

Abschlussbericht

**Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen
des Oldenburgisch- Ostfriesischen
Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen**

Probenanalyse mittels Mikro-FTIR Spektroskopie



Auftraggeber:

Oldenburgisch- Ostfriesischer Wasserverband (OOWV)

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN)

Beauftragter:

Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI)

Biologische Anstalt Helgoland

Svenja Mintenig, Ivo Int-Veen, Dr. Martin Löder und Dr. Gunnar Gerdts

Helgoland, 08. Oktober 2014

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Summary

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Aufgabenstellung | 3 |
| 3. Kläranlagen | 4 |
| 4. Probenahme | 5 |
| 4.1. Kläranlagenablauf..... | 7 |
| 4.2. Klärschlamm..... | 8 |
| 4.3. Leichtstoffe..... | 8 |
| 5. Probenaufbereitung | 9 |
| 5.1. Kläranlagenablauf..... | 9 |
| 5.2. Klärschlamm..... | 13 |
| 5.3. Leichtstoffe..... | 14 |
| 6. Fourier- Transformations- Infrarotspektroskopie (FTIR) | 15 |
| 6.1. Hintergrund..... | 15 |
| 6.2. Messung der Proben..... | 17 |
| 7. Ergebnisse | 20 |
| 7.1. Kläranlagenabläufe..... | 20 |
| 7.2. Klärschlamm..... | 32 |
| 7.3. Leichtstoffe..... | 34 |
| 8. Fazit | 35 |
| 9. Literatur | 39 |
| Anhang | 40 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Abwasserentsorgungsgebiete des OOWV sowie die beprobten 12 Klärwerke | 6 |
| Abbildung 2: Probenahmestellen | 7 |
| Abbildung 3: Aufbereitungsschema der Abwasserproben | 11 |
| Abbildung 4: Bilder vor, während und nach der Behandlung im Labor, welche deutlich die Reduktion des organischen Materials während der Aufbereitung zeigen | 12 |
| Abbildung 5: Behandlung der Klärschlammprobe mit 10 molarer Natronlauge | 13 |
| Abbildung 6: Mit Waschbenzin behandelte Leichtstoffprobe | 14 |
| Abbildung 7: Das mikroskopische Übersichtsbild eines Filters, „chemical Image“ der IR- Bande im Wellenzahlbereich $1480-1430\text{ cm}^{-1}$ | 16 |
| Abbildung 8: Charakteristische Spektren der gängigen Kunststoffe..... | 18 |
| Abbildung 9: Messung und Analyse eines Filters..... | 19 |
| Abbildung 10: Schottflaschendeckel aus PP | 20 |
| Abbildung 11: Mikroplastikpartikel $< 500\ \mu\text{m}$ pro Kubikmeter | 22 |
| Abbildung 12: Mikroplastikpartikel $< 500\ \mu\text{m}$ pro Kubikmeter (KA Holdorf)..... | 22 |
| Abbildung 13: Mikroplastikpartikel $< 500\ \mu\text{m}$, Häufigkeiten der verschiedenen Kunststoffe | 23 |
| Abbildung 14: Farbige Plastikfragmente ($< 200\ \mu\text{m}$) | 24 |
| Abbildung 15: Kugelförmige Kunststoffpartikel, die vermutlich aus Kosmetika stammen | 24 |
| Abbildung 16: Größenklassen der Mikroplastikpartikel | 25 |
| Abbildung 17: Mikroplastikpartikel $> 500\ \mu\text{m}$ pro Kubikmeter | 25 |
| Abbildung 18: Bilder von Mikroplastikpartikeln $> 500\ \mu\text{m}$ | 26 |
| Abbildung 19: Fasern pro Kubikmeter | 27 |
| Abbildung 20: Berechnete Verhältnisse der gemessenen Fasern | 28 |
| Abbildung 21: Plastikfasern pro Kubikmeter | 29 |
| Abbildung 22: Mikroplastik-Gesamtfracht (Mikroplastikpartikel und -fasern) pro Kubikmeter..... | 30 |
| Abbildung 23: Aufgearbeitete Klärschlammprobe | 32 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: Ausgewählte Klärwerke deren Ablauf, Klärschlamm sowie abgeschiedene Leichtstoffe auf Mikroplastik untersucht wurden | 5 |
| Tabelle 2: Beprobte Wassermengen an den Abläufen einzelner Klärwerke..... | 8 |
| Tabelle 3: Plastikeintrag während der Laborarbeit..... | 21 |
| Tabelle 4: Hochgerechnete Jahresmengen an Mikroplastik, welche die Kläranlagen jährlich verlassen | 31 |
| Tabelle 5: Mikroplastikpartikel in den aufgearbeiteten Klärschlammproben | 33 |
| Tabelle 6: Hochgerechnete Jahresmengen an Mikroplastikpartikeln, welche jährlich über den Klärschlamm dem Abwasser entzogen werden | 34 |

