



Einfluss der kurzfristigen Exposition von Mikroplastik auf gelöste organisch-chemische Mikroverunreinigungen in kommunalen Kläranlagen

Michael Sturm, Dennis Schober, Katrin Schuhen

Wasser 3.0 / abcr GmbH

Abstract

Das Wasser, das in die Kläranlagen gelangt, stellt die Betreiber zunehmend vor Herausforderungen. Immer öfter findet sich im Niederschlagswasser sowie im Abwasser und im Klärschlamm eine wachsende Menge an Mikroplastik, beispielsweise durch Fasern aus Synthetikkleidung wie Fleecejacken, Reifenabrieb oder aufgrund des Eintrags aus industriellen Prozessen. Noch sind die Einflüsse und Auswirkungen von Mikroplastikpartikeln auf die Umwelt und den Menschen nicht vollständig wissenschaftlich untersucht. In einem 2016 vorgestellten Konzept zur Entfernung von Mikroplastik aus dem Wasser, beschreiben Herbort und Schuhen einen neuen, adaptiven und zugleich modular einsetzbaren Ansatz (Agglomerations-Fixierungs-Prozess, AFP). Während der Pilotversuche zur Eliminierung von Mikroplastik in einer kommunalen Kläranlage in Deutschland wurde mittels zusätzlicher Mikroplastikfracht (Spiking) gearbeitet, um den kontinuierlichen Betrieb einzustellen und die Eliminationsleistungen zu ermitteln. Zusätzlich wurde der Einfluss dieser kurzzeitigen (Zeit des prozessbedingten Mikroplastik-Spikings bis zum Austrag der Agglomerate < 3 min) Mikroplastikexposition auf gelöste Mikro Schadstoffe in kommunalen Kläranlagen untersucht. Die Ergebnisse werden in dieser Publikation vorgestellt.

Einleitung

Die Schadstoffentfrachtungsziele für organisch-chemische Umweltbelastungen, zu denen neben gelösten organisch-chemischen Verbindungen wie Pharmazeutika, Pharmazeutikarückstände und Pestiziden und auch dispergierte organisch-chemische Verbindungen wie Kunststoffe bzw. Mikroplastik gehören, werden derzeit für kommunale Kläranlagen noch nicht im Einzelfall geregelt, obwohl bereits in vielen Gewässern die gesetzlich vorgegebenen Umweltqualitätsnormen überschritten werden (Harmancioglu et al. 1998, Kim and Zoh 2016) (Abbildung 1).

Für die Verringerung der gelösten Mikro Schadstoffe stehen sowohl quellen-

orientierte als auch nachsorgende Maßnahmen zur Verfügung, die jeweils ihre spezifischen Vor- und Nachteile haben (ICPR 2012, 2019, Loucks and van Beek 2017). Allerdings sind die Maßnahmen unterschiedlich weit entwickelt und derzeit entfernt von einer wirtschaftlichen Standardlösung.

Während für nachsorgende Maßnahmen die Techniken für eine 4. Reinigungsstufe (z.B. Einsatz von Aktivkohle, Membranfiltrationen oder Ozon) gegenüber gelösten Mikro Schadstoffen eingesetzt werden, die jedoch vielfältige Einschränkungen besitzen, ist die Situation im Bereich Mikroplastik (Plastikpartikel < 5 mm) vor allem im Bereich der 4. Reinigungsstufe kaum berücksichtigt (Rudloff et al. 2018).

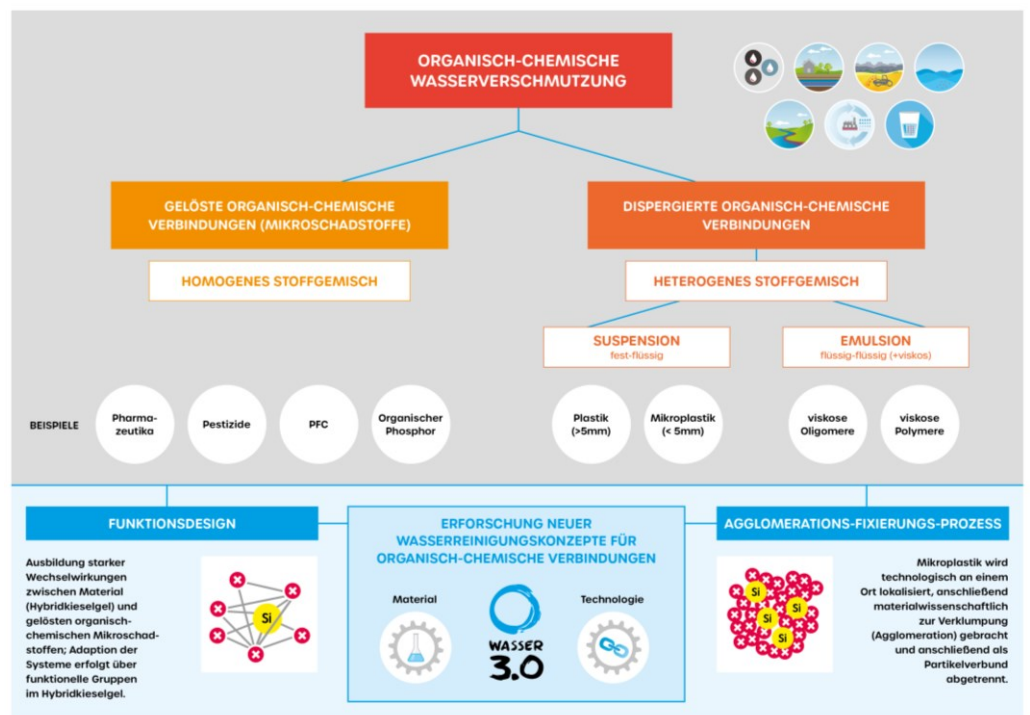


Abb. 1: Übersicht über organisch-chemische Umweltbelastungen und Lösungskonzepte von Wasser 3.0 (© Wasser 3.0)

