthalate) das als abbaubar angesehen wird.**
- **Applikation auf den Boden in Form von Mikroplastik**

Herausforderung:

- Die Polymere sind nicht käuflich erhältlich und auch die bekannten ^{14}C -Syntheselabore bieten dies nicht an.
- PE: Großtechnische Synthese bei >1500 bar und $>100^\circ\text{C}$ (Hochdruckverfahren), oder bei 20-70 bar und um 100°C mit Katalysatoren (Niederdruckverfahren); Monomer: Ethylen – gasförmiger brennbarer Stoff
 ^{14}C -Ethylen als Monomer nicht verfügbar und weder technisch noch administrativ im Labor umsetzbar
- PBAT: Synthese unterliegt der Geheimhaltung des Herstellers. Für das Projekt ist die Synthesevorschrift nicht verfügbar
- Synthese im Labormaßstab (max 5g Produkt) erfordert ein Downscaling bekannter Syntheseprozesse

Experimentelles

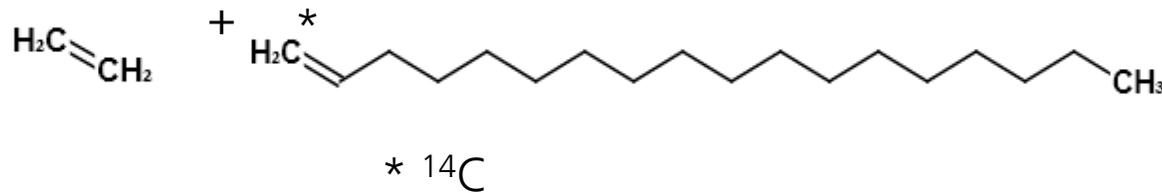
Synthese der ^{14}C -radioaktiven Polymere

Lösung Polyethylene:

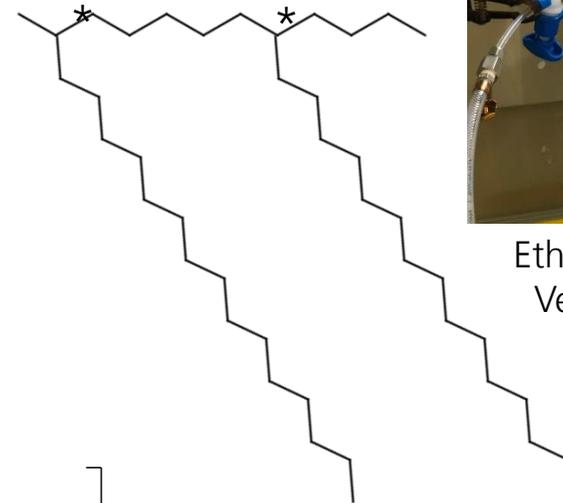
Synthese eines Copolymers mit ^{14}C -1-Octadecen als Monomer

(downscaling: Dr. E. Wischerhoff, Fraunhofer IAP)

Ergebnis: Ethylen Copolymer PE-LLD (Linear low density), das ohnehin in der Praxis die höchste Verbreitung hat = sehr gute Repräsentativität



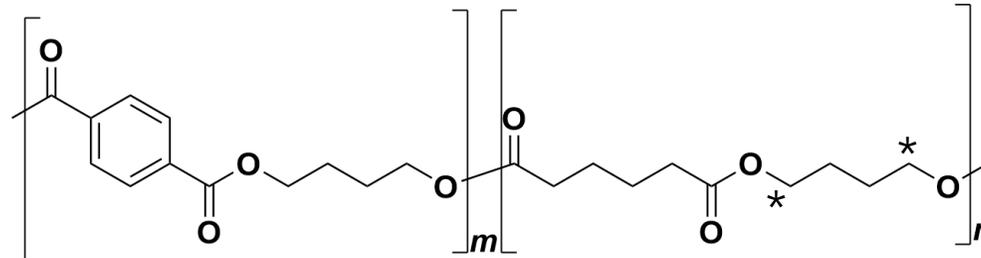

Katalysator,
67°C, 2 bar



Ethene / Octadecene
Verhältnis: 13,4 : 1

Lösung PBAT:

^{14}C -PBAT synthetisiert von
Hersteller mit ^{14}C -Butandiol
aus Projektmitteln



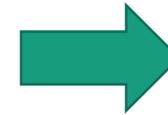
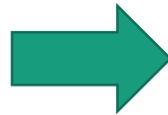
Experimentelles

Polymer Aufarbeitung und Applikation

- Polymere wurden Cryogemahlen und $<200\ \mu\text{m}$ gesiebt
- Siebdurchlauf suspendiert in Ethanol und in 1 kg luftgetrockneten Boden sorgfältig gemischt
- Mischen des Applikationsprobe mit weiteren 49 kg luftgetrockneten Bodens und Auftrag auf den gestochenen Bodenkern (ca 5 cm Bodenschicht)



Cryomahlen PBAT (links) and PE (rechts)



Boden appliziert mit ^{14}C -PE

Bodenhomogenisierung

Applikation auf die Lysimeteroberfläche

Photos IME

Experimentelles

Lysimeter Experimente

- Dauer: PE 518 Tage; PBAT 378 Tage (PBAT war erst später verfügbar)
- Bepflanzung mit Salat und Winterweizen, Beprobung der Ernte
- Boden- und Sickerwasserproben (0-5, 5-20 cm) in regelmäßigen Abständen



Lysimeter Entnahme auf dem Feld in Niedersachsen (Borstel)