Abkürzungen

| | |
|-------------------------|---|
| ABS | Acrylnitril- Butadien- Styrol |
| ATR | Attenuated Total Reflectance |
| CaF₂ | Calciumfluorid |
| EVA | Ethylen- Vinylalkohol |
| FTIR | Fourier- Transformations- Infrarotspektroskopie |
| MSRL | Meeresstrategie- Rahmenrichtlinie |
| NaOH | Natriumhydroxid |
| PA | Polyamid |
| PE | Polyethylen |
| PEST | Polyester |
| PET | Polyethylenterephthalat |
| PLA | Polymilchsäure |
| PP | Polypropylen |
| PS | Polystyrol |
| PUR | Polyurethan |
| PVAL | Polyvinylalkohol |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| SAN | Styrol- Acrylnitril |
| SDS | Natriumdodecylsulfat |
| ZnCl₂ | Zinkchlorid |

Zusammenfassung

Als Mikroplastik werden alle Kunststoffteile kleiner 5 mm bezeichnet. Diese werden mittlerweile in Form von Partikeln, Fasern, Kügelchen oder Pellets in fast allen marinen und fluvialen Habitaten nachgewiesen und sind sehr wahrscheinlich mit hohen Gefahren für die Ökosysteme verbunden. Aus diesem Grund ist Mikroplastik explizit als Indikator in der europäischen Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL) aufgenommen worden. Durch das Bewerten einzelner Indikatoren soll der Zustand der Meere eingestuft und Verbesserungsmaßnahmen zum Erreichen des „guten Umweltzustandes“ erarbeitet werden. Bis heute sind aber weder die exakten Mikroplastik-Konzentrationen in den verschiedenen Ökosystemen noch deren genaue Quellen bekannt. Durch den weit verbreiteten Einsatz von Plastik in Haushalt, Kleidung und Kosmetika werden häusliche Abwässer als potentielle Quelle für Mikroplastik angesehen, da es über die Flüsse die Meere erreichen kann. Bisher völlig unbekannt ist dabei die Rolle von Klärwerken: Können Mikroplastikpartikel und -fasern auch in geklärten Abwässern nachgewiesen werden oder haben Klärwerke das Potential Mikroplastik zurückzuhalten?

Um diese Fragen beantworten zu können wurden geklärtes Abwasser, Klärschlamm und abgeschiedene Leichtstoffe in 12 Kläranlagen des OOVs beprobt und mittels Mikro-FTIR (Fourier- Transformations- Infrarotspektroskopie) und ATR (Attenuated Total Reflectance)-FTIR auf Mikroplastik ($> 10 \mu\text{m}$) untersucht.

Hierzu wurde das geklärte Abwasser über einen Edelstahlkerzenfilter (Maschenweite $10 \mu\text{m}$) filtriert. In Abhängigkeit der Schwebstofffracht konnten 390 - 1000 Liter für die spätere Analyse aufkonzentriert werden. Im Falle des entwässerten Klärschlammes bzw. der abgeschiedenen Leichtstoffe wurde jeweils etwa ein Kilogramm Probe entnommen. Die anschließende Probenaufbereitung im Labor war für alle Proben extrem aufwendig und durch viele unterschiedliche Schritte gekennzeichnet. Die im Abwasser enthaltenen Bestandteile, z.B. Algen, Protozoen, Sande, Fette, Tier- und Pflanzenreste, wurden mittels einer plastik-erhaltenden, enzymatisch- oxidativen Behandlung und anschließender Dichteseperation entfernt. Die verbliebenen Bestandteile wurden mittels ATR-FTIR, Mikro-FTIR und „chemical Imaging“ analysiert. Im Rahmen dieser Studie wurden in den Ablaufproben aller Kläranlagen sowohl Mikroplastikpartikel (vornehmlich einer Größe von $50 - 100 \mu\text{m}$) als auch -fasern detektiert. Dabei schwankte die Anzahl der Partikel erheblich zwischen 86 m^{-3} (KA Neuharlingersiel) und 714 m^{-3} (KA Essen). Bei den Fasern wurden zwischen 98 m^{-3} (KA Burhave) und 1479 m^{-3} (KA Schillig) gezählt. Auffallend war, dass die installierte Schlussfiltration in der Kläranlage Oldenburg die Gesamtfracht um 97 % (von 1131 auf 29 Mikroplastikpartikel und -fasern m^{-3}) reduzierte. Dagegen

