

DISS.ETH NO. 30055

***Microplastic in soil - water dynamics,
hydrophobicity, and interactions***

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ANDREAS CRAMER

M.Sc., University of Bayreuth

born on 15.11.1985

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Andrea Carminati

Prof. Dr. Markus Flury

Prof. Dr. Michael Sander

Dr. Anders Kaestner

2024

Abstract

Soils are considered as large sinks of microplastic (MP, diameter < 5 mm). Sources of MP contamination are identified as mismanagement of plastic containing waste, the use of plastics in agriculture as well as the neglected life cycle of plastic containing products. The long-range transport of airborne MP, its subsequent deposition and the degradation of larger plastic fragments are a potential source and pathway of MP input into soils. Mechanisms of MP incorporation into the bulk soil include among others the plowing of agricultural fields and bioturbation. Since MP exhibits a low wettability, it has the potential of increasing the water repellency of soils. Various effects on plant-soil systems, water dynamics, soil respiration and soil aggregation have been reported depending on plastic type, size, shape, and state of degradation. Furthermore, MP seems to have the potential of being retained in soil, which might be related to its low wettability. The low wettability of MP acts to reduce the contact between MP and water. Water would bypass soil pores containing MP. Additionally, MP water repellency would drive MP to the air-water interface and could play a role in the displacement of MP. However, over time MP becomes part of the soil matrix and degradation processes are expected to increase MP wettability. Nevertheless, when pristine MP particles enter the soil, their low wettability might prevent extensive contact with soil water, and thus, degradation processes may be prevented and delayed. These wettability and transport dynamics need to be understood to predict the fate of MP in soils.

We hypothesize that MP increases soil water repellency. MP renders soil pores hydrophobic by creating a lower ratio of wettable to non-wettable surfaces. Thus, infiltrating and imbibing water bypasses those regions (s. CHAPTER 1 and 3). Bypassing low wettability areas prevents extensive contact between water and MP and diminishes MP transport with water flow (s. CHAPTER 3). Additionally, the wettability of MP in soils changes over time. Adsorption of soil water constituents like ferrihydrite increases the wettability of MP (s. CHAPTER 2). Contact angle (CA) measurements, either derived from capillary rise or the sessile drop method, were employed to quantify the wettability of MP in porous media. Additionally, neutron radiography and neutron combined X-ray tomography were applied to image and quantify water dynamics during repeated wetting and drying cycles in sand mixed with MP in increasing contents. Neutron imaging is a non-destructive method highly sensitive to hydrous materials and, thus, optimal to image water and MP distribution in porous media.

Generally, we observed that hydrophobic MP particles induce soil water repellency and that such an effect is MP content dependent. The interplay between wettable and non-wettable surfaces in soils determines the availability of flow paths for water. Imbibition and infiltration of water are impeded, resulting in decreased water contents and decelerated water flow. In

imbibition experiments (s. CHAPTER 1) we observed a gradual reduction of water saturation and extended time for water to flow to the top of samples with increasing in MP content. Water needs to bypass low wettability regions and entraps air. In infiltration experiments (s. CHAPTER 3), we observed that increasing MP contents gradually restrict water infiltration. Infiltrating water bypasses MP contaminated regions, leading to preferential and delayed but eventually rapid water infiltration and to lower water contents. Furthermore, MP content did not move significantly in the vertical direction of water flow. Water bypassing low wettability soil regions is considered a factor limiting MP transport in soils. Additionally, we observed that naturally occurring coating agents like ferrihydrite can change the wettability of MP in porous media (s. CHAPTER 2). Depending on polymer type, capillary driven imbibition of water into MP hotspots was facilitated by pre-coating the MP with ferrihydrite. We infer, an effective coating of particles via adsorption depends on the presence of functional groups on the MP surface. In contrast, in situ coating of MP hotspots with ferrihydrite suspensions during capillary rise did not change the wettability regardless of ferrihydrite concentrations, MP type or wetting and drying cycle. We argue that MP, due to its hydrophobic properties, had limited contact to ferrihydrite suspensions and adsorption of ferrihydrite only occurred on MP particles at the boundary of the MP hotspot.