Experimentelles

Lysimeter Experimente, Ernte Salat



- Homogenisierung
- Verbrennung
- LSC-Analyse



- Homogenisierung
- Verbrennung
- LSC-Analyse

Experimentelles

Lysimeter Experimente, Ablauf

19.05.2020	Applikation von PE/ ¹⁴ C-PE, 1. Probenahme Boden
28.05.2020	Pflanzung Salat
26.06.2020	1. Probenahme Sickerwasser
14.09.2020	Ernte Salat
01.10.2020	Applikation PBAT/ ¹⁴ C-PBAT, 1./2. Probenahme
26.11.2020	Saat Wintergerste
14.12.2020	2. Probenahme Sickerwasser
29.01.2021	3. Probenahme Sickerwasser
04.02.2021	3./2. Probenahme PE/ ¹⁴ C-PE und PBAT/ ¹⁴ C-PBAT
28.04.2021	4. Probenahme Sickerwasser
19.05.2021	4./3. Probenahme PE/ ¹⁴ C-PE und PBAT/ ¹⁴ C-PBAT
19.05.2021	5. Probenahme Sickerwasser
08.07.2021	6. Probenahme Sickerwasser
15.07.2021	7. Probenahme Sickerwasser
22.07.2021	8. Probenahme Sickerwasser
29.07.2021	9. Probenahme Sickerwasser
16.08.2021	10. Probenahme Sickerwasser
09.09.2021	11. Probenahme Sickerwasser
09.09.2021	Ernte Winterweizen
28.09.2021	5./4. Probenahme PE/ ¹⁴ C-PE und PBAT/ ¹⁴ C-PBAT



Bodenbewirtschaftung und -beprobung

Experimentelles

Lysimeter Auflösung zum Versuchsende

Horizontales Schneiden in 10 cm Schichten und Beprobung



Experimentelles

Lysimeter Auflösung zum Versuchsende (PE-Lysimeter)



0-10 cm



10-20 cm



20-30 cm



30-40 cm



40-50 cm



50-60 cm



60-70 cm



70-80 cm



80-90 cm



90-100 cm



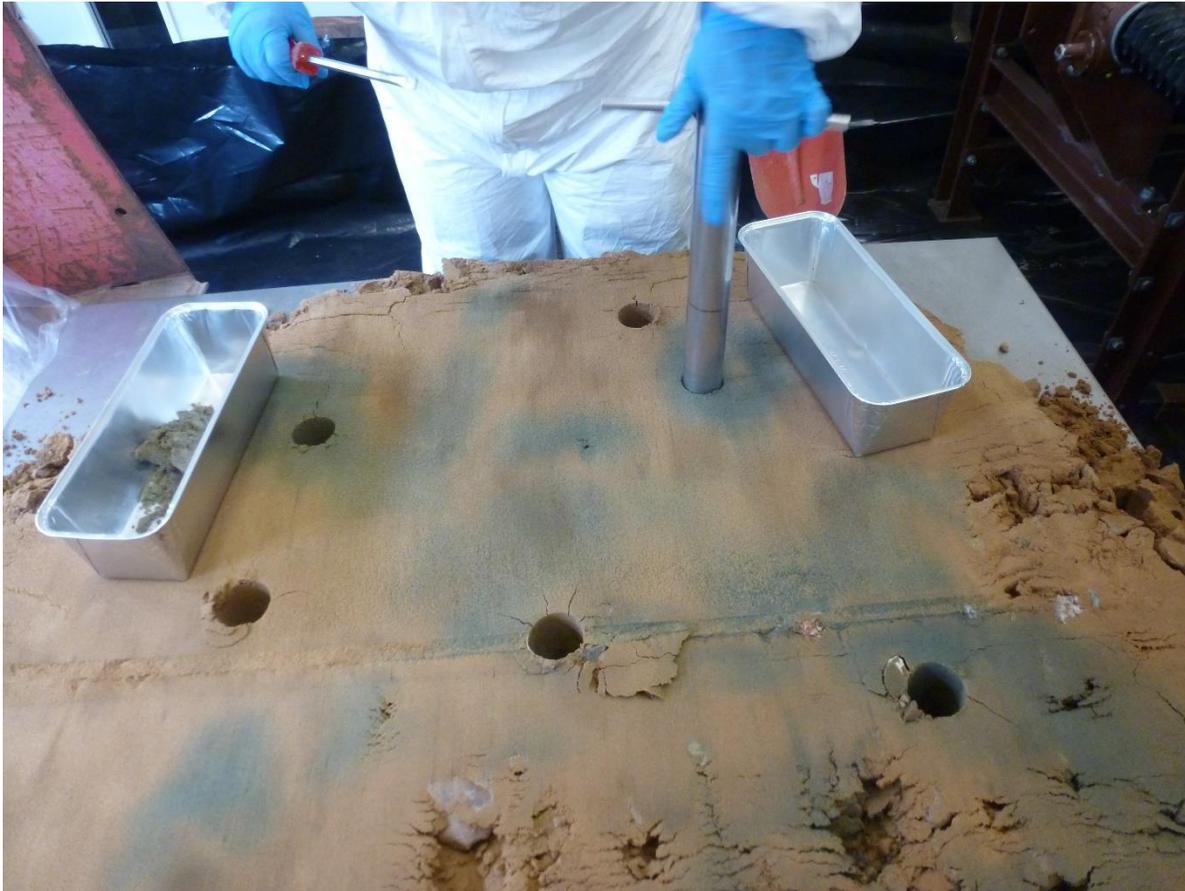
100-110 cm



110-120 cm

Experimentelles

Lysimeter Auflösung zum Versuchsende



Beprobung angefärbter bevorzugter Fließwege (Applikation mit Farbstoff an Versuchsende)