zeigte die Kläranlage in Holdorf im Vergleich zu den restlichen elf Anlagen eine deutlich höhere Menge an Mikroplastik. Hier wurden 8851 Mikroplastikpartikel m^{-3} und 4808 Plastikfasern m^{-3} nachgewiesen. Mithin werden je nach Ausbaugröße der Kläranlage jährlich zwischen 93 Millionen und 8,2 Milliarden Mikroplastikpartikel und -fasern in die Vorfluter abgegeben.

Um die Rückhaltekapazität für Mikroplastik durch den Klärschlamm untersuchen zu können, wurden die darin enthaltenen, schwer abbaubaren organischen Verbindungen einer chemischen Mazeration mittels 10 molarer Natronlauge unterzogen. Dies war nur für kleine Probenmengen von 5 - 60 g Trockenmasse möglich. Darin wurden Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Polyamid (PA) Partikel und Fasern nachgewiesen. Es ergab sich eine hochgerechnete Gesamtmenge von 1.041 - 24.129 Mikroplastikpartikeln pro Kilogramm Trockenmasse Klärschlamm und 1,2 – 5,7 Milliarden Mikroplastikpartikel die pro Jahr und Kläranlage anfallen. Durch die relativ kleinen Probenmengen ist dieser Wert jedoch nur als grobe Abschätzung anzusehen. Die entnommenen Leichtstoffproben konnten nicht in ausreichendem Maße für eine abschließende Analyse extrahiert werden. Doch sprechen dort gefundenes Makroplastik (Wattestäbchen, Kontaktlinsen) sowie die geringe Dichte der häufigsten Kunststoffe (PE, PP) dafür, dass auch Mikroplastikpartikel bei entsprechender Kläranlagenausstattung von der Wasseroberfläche abgeräumt und so dem Abwasser entzogen werden könnten.

Um die hier präsentierten Daten in Beziehung setzen zu können, fehlen vergleichende Daten anderer Studien. Bisher wurde nur im Rahmen zwei weiterer publizierter Studien die Mikroplastik-Konzentration in Kläranlagenabläufen analysiert. So konnten Leslie et al. im Jahr 2013 zwischen 9 und 91 Mikroplastikpartikeln L^{-1} in holländischen Klärwerksabläufen nachweisen. Eine finale Filtration (Membrane bioreactor) hatte dabei keinen Einfluss auf die Konzentration mitgeführter Kunststoffpartikel. Eine kürzlich veröffentlichte Studie (HELCOM 2014) untersucht mit der Beprobung von ungeklärtem, mechanisch gereinigtem und geklärtem Abwasser den Einfluss der Kläranlage St. Petersburg auf die Mikroplastikfracht während der Abwasserreinigung: Die im Abwasser mitgeführte Menge an Fasern, synthetischen und schwarzen Partikeln konnte während der Aufbereitung um 96 % auf 16 L^{-1} Fasern, 7 L^{-1} synthetische und 125 L^{-1} schwarze Partikel reduziert werden. Die in dieser Studie gemittelte Konzentration unterschreitet mit $< 1 \text{ L}^{-1}$ Mikroplastikpartikeln und -fasern diese Angaben erheblich. Weitere Studien werden dringend benötigt um die Methoden und Daten der vorliegenden Studie vergleichen und richtig einschätzen zu können: Dazu zählen Untersuchungen weiterer Kläranlagen sowie der mitgeführten Mikroplastik-Fracht in Flüssen. Nur durch eine Bewertung von diffusen und punktuellen Quellen, können die erheblichsten erkannt und ggf. sinnvolle Maßnahmen zur Reduktion des Mikroplastikeintrags ergriffen werden.

Summary

Nowadays plastic foils, particles, fibers and pellets can be found in every marine and limnic habitat. With an upper size limit of 5 mm small plastics are defined as microplastic. Since these microplastics are assumed to have great negative impacts on ecosystems, they are directly named as an indicator in the European Marine Strategy Framework Directive. By evaluating 56 of these indicators the current state of marine habitats has to be determined, then measures for improvement have to be developed. This is necessary for implementing the objective of the directive which is the achieving and maintaining of the "good environmental status" of European marine habitats. But so far neither microplastic concentrations nor their sources are known. The broad use of plastic in household, clothes and cosmetics make domestic wastewater a highly probable source. Despite this fact the role of sewage plants is fairly unknown: Can microplastic still be detected in treated waste water or is it kept back during the purification process?