Translated into a natural process, our experiments with wetting and drying cycles mimic fluctuating moisture conditions in the vadose zone. In nature, moisture conditions change numerous times and therefore might allow MP in soil to get in extensive contact with soil water. However, the initial low wettability of pristine MP would delay this process. The temporal dynamics of overcoming MP low wettability in natural soil environments is unclear. It most likely relates to its wettability since e.g., hydrolytic degradation processes in soils require water and furthermore, the presence of water is necessary for microorganisms and their enzymes to migrate towards MP. As the presence of water accelerates biotic and abiotic degradation processes, future research should focus on surface combined wetting kinetics of MP as a key factor to predict MP degradation under natural conditions and to understand transport mechanisms of environmentally altered MP.

Zusammenfassung

Böden sind große Senken für Mikroplastik (MP, Durchmesser < 5 mm). Als Quellen für die Kontamination mit Mikroplastik gelten die unsachgemäße Entsorgung von plastikhaltigen Abfällen, die Verwendung Plastik in der Landwirtschaft, sowie der vernachlässigte Lebenszyklus plastikhaltiger Produkte. Der Transport von MP über die Luft, seine Ablagerung und die Degradation größerer Plastikfragmente stellen eine Quelle für den MP-Eintrag in den Boden dar. Es gibt zahlreiche Mechanismen für die Aufnahme von MP in den Boden, z. B. Pflügen landwirtschaftlicher Felder und Bioturbation. Da MP eine geringe Benetzbarkeit aufweist, kann es die wasserabweisende Wirkung von Böden erhöhen. Je nach Plastiktyp, Größe, Form und Degradation wurden Auswirkungen auf das System Pflanze-Boden, die Wasserdynamik und die Bodenaggregation festgestellt. Darüber hinaus scheint MP im Boden zu verbleiben, was mit der geringen Benetzbarkeit von MP zusammenhängen könnte. Wasser würde die Bodenporen, die MP enthalten, umgehen. Die wasserabweisende Wirkung von MP würde dazu führen, dass MP an die Luft-Wasser-Grenzfläche gedrückt wird, was einen Transportweg für MP darstellen könnte. Mit der Zeit wird MP Teil der Bodenmatrix, und womöglich erhöht die Degradation ihre Benetzbarkeit. Bei ursprünglichen MP kann die geringe Benetzbarkeit den Kontakt mit Bodenwasser verhindern, so dass Abbauprozesse verzögert werden.

Wir stellen die Hypothese auf, dass MP die wasserabweisenden Eigenschaften des Bodens verstärkt. MP macht Bodenporen hydrophob, indem es das Verhältnis von benetzbaren zu nicht benetzbaren Oberflächen verändert. Wasser umfließt somit diese Regionen (s. KAPITEL 1 und 3). Ein Kontakt zwischen Wasser und MP wird verhindert und der MP-Transport mit dem Wasserfluss verringert (s. KAPITEL 3). Zusätzlich kann sich die Benetzbarkeit von MP in Böden im Laufe der Zeit verändern. Die Adsorption von Ferrihydrit kann die Benetzbarkeit von MP erhöhen (s. KAPITEL 2). Zur Quantifizierung der Benetzbarkeit von MP wurden Messungen des Kontaktwinkels durchgeführt, die entweder aus dem Kapillaraufstieg oder der Sessile-Drop-Methode abgeleitet wurden. Darüber hinaus wurden Neutronenradiographie und die kombinierte Neutronen-Röntgen-Tomographie eingesetzt, um die Wasserdynamik während wiederholter Befeuchtungs- und Trocknungszyklen in mit MP vermischem Sand abzubilden und zu quantifizieren. Die bildgebenden Neutronenverfahren sind eine zerstörungsfreie Methode, die sehr empfindlich auf wasserstoffhaltige Materialien reagiert und sich daher optimal für die Darstellung der Wasser- und MP-Verteilung in porösen Medien eignet.