Experimentelles

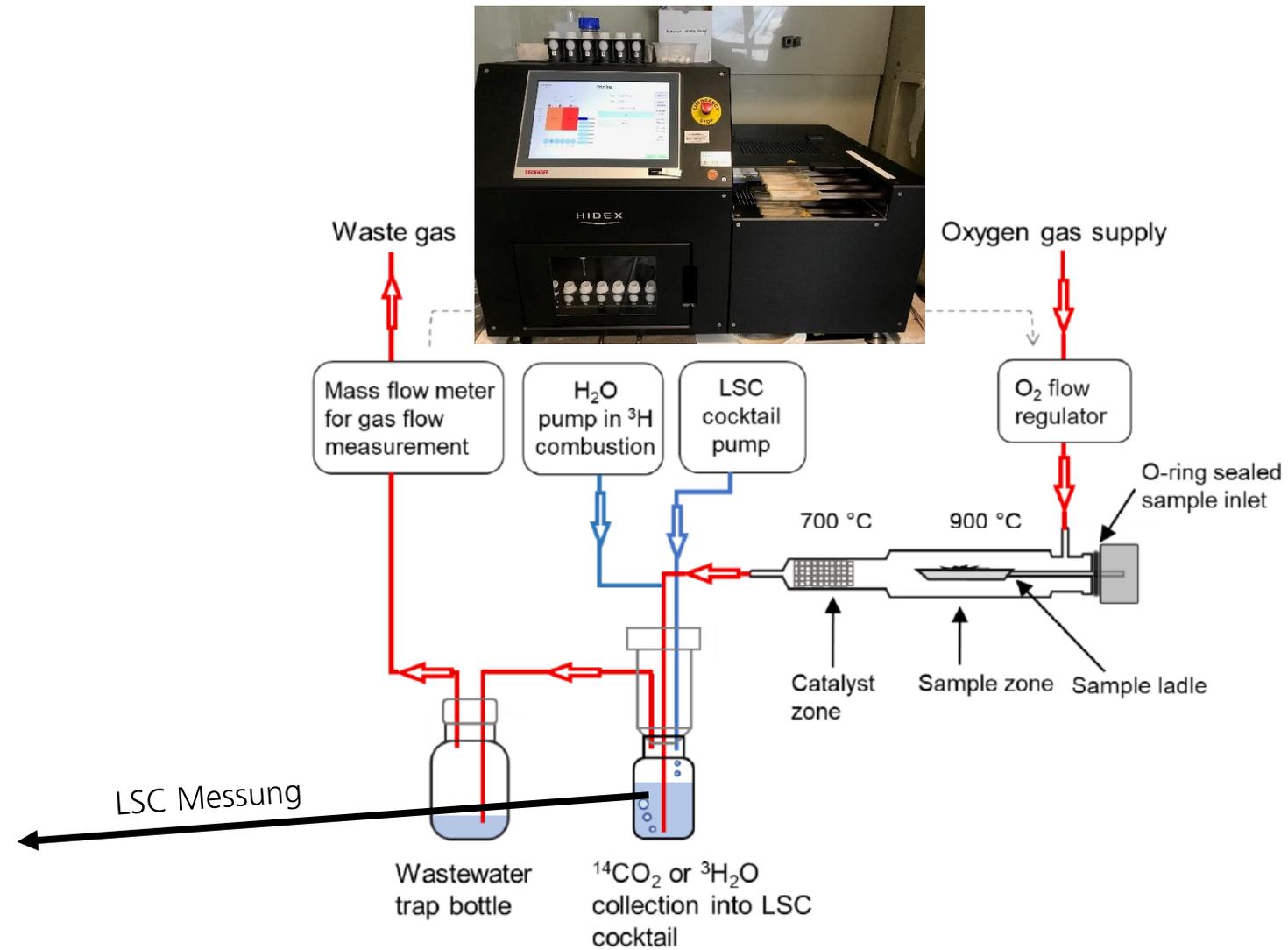
Messung der Gesamtradioaktivität

Verbrennung der Gesamtprobe im O₂-Strom

Auffangen der Verbrennungsgase (¹⁴CO₂)

Messung mittels Flüssigszintillation (LSC)

Max Probenmenge: 250 mg pro Verbrennung



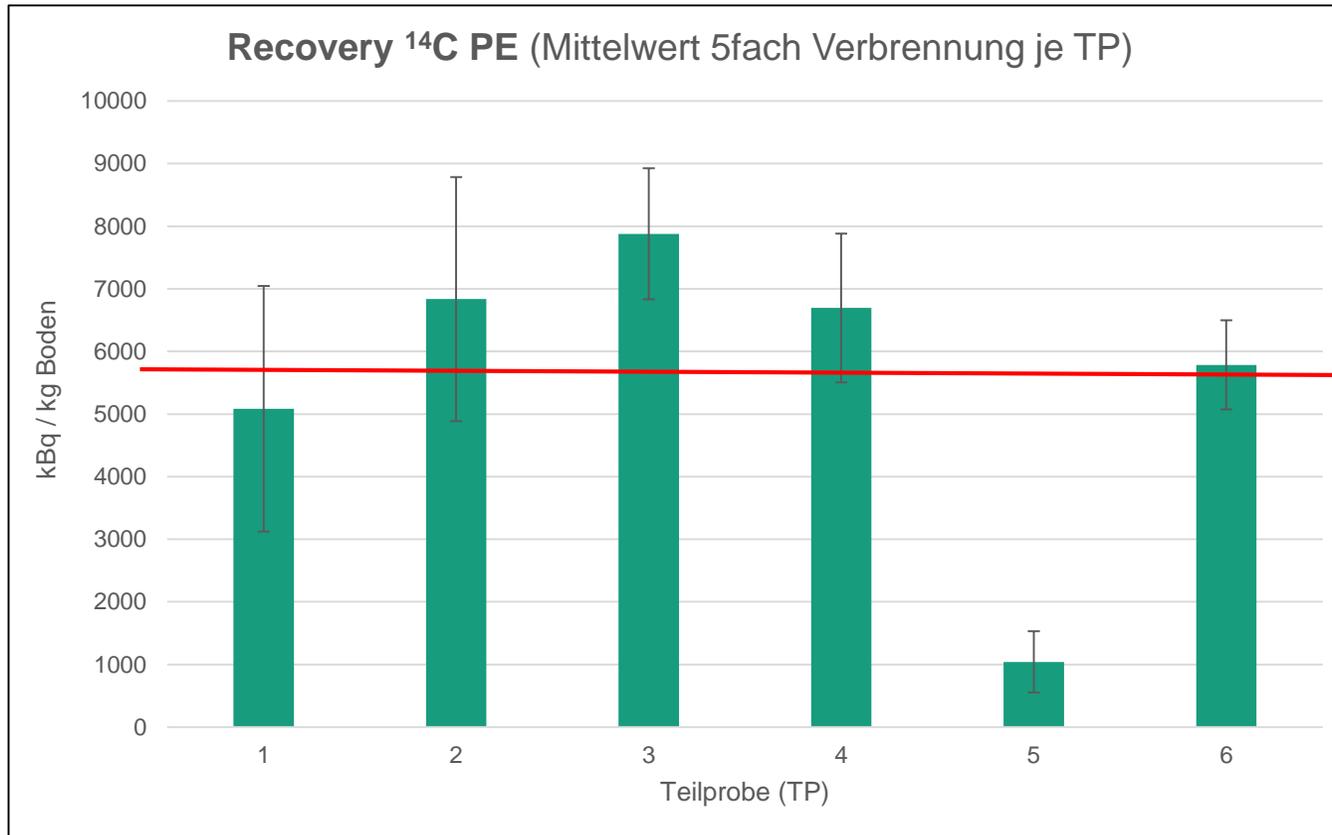
Das Funktionsprinzip des Hidex 600 OX Oxidizers