To investigate this, treated waste water, sewage sludge and separated light solids (oil, grease) were sampled from 12 sewage plants of the OOWV in Lower Saxony. The contained microplastics (> 10 μm) were determined using micro- FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and ATR- (Attenuated Total Reflectance) FTIR technique.

For sampling the treated waste water, all material larger than 10 μm was retained on a stainless steel cartridge filter. Depending on the amount of suspended particles 390 – 1000 liters were filtered. From the sewage sludge and the light solids one kilogram was taken.

To enable the measurement with micro- FTIR all samples had to undergo a complex sample preparation. While filtering the waste water a variety of natural materials like algae, sand, lipids, insect and plant remains were also kept on the filter. These were removed by applying a plastic-preserving, enzymatic- oxidative degradation with a following density separation using zinc chloride. The remaining material was analyzed using ATR- FTIR, micro- FTIR and "chemical imaging". Microplastic particles and fibers were detected in all waste water samples. Predominantly the particles were in a size range of 50 – 100 μm . The quantity of microplastics varied considerably: Between 86 m^{-3} (Neuharlingersiel) and 714 m^{-3} (Essen) particles and 98 m^{-3} (Burhave) to 1479 m^{-3} (Schillig) fibers were enumerated. A final installed filtration system in the sewage plant in Oldenburg reduced the amount of microplastics from 1131 m^{-3} to 29 m^{-3} (97 %). Compared to the other eleven plants, the sewage plant in Holdorf showed a much higher amount of microplastics (8851 particles m^{-3} und 4808 fibers m^{-3}). Depending on the sewage flow the sewage plants release 93 million to 8.2 billion microplastic particles and fibers in the rivers per year.

To examine the potential to retain microplastic, a subsample of the sludge was degraded by using 10 molar NaOH. Polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyamide (PA) particles were detected and resulted in 1.041 to 24.129 particles per kilogram dried sludge and 1,2 – 5,7 billion microplastic particles per year and plant. Since the subsamples were relatively small, the amounts have to be seen as indicative values. The samples of the light solids could not be purified enough to enable the analysis with micro- FTIR. But the light densities of the most common polymers (PE, PP) and detected macroplastics (cotton buds, contact lenses) indicate a potential removal of microplastics too.

Beside this study, only two other studies published data of microplastic concentrations in treated waste water. Leslie et al. (2013) detected microplastic particles in a range from 9 to 91 particles per liter in the treated waste water of three Dutch plants. One plant had an additional installed Membrane bioreactor, but no influence on the amount of microplastic was proved. A recently published report (HELCOM 2014) examined the impact of the sewage plant in St. Petersburg on the microplastic concentration while purifying the waste water. Compared to the incoming amounts, the released portion was reduced by 96 % to 16 L⁻¹ fibers, 7 L⁻¹ synthetic and 125 L⁻¹ black particles. Both results show much higher concentrations in the treated waste water than the mean of < 1 L⁻¹ microplastics that was detected in this study.

Due to the early stage of this topic the results gained in this study are only indicative. More studies are necessary that examine further sewage plants and the microplastic concentrations that are transported in rivers. Only then the importance of punctual and diffuse sources can be interpreted correctly and appropriate sanctions developed that will help to reduce the microplastic disposal.

1. Einleitung

Bereits in den frühen siebziger Jahren wurde Mikroplastik, so werden alle Kunststoffteile kleiner als 5 mm definiert, in Küstengewässern nachgewiesen und auf die möglichen Gefahren der Schadstoffanhaftung und Aufnahme durch Fische hingewiesen (Carpenter et al. 1972). Aber erst in den letzten zehn Jahren wurde damit begonnen Quellen, Verbreitung und Risiken detailliert zu untersuchen. So konnte Mikroplastik in Form von Pellets, Fasern und Fragmenten in fast allen marinen und fluvialen Habitaten und in unterschiedlichen Organismen nachgewiesen werden. Bedauerlicherweise existiert jedoch bis heute keine einheitliche Methodik, welche es erlaubt Studien untereinander zu vergleichen und in Beziehung zu setzen.