Bei Monitorings von Mikroplastik in der Umwelt fällt auf, dass sich besonders in der Nähe von Industriegebieten, besonders der Plastikindustrie, erhöhte Mikroplastikkonzentrationen in Seen, Flüssen, Ufersedimenten und an Stränden finden (Karlsson et al. 2018, Mani et al. 2015, Lechner et al. 2014). Primäres und sekundäres Mikroplastik (MP) gelangt über Abwasser in die Kläranlagen.

An Einleitstellen kommunaler Kläranlagen wurden bereits erhöhte Mikroplastikkontaminationen festgestellt (Mani et al. 2015, Browne et al. 2011). Innerhalb des Klärprozesses wird ein Großteil der Partikel (i.d.R. Partikel mit Dichten $> 1 \text{ g/cm}^3$) in den Klärschlamm überführt (Tabelle 1).

Die Entfernung des Großteils des Mikroplastiks kann unter anderem mit dem spezifischen Verhalten der Mikroplastikfracht innerhalb des Klärprozesses in Abhängigkeit von Teilchengröße und Dichte erklärt werden (Sturm and Schuhen 2019). Die Ergebnisse der aktuellen Studien liefern jedoch keine belastbaren und reproduzierbaren Daten sowie sehr diverse Entfernungsraten für Mikroplastik innerhalb der drei Reinigungsstufen im Klärprozess (Talvitie et al. 2017a, Mintenig et al. 2016, EUWID 2019, Murphy et al. 2016). Auch an analytischen Standardmethoden fehlt es bisher (Rocha-Santos and Duarte 2015).

Aus dem Abwasser können Kunststoffpartikel grundsätzlich über Überläufe der Kanalisation (Mischwasser Entlastungen), unbehandeltes Wasser aus der Trennkanalisation, Restgehalte im behandelten Abwasser oder stoffliche Klärschlammverwertung in die Umwelt gelangen (Napper and Thompson 2016, Browne et al. 2011, Sturm and Schuhen 2019). Auch das Umweltverhalten der Mikroplastikpartikel ist bisher nicht eindeutig geklärt.

Verschiedene Studien zeigen, dass Mikroplastik in der Lage ist, organische Spurenstoffe und teilweise auch Schwermetalle aus Wasser zu adsorbieren und transportieren (Ziccardi et al. 2016, Bakir et al. 2012). Auch können enthaltene Additive wie beispielsweise Weichmacher oder Flammschutzmittel vom Mikroplastik ins Wasser abgegeben werden (Hahladakis et al. 2018, Bergmann et al. 2015). Mikroplastik stellt nach aktuellem Stand der Forschung eine nicht weg zu diskutierende Belastung der Umwelt dar. (Talvitie et al. 2017a, Talvitie et al. 2017b, Mason et al. 2016). Die Auswirkungen bzw. der Einfluss von Mikroplastikpartikel auf die Konzentrationen von gelösten Mikroschadstoffen innerhalb von Kurzzeitexpositionen wurden bisher in Realumgebungen einer Kläranlage nicht untersucht. Diese Lücke wird durch diese Publikation geschlossen.

Material und Methoden

Chemikalien

Zur Agglomeration des Mikroplastiks wurde abcr eco Wasser 3.0 PE-X® wastewater (AB 930003) von der Firma abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland genutzt. Hierbei handelt es sich um eine Organosilan basierte Mischung verschiedener Chemikalien, welche speziell zur Agglomeration von Mikroplastik in Wasser entwickelt wurde.

Als Mikroplastik wurde unbehandeltes Kunststoffgranulat aus der Kunststoffindustrie verwendet. Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) wurden von Lyondellbasell Rotterdam, Niederlande bezogen; Copolyester (CoPES) von EMS-Grilltech, Domat/Ems, Schweiz.

Technologie

Bei dem Reaktor zur Mikroplastikentfernung handelt es sich um eine vollautomatisierte Pilotanlage, welche von der Firma Zahnen Technik GmbH Arzfeld, Deutschland in Kooperation mit Wasser 3.0, Karlsruhe, Deutschland entwickelt und in einen ISO-Container verbaut wurde. Den Kern stellt ein Edelstahlzylinder mit einem maximalen Fassungsvermögen von $1,2 \text{ m}^3$ dar. Er verfügt über ein spezielles Rührwerk, das in Wasser suspendierte Plastikpartikel effektiv in einer Trombe sammeln kann. Der Zylinder kann über Zentrifugalpumpen befüllt und entleert werden.

Die Dosierung des Agglomerationsreagenzes erfolgt automatisiert über eine Dosierpumpe. Die Steuerung der gesamten Pilotanlage erfolgt zentral über eine Steuereinheit.

Partikelzählung mittels FlowCam®

Zur Partikelzählung wurde eine FlowCam® 8400 genutzt, welche mit einer $300 \mu\text{m}$ Durchflussszelle und einem 4x Objektiv ausgestattet ist. Die minimale Partikelgröße wurde auf $20 \mu\text{m}$ eingestellt. Es wurde jeweils eine Probenmenge

Tab. 1: Zusammenfassung verschiedener Studien zum Monitoring von Mikroplastik in Klärschlamm und Abwasser.