aus: Hidex 600 OX Oxidizer Bedienungsanleitung

Ergebnisse

Radioaktivität appliziert, Homogenität

- **Verbrennungsanalysen der ^{14}C -Lysimeter, Polyethylen Co-Polymer**
- **Homogenität der Proben, 0d (Teststart)**



Applikation rechnerisch:

- 5831 kBq pro kg (50 kg appliziert)
- 291,5 MBq gesamt appliziert

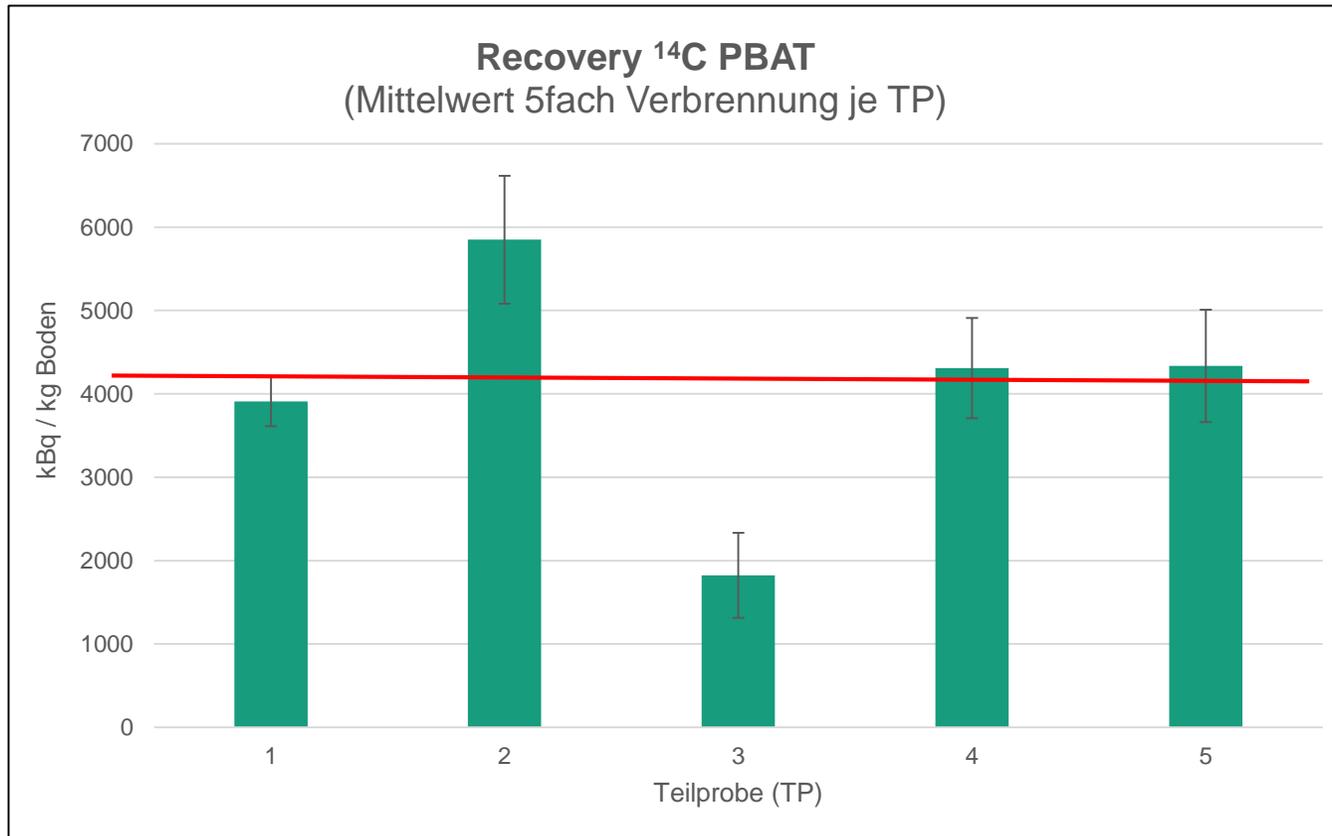
Mittelwert
(aus 30 Analysen):