Im Jahr 2008 ist die europäische Meeresstrategie- Rahmenrichtlinie (MSRL) in Kraft getreten, welche einen „guten Umweltzustand der Meeresumwelt“ bis 2020 gewährleisten soll. Dieses Ziel wird anhand von elf Deskriptoren (Anhang I der MSRL) definiert, welche wiederum durch das Erfüllen / Nichterfüllen einzelner Indikatoren bewertet werden. Mikropartikel (insbesondere Mikroplastik) sind als einer der Indikatoren (10.1.3) aufgelistet. Um das nationale Ziel „Meere ohne Belastung durch Abfälle“ verwirklichen zu können, müssen zunächst die derzeitigen Eintragsquellen und Größenordnungen bekannt sein. Erst dann kann versucht werden diese „Einträge gegen Null zu reduzieren“. Der Ansatz der präventiven Müllvermeidung ist hier besonders wichtig, da Plastik extrem langlebig ist, sich in der Umwelt akkumulieren und nicht wieder entfernt werden kann.

Mikroplastik kann in verschiedenen Formen auftreten: Primäres Mikroplastik bezeichnet Partikel, welche in mikroskopischer Größe hergestellt wurden und als Abrasionsmittel in Kosmetika, Putzmitteln oder auch beim „Sandstrahlen“ eingesetzt werden. Durch das Angreifen von UV-Strahlung und physischen Wind- und Wellenbewegungen wird Plastik spröde und zerfällt in immer kleinere Fragmente, wodurch sogenanntes sekundäres Mikroplastik entsteht. Bei der Einteilung von marinem Mikroplastik wird weiter zwischen direktem marinem und terrestrischem, über Flüsse eingetragenen Material unterschieden. Letzteres kann aus diffusen oder punktuellen Quellen stammen und macht Schätzungen zufolge 80 % des marinen Mikroplastiks aus. Freigesetzte Abwässer aus Klärwerken werden hier als potentielle und erhebliche Quelle für den punktuellen Eintrag von Mikroplastik angesehen. Auch wenn noch nicht genauer untersucht, legen der Einsatz von Plastik als Abrasionsmittel in vielen Kosmetika und die Tatsache dass Fleece-Kleidungsstücke bis zu 1900 Fasern pro Waschgang verlieren können (Browne et al. 2011) diesen Eintragsweg nahe. Gleichzeitig wird vermutet, dass Mikroplastik über Klärschlamm und Abscheidung von Leichtstoffen dem Abwasser entzogen werden könnte.

Bisher wurde erst in zwei Studien die Mikroplastikfracht in Abwässern untersucht: Die Mengen an mitgeführtem Mikroplastik wurden in drei holländischen Klärwerken (Leslie et al. 2013) und der Kläranlage Vodokanal, St.Petersburg (HELCOM 2014) quantifiziert. Dabei fanden Leslie et al. (2013) stark schwankende Plastikmengen zwischen 9 - 91 Partikeln L^{-1} in geklärten Abwässern und eine hohe Anzahl synthetischer Fasern in Klärschlammproben. Die beprobte Kläranlage in Heenvliet (Südholland) zeigte keinen Einfluss des dort installierten Membran Bioreactors (MBR, Bioreaktor mit anschließender Mikrofiltration) auf die Menge an mitgeführtem Mikroplastik. Die kürzlich veröffentlichte Studie aus ST. Petersburg (HELCOM 2014) untersucht mit der Beprobung von ungeklärtem, mechanisch gereinigtem und geklärtem Abwasser den Einfluss der Kläranlage auf die Mikroplastikfracht während der Abwasserreinigung. Zwar konnten Fasern, synthetische und schwarze Partikeln in allen Proben nachgewiesen werden, doch wurden die Mikroplastik-Konzentrationen aus ungeklärtem Abwasser ($467 L^{-1}$ Fasern, $160 L^{-1}$ synthetische und $3160 L^{-1}$ schwarze Partikel) um etwa 90 % durch die mechanische Reinigung und insgesamt um etwa 96 % (auf $16 L^{-1}$ Fasern, $7 L^{-1}$ synthetische und $125 L^{-1}$ schwarze Partikel) durch die Abwasser-aufbereitung reduziert. In beiden Studien wurde eine rein visuelle Analyse mittels Lichtmikroskopie angewendet, welche stark größenlimitiert ist. Darüber hinaus fehlt ohne eine folgende, spektroskopische Analyse (IR- oder Ramanspektroskopie) eine zweifelsfreie Identifikation und Determination des Kunststoffes.