Land	Klärschlamm [MP / kg trocken]	Zufluss [MP / l]	Abfluss [MP / l]	Entfernung [%]	Quellen
Niederlande			9-91		(Leslie et al. 2013)
Sweden	$16.7 \pm 1.96 \times 10^3$	15.1 ± 0.89	$8.3 \pm 0.9 \times 10^{-3}$	$> 99,9$	(Magnusson and Nören 2014)
Finnland		627	33	95	(Heinonen and Talvitie 2014)
Deutschland	$1 - 24 \times 10^3$		0,26-13,7		(Mintenig et al. 2016)
USA			0,004-0,2		(Mason et al. 2016)
USA		133	5,9	95,6	(Michielssen et al. 2016)
Dänemark		$18.3 - 2.2 \times 10^3$	29-447	99,3	(Simon et al. 2018)
China	$22.7 \pm 12.1 \times 10^3$				(Li et al. 2018)

von 10 ml bei einer Durchflussrate von 3 ml/min und Bildrate von 21.82 fps gemessen. Die Daten wurden mit der Software VisualSpreadsheet 4.10.8 analysiert.

Die Probenahme für die Partikelzählung erfolgt mit einer 20 ml Spritze, mit welcher an einem Ventil in mittlerer Höhe des Reaktors bei eingeschaltetem Rührwerk eine Probe entnommen wurde. Die Probennahmen und Messungen wurden in fünffacher Ausführung durchgeführt.

Bestimmung weiterer Wasserparameter

In der folgenden Tabelle 2 sind die weiteren Wasserparameter aufgelistet, welche von der Limbach Analytics GmbH, Mannheim, Deutschland bestimmt wurden.

Weiterhin wurden

- **Schwermetalle:** Blei, Cadmium, Chrom, gesamt Kupfer, Nickel, Zink: DIN EN ISO 17294-2:2005-02. Quecksilber: DIN EN 1483:2007-07
- **Phosphor, gesamt:** DIN EN ISO 17294-2:2005-02
- **Arzneimittelrückstände:** 10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin, Azithromycin, Bezafibrat, Candesartan, Carbamazepin, Ciprofloxacin, Clarithromycin, Dehydrato-Erythromycin A (= anhydro-erythromycin), Diclofenac, Erythromycin A, Gabapentin, Hydrochlorothiazid, Ibuprofen, Irbesartan, Metoprolol Sulfamethoxazol: LAM-MLC.M.0051;

Metformin, Guanylarnstoff LAM-MLC.M.0051/Hypercarb.

- **Röntgenkontrastmittel:** Amidotrizoesäure / Diatrizoat, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopromid: LAM-MLC.M.0051/LV.
- **Pestizide:** Carbendazim, DEET, Mecoprop, Terbutryn: DIN 38407-35:2010-10.
- **Korrosionsschutzmittel:** Benzotriazol LAM-MLC.M.0050 Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol LAM-MLC.M.0050.
- **Komplexbildner:** DTPA, EDTA, NTA: DIN EN ISO 16588:2004-02.
- **Weitere Chemikalien:** Melamin: LAM-MLC.M.0051.
- **Perfluorierte Tenside:** PFBA, PFBS, PFOA, PFOS: DIN 38407-42:2011-03 .
- **Synthetische Duftstoffe:** AHTN, HHCB: LAM-MGC.M.0003.
- **Flammschutzmittel:** TCEP, TCPP: LAM-MGC.M.0003.
- **Synthetische Süßstoffe:** Acesulfam, Cyclamat: LAM-MLC.M.0050, Sucralose LAM-MLC.M.0050/LV.

bestimmt.

Versuchsdurchführung:

Die Versuche wurden in einer kommunalen Kläranlage mit drei Reinigungsstufen in Südwestdeutschland durchgeführt. Der Reaktor wurde mit 1.2 m³ gereinigtem Abwasser aus dem Kläranlagenablauf befüllt. Anschließend wurde eine definierte Menge Mikroplastik (Spiking) zugegeben.

Das Spiking mit Mikroplastik hat den Vorteil, dass die Entfernungseffizienz über eine einfache Partikelzählung mittels FlowCam® direkt während des Versuchs bestimmt werden kann.

Zugegeben wurden im ersten Versuch 1,5 g PE und 1,5 g CoPES. In Versuch 2 und 3 wurden 1,5 g CoPES und 2,5 g PE bzw. 2,5 g PP zugegeben.

Gleichung 1

$$\text{Entfernungseffizienz} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{Partikel nach Entfernung} - \text{Partikel vor Spiking}}{\text{Partikel nach Spiking} - \text{Partikel vor Spiking}} \right)$$

Nach Zugabe des Mikroplastiks wurde der Entfernungsprozess gestartet.

Die zugegebene Menge Wasser 3.0 PE-X® betrug 3 ml pro Batch. Der Versuch dauerte bis zur Entnahme der Agglomerate T = 150 sec. Die Agglomerate wurden mittels Entfernungstechnik kontinuierlich entfernt. Die Entnahme der Proben zur Partikelzählung mittels FlowCam® erfolgte jeweils nach dem Befüllen des Reaktors, nach der Zugabe des Mikroplastiks und nach Abschluss des Entfernungsprozesses.