95,2% AR

Ergebnisse

Radioaktivität appliziert, Homogenität

- **Verbrennungsanalysen der ^{14}C -Lysimeter, PBAT**
- **Homogenität der Proben, 0d (Teststart)**



Applikation rechnerisch:

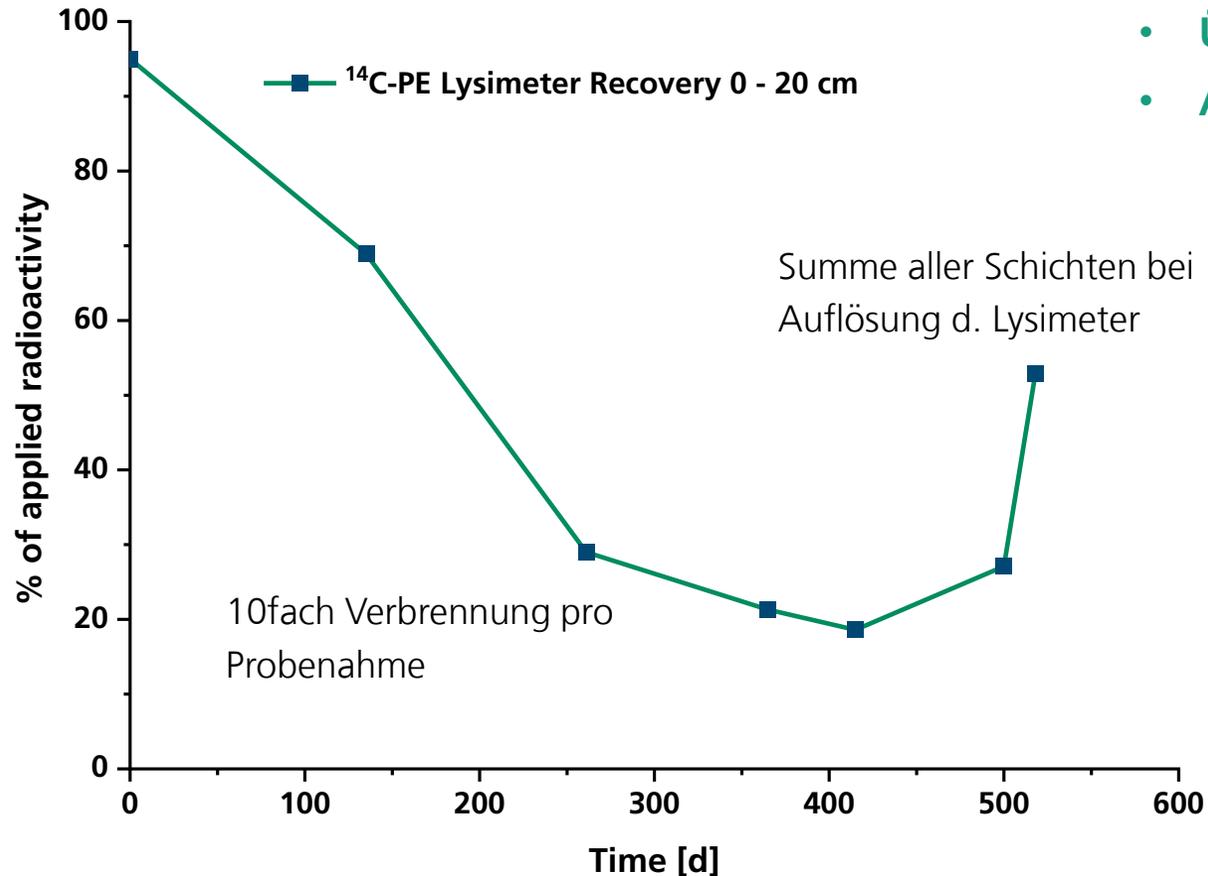
- 4125 kBq pro kg (50 kg appliziert)
- 206,3 MBq gesamt appliziert

Mittelwert
(aus 25 Analysen):