Wir haben festgestellt, dass hydrophobe MP-Partikel die Wasserabweisung im Boden bewirken und dass dieser Effekt vom MP-Gehalt abhängt. Das Zusammenspiel zwischen

benetzbaren und nicht benetzbaren Oberflächen in Böden bestimmt die Verfügbarkeit von Fließwegen für Wasser. Imbibition und Infiltration von Wasser werden behindert, was zu verringerten Wassergehalten und verändertem Wasserfluss führt. Bei Imbibitionsexperimenten (s. KAPITEL 1) beobachteten wir mit zunehmendem MP-Gehalt eine zunehmende Verringerung der Wassersättigung und eine verlängerte Zeit, in der das Wasser an die Spitze der Proben fließt. Das Wasser muss die Bereiche mit geringer Benetzbarkeit umgehen und schließt dabei Luft mit ein. In Infiltrationsexperimenten (s. KAPITEL 3) beobachteten wir, dass steigende MP-Gehalte die Wasserinfiltration einschränken, was zu präferentiellen Fließwegen und niedrigem Wassergehalt führt. Infiltrierendes Wasser umgeht MP-kontaminierte Regionen, was zu einer verzögerten aber schließlich schnelleren Wasserinfiltration führt. Darüber hinaus hat sich der MP-Gehalt nicht mit vertikaler Richtung des Wasserflusses wesentlich verändert. Das Umfließen von Bodenregionen mit geringer Benetzbarkeit wird als ein Faktor angesehen, der den MP-Transport in Böden begrenzt. Weiter haben wir festgestellt, dass Ferrihydrit die Benetzbarkeit von MP in porösen Medien verändern kann (s. KAPITEL 2). Je nach Polymertyp wurde die kapillargetriebene Aufnahme von Wasser in MP-Hotspots durch eine Beschichtung von MP mit Ferrihydrit erleichtert. Wir schließen daraus, dass eine wirksame Beschichtung von Partikeln via Adsorption von der Anwesenheit funktioneller Gruppen auf der MP-Oberfläche abhängt. Im Gegensatz dazu führte die In-situ-Beschichtung von MP-Hotspots mit Ferrihydrit-Suspensionen nicht zu einer wirksamen Beschichtung, unabhängig von der Ferrihydrit-Konzentration, dem MP-Typ oder dem Befeuchtungs- und Trocknungszyklus. Wir vermuten, dass MP aufgrund hydrophober Eigenschaften nur begrenzt mit Ferrihydrit in Kontakt kam und Adsorption von Ferrihydrit lediglich auf MP Partikeln an der Grenze der MP-Hotspots stattfand.

Übertragen auf natürliche Prozesse imitieren diese Experimente mit Befeuchtungs- und Trocknungszyklen die schwankenden Feuchtigkeitsbedingungen in der vadosen Zone. In der Natur ändern sich die Feuchtigkeitsbedingungen und könnten dazu führen, dass MP im Boden verstärkt mit Bodenwasser in Kontakt kommt. Die anfängliche geringe Benetzbarkeit des MP würde diesen Prozess jedoch verzögern. Die nötige Zeit zur Überwindung der geringen Benetzbarkeit von MP unter natürlichen Bedingungen ist unklar. Wahrscheinlich hängt sie mit der Benetzbarkeit zusammen, da z. B. hydrolytische Prozesse in Böden die Gegenwart von Wasser voraussetzen und Mikroorganismen und ihre Enzyme Wasser zur Migration benötigen. Da das Vorhandensein von Wasser biotische und abiotische Abbauprozesse beschleunigt, sollte sich die künftige Forschung auf die Kinetik der kombinierten Oberflächenbenetzung von MP als Schlüsselfaktor für die Vorhersage des MP-Abbaus unter natürlichen Bedingungen und für das Verständnis der Transportmechanismen von umweltverändertem MP konzentrieren.