Die Entfernungseffizienzen in Prozent werden über die Mittelwerte der Messungen nach Gleichung 1 berechnet.

Die Entnahme der Proben für die weiteren Wasserparameter erfolge jeweils nach dem Befüllen des Reaktors und nach Abschluss des Entfernungsprozesses. Zusätzlich wurden im Verlauf der Pilotierungswoche (vom 04.07.2019 bis 11.07.2019) Proben entnommen und auf Partikelfracht und allgemeine Wasserparameter untersucht.

Ergebnisse und Diskussion:

Abwasserparameter und Partikelbelastung im Wochenverlauf

Die Partikelbelastung im Kläranlagenablauf (Abbildung 2) zeigt eine deutliche Varianz zwischen den verschiedenen Probennahmen auf und bewegt sich im Mittel zwischen 99 und 201 Partikel pro ml. Die Messwerte vom 10.07.2019 und 11.07.2019 zeigen, dass es auch bei Probennahmen am selben Tag deutliche Unterschiede in der Partikelbelastung gibt. Die Partikelbelastung ist auf Reste der im Klärprozess abgebauten organischen Substanz und Mikroorganismen wie Algen und auf Mikroplastik zurückzuführen.

Bei einer Beprobung mehrerer deutscher Kläranlagen wurden Mikroplastikkonzentrationen von 0,26 bis 13,7 Mikroplastikpartikel / Liter (MP/l) im Kläranlagenablauf festgestellt (Mintenig et al.

Tab. 2: Gemessene Abwasserparameter und Prüfverfahren

Abwasserparameter	Prüfverfahren
pH-Wert	DIN EN ISO 10523:2012-04
Messtemperatur pH-Wert	DIN 38404-4:1976-12
el. Leitfähigkeit (25 °C)	DIN EN 27888:1993-11
TOC	DIN EN 1484:1997-08
DOC	DIN EN 1484:1997-08
CSB	DIN 38409-41:1980-12
BSB5	DIN EN 1899-2:1998-05
Ammonium-N	DIN 38406-5:1983-10
Nitrit-N	DIN EN 26777:1993-04
Nitrat-N	DIN EN ISO 10304-1:2009-07
Summe anorg. Stickstoff	berechnet

2016). Der Vergleich mit der Gesamtpartikelbelastung zeigt, dass die Belastung mit natürlichen Partikeln aus dem Klärprozess, die Belastung mit Mikroplastik um mehrere Größenordnungen übersteigt.

Umgerechnet auf das Fassungsvermögen des Reaktors der Pilotanlage von 1,2 m³ ergäbe sich so eine Anzahl von 312 bis 16.440 Mikroplastikpartikel pro Versuchsdurchlauf. Diese starke Hintergrundbelastung mit natürlichen Partikeln ist der Grund, warum die selektive Analytik von Mikroplastik in Umwelt- und Abwasserproben bisher sehr aufwändig ist und für eine kontinuierliche Prozesskontrolle innerhalb der Reinigungsstufen der Kläranlage nicht geeignet ist.

Um Mikroplastik von natürlichen Partikeln unterscheiden zu können, muss zunächst im ersten Aufarbeitungsschritt die Anzahl der natürlichen Partikeln durch eine Dichteseparation und einer selektiven Zersetzung natürlicher organischer Partikel stark verringert werden (Mintemig et al. 2016, Rocha-Santos and Duarte 2015).

Da hier nicht alle natürlichen Partikel entfernt werden können, bedarf es anschließend einer selektiven Analytik mit chemischer Charakterisierung der verbleibenden Partikel, um gezielt Plastikpartikel detektieren zu können. Zusätzlich benötigt man spezielle Vorkehrungen, um die Kontamination mit Mikroplastik aus der Umgebungsluft oder Laborgeräten und Materialien bei Probennahme und -aufarbeitung auf ein Minimum zu reduzieren.

Die Analytik von Mikroplastik ist daher sehr zeitintensiv, Fehleranfällig und bedarf spezieller Messinstrumente, welche an vielen Forschungseinrichtungen nicht verfügbar sind. Um die Problematik der aufwändigen Mikroplastikanalytik zu umgehen, wurde für Ermittlung der Entfernungseffizienz das verwendete Wasser mit Mikroplastik gespiked, um die Mikroplastikbelastung mittels einfacher Partikelzählung sichtbar machen zu können und die Kurzzeitinteraktion mit