98,1% AR

Ergebnisse

Gesamtradioaktivität über die Zeit PE



Wichtigste Ergebnisse

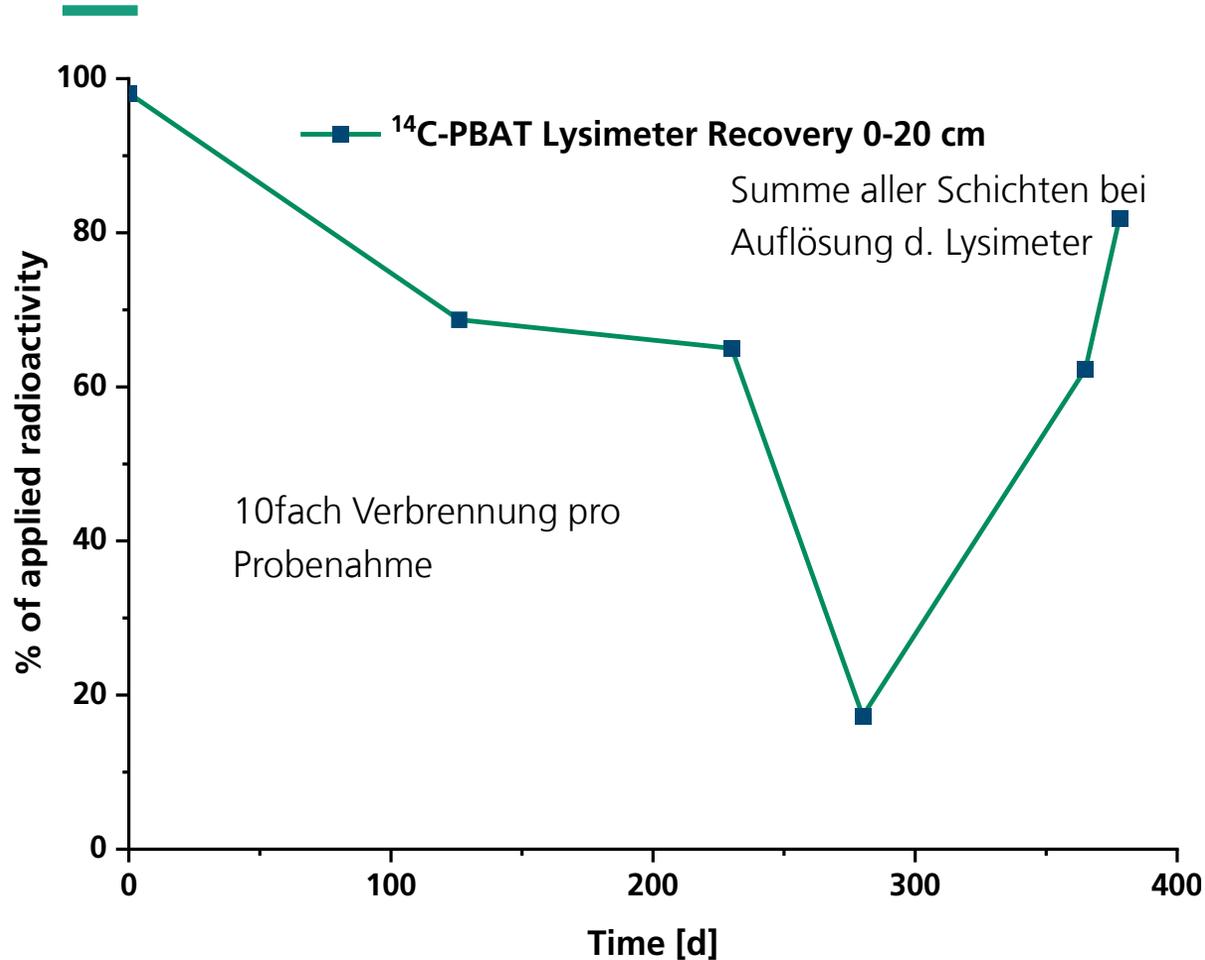
- **Überraschend starke Abnahme der Radioaktivität über die Zeit**
- **Auflösung bei Versuchsende wird mehr Radioaktivität gefunden**

Mögliche Ursache

- Messunsicherheit bei der Verbrennungsanalyse erklärt den Befund nicht
- Größter Unterschied zur Auflösungsprobe: Gesamtprobenmenge (≈ 100 g vs x kg pro Probe bei Auflösung)
- Probenahmefehler oder mögliche „Inhomogenisierung“ der Verteilung der Mikroplastikpartikel mit der Zeit
- Beobachtete kontinuierliche Abnahme muss als zufälliges Artefakt bewertet werden

Ergebnisse

Gesamtradioaktivität über die Zeit PBAT



Wichtigste Ergebnisse

- **Überraschend geringe Abnahme der Radioaktivität ein signifikanter Abbau, wie in der Literatur beschrieben, kann nicht beobachtet werden.**
- **Auflösung bei Versuchsende wird mehr Radioaktivität gefunden, ein Ausreißer bei PN 4**