Damit sind in dem jungen Feld der Mikroplastik-Forschung die Untersuchungen und Datenlage der landseitigen Mikroplastik- Quellen, der damit belasteten Abwässer sowie der mitgeführten Frachten innerhalb der Flusssysteme stark unterrepräsentiert, obwohl ihr Anteil an marinem Mikroplastik als erheblich einzustufen ist. Angaben zu diesen Faktoren müssen jedoch vorliegen, um adäquate Maßnahmen zur Reduktion des Mikroplastikeintrags planen und durchführen zu können. Vor diesem Hintergrund beauftragten der Oldenburgisch- Ostfriesische Wasserverband (OOWV) und der Niedersächsische Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) das Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI) im Winter 2014 mit der vorliegenden Studie.

2. Aufgabenstellung

Basierend auf dem weit verbreiteten Einsatz von Plastik in Haushalt, Kosmetika und Kleidung sollte in der vom OOWV und NLWKN beauftragten Pilotstudie untersucht werden, ob Mikroplastikpartikel und –fasern aus häuslichen und industriellen Abwässern die Klärwerke passieren oder ggf. während der Abwasseraufbereitung zurückgehalten werden können. Um dies beantworten zu können, wurden die Abläufe von 12 Kläranlagen des OOWVs sowie deren Klärschlämme und abgeschiedene Leichtstoffe von belüfteten Sandfängen beprobt. Die Proben wurden im Labor aufgearbeitet und mittels Mikro-FTIR und ATR-FTIR Spektroskopie analysiert.

3. Kläranlagen

Alle, durch Industrien oder Haushalte, produzierten Abwässer müssen in Kläranlagen gereinigt werden, bevor sie wieder in Flüsse oder Bäche (Vorfluter) eingeleitet werden. Grundsätzlich weisen dabei alle Kläranlagen einen vergleichbaren, dreistufigen Aufbau auf: Die ankommenden Abwässer werden in der Regel mechanisch, biologisch und chemisch gereinigt. In der mechanischen Reinigungsstufe werden zunächst grobe Verschmutzungen wie Laub, Steine, Hygieneartikel oder Verpackungen durch einen Rechen zurückgehalten. In einem anschließenden Absetzbecken (Sandfang) sedimentieren mineralische Bestandteile bei langsamen Fließgeschwindigkeiten und werden so dem Abwasser entzogen. Wenn gleichzeitig eine Belüftung des Beckens stattfindet, können Leichtstoffe (Fette und Öle) sich an der Wasseroberfläche absetzen und von dort abgeschöpft werden. In der biologischen Reinigung, meist einem Belebungsbecken, werden organische Verschmutzungen durch Mikroorganismen abgebaut, welche dem Abwasser durch die Zugabe von Belebtschlamm zugeführt werden. Im Abwasser enthaltene Stickstoff- und Phosphatverbindungen werden durch Nitrifikation/ Denitrifikation, bzw. durch Fällungsreaktionen entfernt. Das Abwasser passiert als letzte Stufe das Nachklärbecken, hier werden belebte Schlammflocken durch Separation zurückgehalten, während das geklärte Abwasser über eine Rinne abläuft und in den Vorfluter geleitet wird. Durch eine optionale Nachschaltung eines Schönungsteichs oder einer Schlussfiltration kann die Fracht mitgeführter Schwebstoffe weiter reduziert werden. Während ersteres meist an der benötigten Fläche scheitert, ist die Schlussfiltration ein, in der Anschaffung und dem laufenden Betrieb, teurer Schritt.

Auf Grund des Biomassegewinns der Mikroorganismen während der biologischen Reinigung muss dem Abwasser kontinuierlich Belebtschlamm entzogen werden, welcher als Klärschlamm weiter behandelt wird. Bei manchen Kläranlagen werden auch die abgeschiedenen Leichtstoffe dem Klärschlamm zugeführt. Um dessen Volumen, der Klärschlamm besteht hauptsächlich aus Wasser, zu reduzieren, wird der Schlamm zunächst durch Zugabe von z.B. polymeren Flockungsmitteln eingedickt und kann durch Zentrifugation oder Pressen (Entwässerung) weitergeführt werden. Klärschlamm darf in Deutschland seit einigen Jahren nicht mehr deponiert werden. Die Entsorgung des Klärschlamms findet heute als Düngemittel in der Landwirtschaft oder durch thermische Verwertung statt.