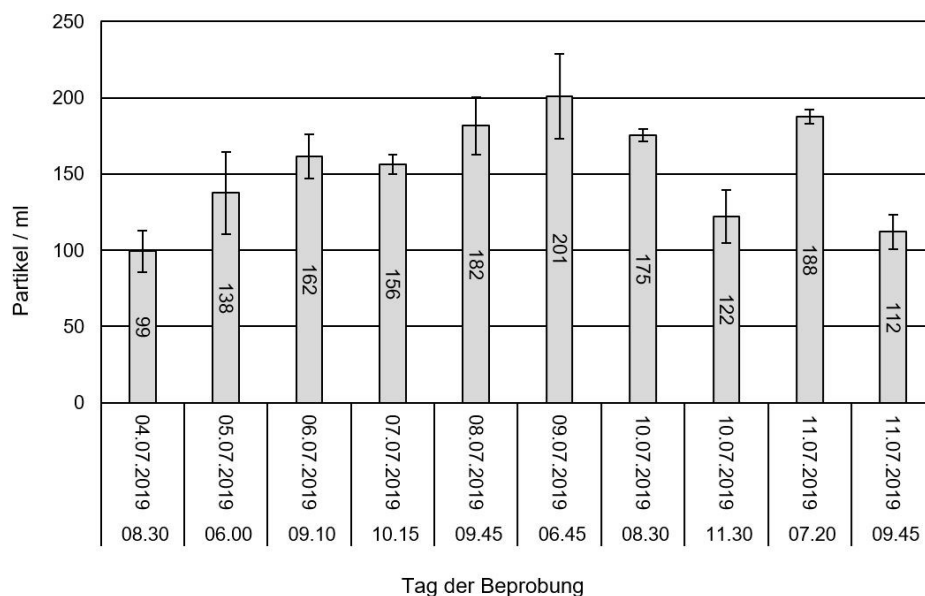


Abb.2: Wochenverlauf der Gesamt-Partikelbelastung (Mikroplastik und natürliche organische Materialien) im gereinigten Abwasser des Kläranlagenablaufes (Nachklärung).

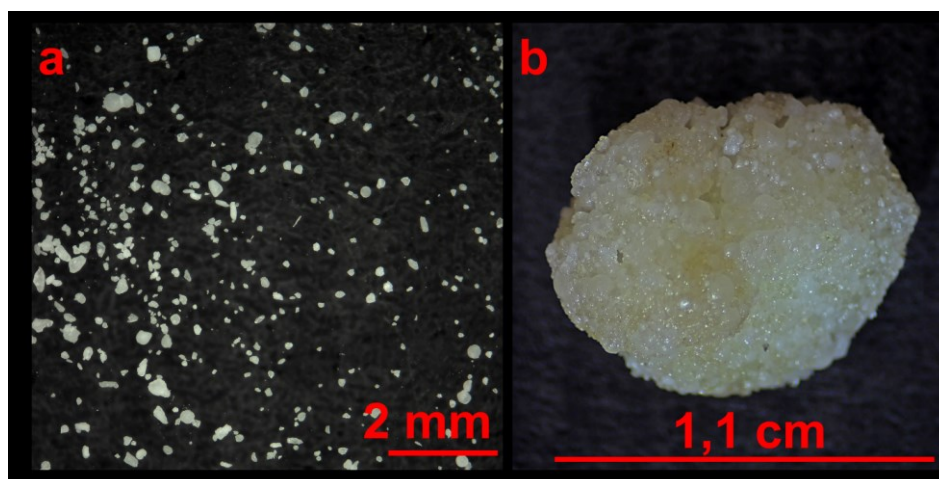


Abb.3: Aufnahme von (a) Mikroplastik (PE, PP und CoPEs 1:1:1); (b) Agglomerat aus Mikroplastik und Wasser 3.0 PE-X® nach dem Entfernungsprozess.

gelösten organischen Mikroschadstoffen zu untersuchen.

Bestimmung der Entfernungseffizienz von Mikroplastik

Nach Zugabe des Mikroplastiks (Abbildung 3a) schwimmt PE und PP auf, CoPEs sinkt aufgrund der höheren Dichte ab. Nach Einschalten des Rührwerks verteilt sich das Mikroplastik zunächst im Wasser und wird dann in der Trombe gesammelt.

Nach Zugabe von Wasser 3.0 PE-X® bilden sich im Verlauf von wenigen Sekunden erste Agglomerate in der Trombe, welche in den weiteren 150 sec. des Rührens an Größe zunehmen und das freie Mikroplastik aufnehmen. Nach

dem Abschalten des Rührers schwimmen zahlreiche Agglomerate im Größenbereich von 1 bis 3 cm auf. Diese Agglomerate können innerhalb des Prozesses kontinuierlich entfernt werden (Abbildung 3b) (Herbort and Schuhen 2016, Herbort et al. 2018b, Herbort et al. 2018a).

Es konnten Entfernungseffizienzen zwischen 36 und 99% erreicht werden, wobei die Werte aufgrund der nicht standardisierten Entnahme und Dosierung der Messprobe in die FlowCam® sehr fehleranfällig sind. Dies ist unter anderem der Dichteverteilung der Partikel geschuldet.

Da Wasser 3.0 PE-X® nur selektiv Mikroplastikpartikel entfernt, kommt es zu keiner weiteren Verringerung der Partikelbelastung in Wasser. Vorher gemessene natürliche Partikelzahlen bleiben unverändert.

Untersuchungen der Veränderungen der Belastungswerte der gelösten organisch-chemischen Mikroschadstoffe vor und nach der Mikroplastik-elimination

Die weiteren gemessenen Abwasserparameter (Tabelle 4 im Anhang) zeigen keine auffälligen Schwankungen im Wochenverlauf. Das kurzzeitige Spiking der Abwasserprobe mit Mikroplastik hat keine signifikanten Einflüsse.

Die allgemeinen Abwasserparameter sind typisch für gereinigtes kommunales Abwasser. Der pH-Wert liegt im neutralen Bereich und die Leitfähigkeit ist mit 792-861 µS/cm nicht deutlich erhöht. Die Werte von TOC (7,7-9,3 mg/l), DOC (6,9-7,6 mg/l) und CSB (19-25 mg/l) lassen auf eine gute Reinigungsleistung der Kläranlage schließen.

Die Werte für Stickstoff und Phosphor liegen ebenfalls deutlich unterhalb den in Deutschland geltenden Grenzwerten AbwV (2018). Der Abwasseraufschluss zeigt, dass keine Schwermetallbelastung vorliegt. Die Arzneimittelrückstände bewegen sich in einem für gereinigtes kommunales Abwasser normalen Bereich (Rößler et al. 2018, Sacher 2014).