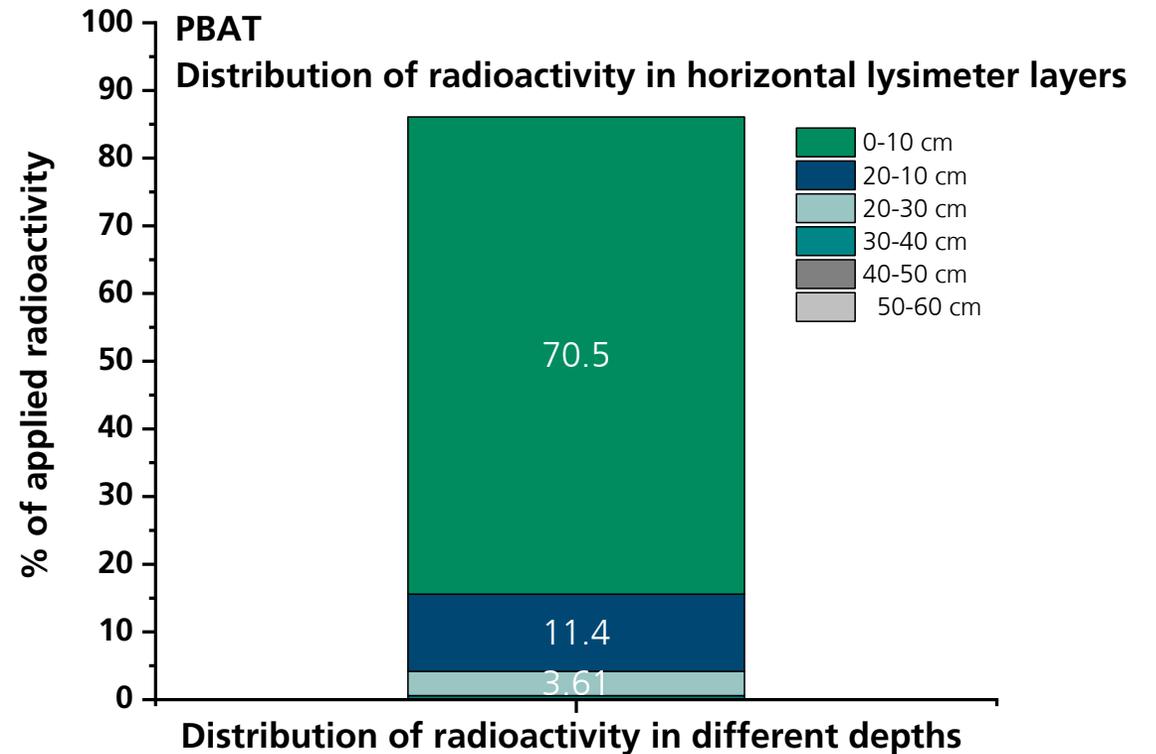
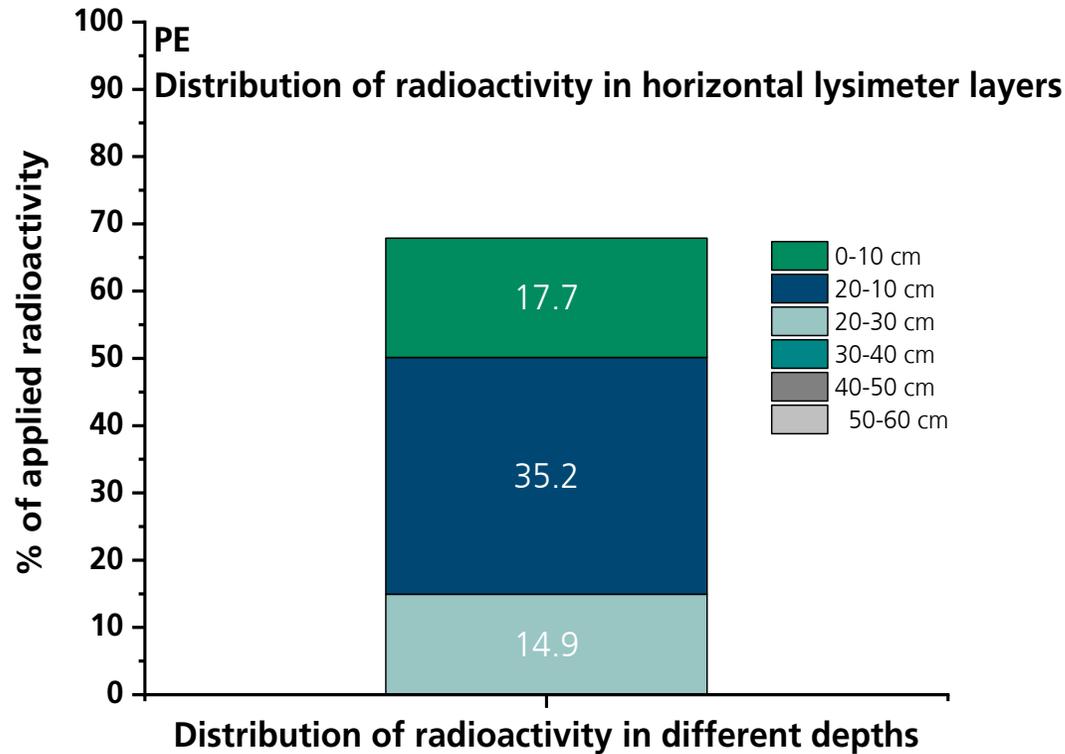
Mögliche Ursache

- Messunsicherheit bei der Verbrennungsanalyse erklärt den Befund nicht
- Größter Unterschied: Gesamtprobenmenge (≈100g vs kg pro Probe)
- Probenahmefehler oder mögliche „Inhomogenisierung“ der Verteilung der Mikroplastikpartikel mit der Zeit
- Beobachtete Kurve als zufälliges Artefakt, durch Ausreißer bei PN 4 eher bestätigt
- Aber: die letzte Probe belegt, dass kein signifikanter Abbau stattgefunden hat!

Ergebnisse

Verlagerung der Radioaktivität im Bodenkörper

- Praktisch keine Radioaktivität unterhalb von 30 cm detektierbar
- PBAT noch weniger mobil, als PE



Ergebnisse

Verlagerung der Radioaktivität

Leaching (Sickerwasser)

- **Gesamtsumme Sickerwasser im Versuchszeitraum:**
PE-Lysimeter: 591 Liter
PBAT-Lysimeter: 652 Liter
- In keiner Sickerwasserprobe konnte Radioaktivität nachgewiesen werden, auch nicht nach Filtration und Verbrennung der Filter
- In Kombination mit den Bodenuntersuchungen nach Auflösung der Lysimeter kann davon ausgegangen werden, dass die untersuchten Mikroplastikpartikel **kein Risiko durch Verlagerung und Leaching** darstellen

Pflanzenaufnahme

- In keinem Pflanzenteil (Salat und Winterweizen) konnte in einer Probe Radioaktivität nachgewiesen werden.
- Eine **Pflanzenaufnahme** des Mikroplastik oder von Abbauprodukten desselben **kann damit ausgeschlossen werden**

Weitere Ergebnisse (über die i-Mulch Arbeiten hinaus)

Charakterisierung der gefundenen Radioaktivität (PBAT)

- Praktisch keine Veränderung der Größenverteilung des extrahierbaren PBAT mit der Zeit. Bisher kein Hinweis auf Bruch der Polymerkette unter den experimentellen Bedingungen.
- Etwa 20% der Gesamtradioaktivität bleiben mit Chloroform nicht extrahierbar. NER(?)