4. Probenahme

Die Proben wurden in der Zeit vom 22. - 29.04.2014 in 12 ausgewählten Klärwerken (Tabelle 1) des OOWVs entnommen. Es wurden Ablaufwasser, eingedickter bzw. entwässerter Klärschlamm und, falls vorhanden, abgeschiedene Leichtstoffe beprobt. Mit der Untersuchung dieser drei Probentypen besteht die Möglichkeit alles Mikroplastik aus ungeklärten Abwässern nachzuweisen. Die Auswahl der Kläranlagen wurde gemeinsam durch den OOWV, den NLWKN und das AWI getroffen und umfasste Kläranlagen unterschiedlicher Größe sowie Abwässer mit variierenden Mengen an häuslichen und industriellen Anteilen. Wie in Abbildung 1 zu sehen, liegen die beprobten Klärwerke im gesamten Gebiet des OOWVs verteilt.

Tabelle 1: Ausgewählte Klärwerke unterschiedlicher Größenordnungen, deren Ablauf, Klärschlamm sowie abgeschiedene Leichtstoffe (*) auf Mikroplastik untersucht wurden (Daten: OOWV)

| Kläranlage | Ausbau- größe (EW) | Abwasser- menge (m ³ /a) | Abwasserherkunft |
|----------------|-----------------------|--|---|
| Oldenburg * | 210.000 | 13.000.000 | kommunal/diverse Gewerbe- und Industriebetriebe |
| Lohne-Rießel | 43.000 | 1.200.000 | kommunal/diverse Gewerbe- und Industriebetriebe |
| Varel * | 56.000 | 2.600.000 | kommunal/diverse Gewerbe- und Industriebetriebe |
| Brake * | 34.000 | 1.400.000 | kommunal/diverse Gewerbe- und Industriebetriebe |
| Essen | 46.000 | 1.000.000 | ca. 70% Schlachthof, Rest kommunal/Gewerbe |
| Holdorf * | 26.000 | 600.000 | ca. 40% Molkerei, Rest kommunal/Gewerbe/Industrie |
| Scharrel * | 14.000 | 580.000 | ca. 10% Textilbetrieb, Rest kommunal/Gewerbe |
| Berne | 8.000 | 330.000 | überwiegend kommunal |
| Sandstedt | 7.000 | 185.000 | überwiegend kommunal |
| Burhave | 13.500 | 340.000 | überwiegend kommunal/Tourismus |
| Neuharlingsiel | 10.000 | 185.000 | überwiegend kommunal/Tourismus |
| Schillig * | 11.000 | 270.000 | überwiegend kommunal/Tourismus |