Lediglich Guanylarnstoff, mit Werten zwischen 47-69 µg/l, ist leicht erhöht. Röntgenkontrastmittel wurden in allen Proben nachgewiesen und werden vermutlich durch zwei Krankenhäuser im Einzugsgebiet eingetragen. Dies ist die einzige Stoffklasse, welche deutliche Schwankungen zwischen den verschiedenen Proben aufweist.

Da das Einzugsgebiet Landwirtschaftlich geprägt ist, finden sich auch Pestizide in allen Proben. Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner, synthetische Duftstoffe, Flammschutzmittel und synthetische Süßstoffe liegen in einem typischen Bereich für gereinigtes kommunales

Abwasser und zeigen keine Auffälligkeiten. Perfluorierte Tenside konnten in keiner der Proben nachgewiesen werden.

Die Betrachtung der weiteren Wasserparameter (Tabelle 3 und Tabelle 4 im Anhang) fallen vor und nach der Mikroplastikentfernung unterscheiden keine regelmäßigen Unterschiede auf. Die Unterschiede der allgemeinen Wasserparameter, Schwermetalle und organischen Spurenstoffe bewegen sich im Bereich normaler Messschwankungen.

Die einzigen Parameter, welche nach der Mikroplastikentfernung erhöht scheinen, sind TOC (inlet 7,7-8,7 mg/l; outlet 8,3-8,8 mg/l), DOC (inlet 6,9-7,5 mg/l; outlet 6,7-7,4 mg/l) und CSB (inlet 19-20 mg/l; outlet 22-25 mg/l). Da sich die Unterschiede jedoch im Bereich weniger mg/l bewegen, liegt dies auch im Bereich der Messschwankungen und kann daher nicht auf die Mikroplastikentfernung zurückzuführen sein. Somit haben der Entfernungprozess und das zugegebene Mikroplastik keine Auswirkung auf die Abwasserparameter und die enthaltenen gelösten organisch-chemischen Mikroschadstoffe.

Zusammenfassung

Die Versuche zur Mikroplastikelimination hatten keine Auswirkungen auf die Belastung des Abwassers mit organischen Spurenstoffen, da die Kontaktzeit zu gering war um diese aus dem Wasser zu adsorbieren. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass die untersuchte Kläranlage eine gute Reinigungsleistung und eine für kommunale Kläranlage typische Belastung an organischen Spurenstoffen im Abwasser aufweist. Aufgrund der starken Messschwankungen durch die vor Ort installierte FlowCam® Analytik konnte zwar der Eliminationsprozess vor Ort analysiert werden, jedoch wurde anhand der Datenlagen auch sichtbar, dass es der Entwicklung einer separaten, kontinuierlichen Mikroplastikanalytik bedarf, um reproduzierbare Entfernungseffizienzen für die Mikroplastikelimination bestimmen zu können.

Danksagungen

Die Forschungsprojekte von Wasser 3.0 werden mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie durch die Bereitstellung von ZIM-Projektmitteln (Zentrales Innovationsprogramm für KMU) durchgeführt. Das Unternehmen abcr GmbH aus Karlsruhe ist als Industriepartner für das materialwissenschaftliche Scale-up direkt am Projekt beteiligt. Die Autoren danken zusätzlich der Firma Zahnen Technik GmbH für Zusammenarbeit. Besonderer Dank geht an Nils Poppelreiter für seine Unterstützung und die praktische Diskussion über Prozessverbesserungen. Michael Sturm dankt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Vergabe eines Promotionsstipendiums.



Abb. 4: Material abcr eco Wasser 3.0 PE-X® und Produkt der Mikroplastikentfernung. Fotos © Wasser 3.0