0d Soxhlet extract

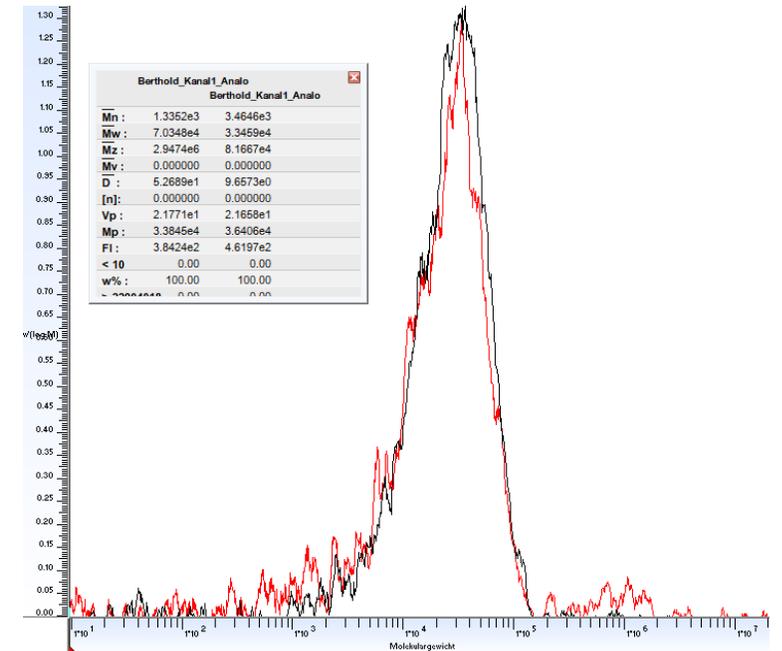
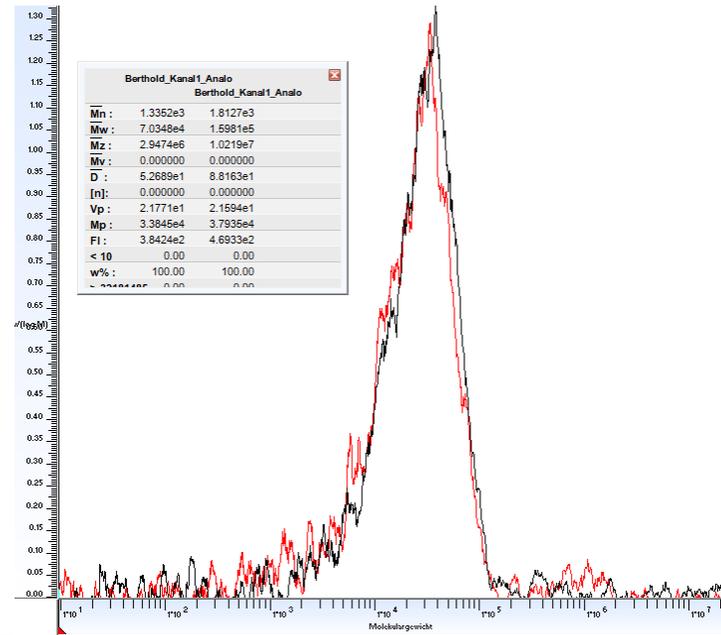
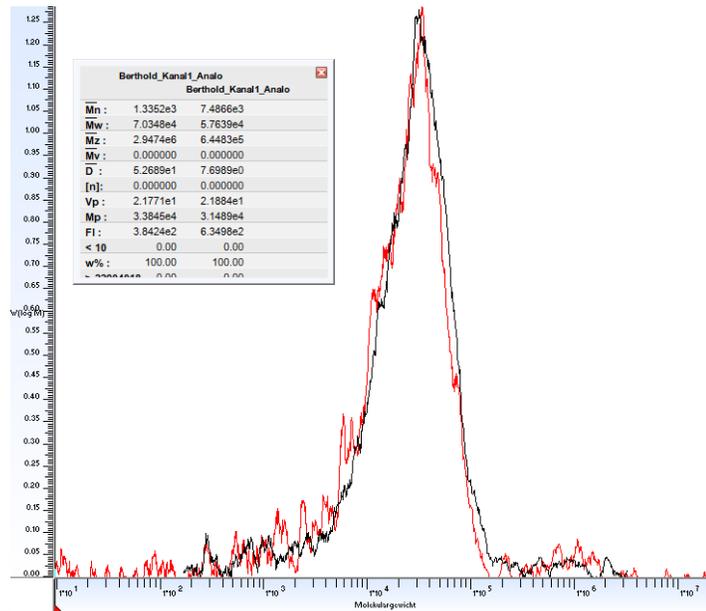
¹⁴C-PBAT pure material

126d Soxhlet extract

¹⁴C-PBAT pure material

383d Soxhlet extract

¹⁴C-PBAT pure material



Weitere Ergebnisse (über die i-Mulch Arbeiten hinaus)

Charakterisierung der gefundenen Radioaktivität (PE)

- Extraktion von PE-Copolymer ist komplex. Grundsätzliche Löslichkeit in Trichlorbenzol (TCB) bei erhöhter Temperatur bestätigt.

Aber:

- TCB ist bei 17°C eine feste Substanz. Extraktion nur unter hohen Temperaturen möglich und ebenso die anschließende GPC. Sehr spezielle Hochtemperatur-GPC notwendig.
- Arbeiten laufen derzeit, Ergebnisse sollten im Rahmen der SETAC vorgestellt werden.
(Presentation id*: 7254, B. Meisterjahn: „*Extraction and analysis of ¹⁴C-radiolabelled polymers from soil – results of a two years outdoor lysimeter study*“)

Kontakt

Dr. Dieter Hennecke
Abteilung Ökologische Chemie
Tel. +49 2972 302 209

dieter.hennecke@ime.fraunhofer.de

Fraunhofer IME-AE
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
www.ime.fraunhofer.de



Besonderer Dank an die beteiligten Laborteams:

Boris Meisterjahn, Eva-Maria Teggers, Nicola Schröder, Karlheinz Weinfurtner, Christoph Eggenstein-Deimel, Joana Bräutigam, Adisa Hasanbasic, Bernd Kruse, Ute Siebert, Mike Kruse

sowie das Team der Werkstatt:

Markus Pojda, Max Filusch und Dieter Struwe