Literaturverzeichnis

- Backer H, Frias M, Nicolas F, HELCOM (2014) *Baltic, Sea Sewage Port Reception Facilities*
- Bakir A, Rowland SJ, Thompson RC (2012) Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 64(12):2782–2789. doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.09.010
- Bergmann M, Gutow L, Klages M (eds) (2015) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Cham
- Browne MA, Crump P, Niven SJ, Teuten E, Tonkin A, Galloway T, Thompson R (2011) Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* 45(21):9175–9179. doi: 10.1021/es201811s
- Hahladakis JN, Velis CA, Weber R, Iacovidou E, Purnell P (2018) An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of hazardous materials* 344:179–199. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.014
- Harmancioglu NB, Ozkul SD, Alpaslan MN (1998) *Water Quality Monitoring and Network Design*. In: Singh VP, Harmancioglu NB, Singh VP, Alpaslan MN (eds) *Environmental Data Management*, vol 27. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 61–106
- Heinonen M, Talvitie J (2014) Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant, Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki. <http://www.helcom.fi/Lists/Publications/Microplastics%20at%20a%20municipal%20waste%20water%20treatment%20plant.pdf>. Accessed 14 Jun 2019
- Herbort AF, Schuhen K (2016) A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships. *Environmental Science and Pollution Research*(24(12)):1–5. doi: 10.1007/s11356-016-7216-x
- Herbort AF, Sturm MT, Fiedler S, Abkai G, Schuhen K (2018a) Alkoxy-silyl Induced Agglomeration: A New Approach for the Sustainable Removal of Microplastic from Aquatic Systems. *J Polym Environ* 62(8):1–13. doi: 10.1007/s10924-018-1287-3
- Herbort AF, Sturm MT, Schuhen K (2018b) A new approach for the agglomeration and subsequent removal of polyethylene, polypropylene, and mixtures of both from freshwater systems - a case study. *Environmental science and pollution research international*(25(15)):15226–15234. doi: 10.1007/s11356-018-1981-7
- ICPR (2012) *Strategy for micro-pollutants. Integrated assessment of micro-pollutants and measures aimed at reducing inputs of urban and industrial wastewater*. Report / International Commission for the Protection of the Rhine, no. 203. International Commission for the Protection of the Rhine (ICPR), Koblenz
- ICPR (2019) *ICPR Recommendations for Reducing Micropollutants in Waters*, Report No. 253. International Commission for the Protection of the Rhine (ICPR), Koblenz
- Karlsson TM, Arneborg L, Broström G, Almroth BC, Gipperth L, Hassellöv M (2018) The unaccountability case of plastic pellet pollution. *Marine Pollution Bulletin* 129(1):52–60. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.01.041
- Kim M-K, Zoh K-D (2016) Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environmental Engineering Research* 21(4):319–332. doi: 10.4491/eer.2016.115
- Lechner A, Keckeis H, Lumesberger-Loisl F, Zens B, Krusch R, Tritthart M, Glas M, Schludermann E (2014) The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 188:177–181. doi: 10.1016/j.envpol.2014.02.006
- Lechner A, Ramler D (2015) The discharge of certain amounts of industrial microplastic from a production plant into the River Danube is permitted by the Austrian legislation. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 200:159–160. doi: 10.1016/j.envpol.2015.02.019
- Leslie H, van Velzen M, vethaak A (2013) *Microplastic survey of the Dutch environment. Novel data set of microplastics in North Sea sediments, treated wastewater effluents and marine biota*. Final report R-13/11.
- Li X, Chen L, Mei Q, Dong B, Dai X, Ding G, Zeng EY (2018) *Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China*. *Water Research* 142:75–85. doi: 10.1016/j.watres.2018.05.034
- Loucks DP, van Beek E (2017) *Water Resources Planning and Management: An Overview*. In: Loucks DP, van Beek E (eds) *Water Resource Systems Planning and Management*. Springer International Publishing, Cham, pp 1–49
- Magnusson K, Nören F (2014) *Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant*, IVL Swedish Environmental Research Institute, Stockholm
- Mani T, Hauk A, Walter U, Burkhardt-Holm P (2015) *Microplastics profile along the Rhine River*. *Scientific reports* 5:17988. doi: 10.1038/srep17988

- Mason SA, Garneau D, Sutton R, Chu Y, Ehmman K, Barnes J, Fink P, Papazissimos D, Rogers DL (2016) Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 218:1045–1054. doi: 10.1016/j.envpol.2016.08.056
- Michielssen MR, Michielssen ER, Ni J, Duhaime MB (2016) Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2(6):1064–1073. doi: 10.1039/c6ew00207b
- Mintenig S, Int-Veen I, Löder M, Gerdts G (2014) Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes (OOVW) in Niedersachsen. https://schlicktown.stadt-media.de/wp-content/uploads/Abschlussbericht_Mikroplastik_in_Klaeranlagen-3.pdf. Accessed 14 Jun 2019
- Mintenig SM, Int-Veen I, Loder MGJ, Primpke S, Gerdts G (2016) Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2016.11.015
- Napper IE, Thompson RC (2016) Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines. Effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin*. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.025
- Rocha-Santos T, Duarte AC (2015) A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 65:47–53. doi: 10.1016/j.trac.2014.10.011
- Rößler A, Metzger S, Rau W (2018) Vorkommen von Spurenstoffen in Kläranlagenzuläufen in Baden-Württemberg. *WasserundAbfall(06)*:40–49
- Rudloff M, Herbort A, Bimmler P, Hiller C, Poppelreiter N, Schuhen K (2018) Quo vadis Spurenstoffelimination mittels Aktivkohlen Laborpraxis Teil 1-3. <https://www.laborpraxis.vogel.de/kohle-am-limit-quo-vadis-spurenstoffelimination-mittels-aktivkohlen-a-720974/>. Accessed 03 Jun 2019
- Sacher F (2014) Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. Ergebnisse der Beprobung von Fließgewässern und Kläranlagen 2012/2013, Stand: August 2014. LUBW, Karlsruhe
- Simon M, van Alst N, Vollertsen J (2018) Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Research* 142:1–9. doi: 10.1016/j.watres.2018.05.019
- Sturm M, Schuhen K (2019) Nachhaltige Entfernung von Mikroplastik aus Abwasser- die "flüssigen Partikelsammler" PE-X®. *Analytik-News – Das Online-Labormagazin(11)*:1–5
- Talvitie J, Mikola A, Koistinen A, Setälä O (2017a) Solutions to microplastic pollution - Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research* 123:401–407. doi: 10.1016/j.watres.2017.07.005
- Talvitie J, Mikola A, Setälä O, Heinonen M, Koistinen A (2017b) How well is microlitter purified from wastewater? - A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Research* 109:164–172. doi: 10.1016/j.watres.2016.11.046
- UBA (2015) Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern - Vierte Reinigungsstufe für weniger Einträge. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- (2018) Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. AbwV
- Ziccardi LM, Edgington A, Hentz K, Kulacki KJ, Kane Driscoll S (2016) Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment. A state-of-the-science review. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC* 35(7):1667–1676. doi: 10.1002/etc.3461

Anhang

Tab. 3: Gemessene allgemeine Wasserparameter vor (inlet) und nach (outlet) Entfernung des Mikroplastiks

Abwasserparameter	Einheit	V1 Inlet	V1 Outlet	V2 Inlet	V2 Outlet	V3 Inlet	V3 Outlet
Färbung (visuell)		schwach gelb	schwach gelb	schwach gelb	schwach gelb	schwach gelb	schwach gelb
Trübung (visuell)		klar	klar	klar	klar	klar	klar
Geruch (qualitativ)		schwach muffig	schwach muffig	schwach muffig	schwach muffig	schwach muffig	schwach muffig
pH-Wert		7,39	7,32	7,47	7,32	7,31	7,41
Messtemperatur pH-Wert	°C	17,7	20,2	18	19,6	20,3	20,3
el. Leitfähigkeit (25 °C)	µS/cm	848	820	862	824	825	826
TOC	mg/l	7,7	8,8	8,7	8,7	8,3	8,5
DOC	mg/l	7,4	7,5	6,9	6,7	7,5	7,4
CSB	mg/l	19	25	19	25	20	22
BSB5	mg/l	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Ammonium-N	mg/l	0,28	0,29	0,31	0,32	0,14	0,14
Nitrit-N	mg/l	0,15	0,15	0,18	0,17	0,12	0,12
Nitrat-N	mg/l	5,4	5,3	5,5	5,2	5,9	5,9
Summe anorg. Stickstoff	mg/l	5,83	5,74	5,99	5,69	6,16	6,16

Tab. 4: Gemessene Belastung mit organischen Spurenstoffen und Schwermetallen vor (inlet) und nach (outlet) Entfernung des Mikroplastiks

Abwasserparameter	Einheit	V1 Inlet	V1 Outlet	V2 Inlet	V2 Outlet	V3 Inlet	V3 Outlet
Abwasseraufschluss							
Blei	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cadmium	mg/l	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Chrom, gesamt	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Kupfer	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Nickel	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Quecksilber	mg/l	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Zink	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Phosphor, gesamt	mg/l	0,5	0,48	0,54	0,55	0,49	0,49

Abwasserparameter	Einheit	V1 Inlet	V1 Outlet	V2 Inlet	V2 Outlet	V3 Inlet	V3 Outlet
Arzneimittelrückstände							
10,11- Dihydro- 10,11-Dihydroxycarbamazepin	µg/l	21	21	17	19	20	20
Azithromycin	µg/l	0,46	0,43	0,39	0,37	0,49	0,5
Bezafibrat	µg/l	0,28	0,3	0,26	0,31	0,33	0,36
Candesartan	µg/l	2,4	1,6	2,1	2,3	1,6	1,3
Carbamazepin	µg/l	0,84	0,89	0,85	0,76	1,1	1,2
Ciprofloxacin	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/l	0,19	0,19	0,22	0,21	0,14	0,09
Dehydrato-Erythromycin A (= anhydro-erythromycin)	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	2,7	2,6	2,4	2,4	2,4	2,3
Erythromycin A	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	< 0,05
Gabapentin	µg/l	10	9,7	9,9	9,1	10	11
Guanylharnstoff	µg/l	57	66	62	61	53	56
Hydrochlorothiazid	µg/l	1,1	1,2	1,2	0,98	1,1	1,3
Ibuprofen	µg/l	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Irbesartan	µg/l	0,54	0,42	0,59	0,57	0,48	0,5
Metformin	µg/l	0,35	0,35	0,36	0,37	0,31	0,24
Metoprolol	µg/l	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5	1,4
Sulfamethoxazol	µg/l	0,36	0,47	0,44	0,45	0,45	0,42
Röntgenkontrastmittel							
Amidotrizoesäure / Diatrizoat	µg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1	0,4
Iohexol	µg/l	0,6	0,6	0,3	0,3	3,1	2,7
Iomeprol	µg/l	6,7	6,8	2,2	2,3	12	11
Iopamidol	µg/l	< 0,2	< 0,2	9,4	11	< 0,2	< 0,2
Iopromid	µg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	4,6	1,8
Pestizide							
Carbendazim	µg/l	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
DEET	µg/l	1,4	1,4	1,5	1,2	1,4	1,3

Abwasserparameter	Einheit	V1 Inlet	V1 Outlet	V2 Inlet	V2 Outlet	V3 Inlet	V3 Outlet
Mecoprop	µg/l	0,044	0,057	0,026	0,032	0,072	0,067
Terbutryn	µg/l	0,1	0,18	0,1	0,11	0,11	0,13
Korrosionsschutzmittel							
Benzotriazol	µg/l	15	14	10	11	13	13
Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	µg/l	6,6	6,5	4,5	5,1	5,4	5
Komplexbildner							
DTPA	µg/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
EDTA	µg/l	35	34	38	38	27	28
NTA	µg/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
weitere Chemikalien							
Melamin	µg/l	3,4	2,3	3,9	3,8	2	2,2
perfluorierte Tenside							
PFBA	µg/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
PFBS	µg/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
PFOA	µg/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
PFOS	µg/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
synthetische Duftstoffe							
AHTN	µg/l	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
HHCB	µg/l	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Flammschutzmittel							
TCEP	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,06	< 0,05
TCPP	µg/l	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
synthetische Süßstoffe							
Acesulfam	µg/l	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3
Cyclamat	µg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sucralose	µg/l	8,1	8,9	8,3	8,7	9,1	8,9