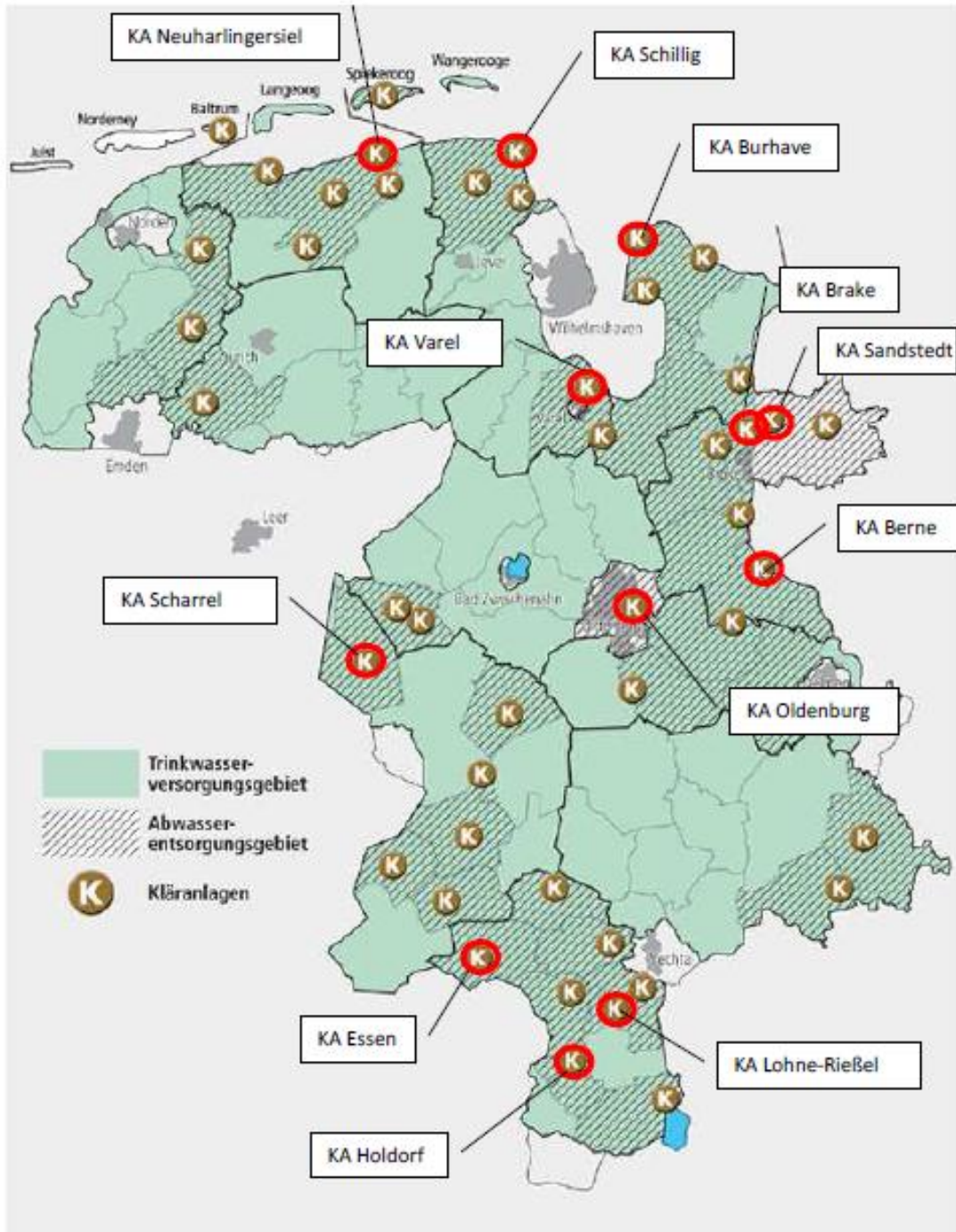


Abbildung 1: Abwasserentsorgungsgebiete des OOWV sowie die beprobten 12 Klärwerke (Karte: OOWV)

4.1. Kläranlagenablauf

Um die Repräsentanz der Proben erhöhen zu können, wurden für die Untersuchung auf Mikroplastik keine Wasserproben von wenigen Litern entnommen, sondern alles Mikroplastik vor Ort durch die Filtration über einen 10 µm Edelstahlkerzenfilter zurückgehalten und so aufkonzentriert. Eine Vierfachmembranpumpe (Jabsco, Fabrikat EMG 590-8023) mit maximaler Pumpleistung von 19 Liter min⁻¹ wurde genutzt, um das Abwasser aus Nachklärbecken oder Ablauf über den Kerzenfilter zu pumpen. Mittels eines zusätzlich eingebauten Single- Phase- Regulators (MSF- Vathauer, SPR 250) wurde die Pumpleistung zu Beginn jeder Probenahme auf etwa 13 Liter min⁻¹ eingestellt. Die Proben waren am Ablauf der Kläranlage, also nach dem letzten Behandlungsschritt und vor dem Freisetzen in die Vorfluter, zu entnehmen. Da für die eingesetzte Pumpe eine maximale Förderhöhe von 2,5 Metern bestand, mussten die jeweiligen Probenahmestellen den örtlichen Begebenheiten angepasst werden. Da einige Kläranlagenabläufe zu hohe Tiefen oder einen nicht kontinuierlichen Abfluss aufwiesen, wurden die Proben dort direkt im Überlauf der Nachklärung gezogen. Um die einzelnen Anlagen untereinander vergleichen zu können, wurden die Abwasserproben in den Klärwerken in Varel, Lohne-Rießel und Schillig vor dem Schönungsteich entnommen.



Abbildung 2: Probenahme direkt im Überlauf des Nachklärbeckens (links, KA Burhave) oder im Ablauf des Nachklärbeckens (mitte, KA Holdorf und rechts, KA Scharrel)

Die Kläranlage Oldenburg wies die Besonderheit einer Schlussfiltration auf. Um die Menge an dadurch zurückgehaltenem Mikroplastik bestimmen zu können, wurde direkt vor und nach dieser Filtration eine Probe entnommen. In Abhängigkeit der Schwebstofffracht konnten am Ablauf der Kläranlagen zwischen 390 und 1000 Liter (Tabelle 2) filtriert werden. Die Kerzenfilter befanden sich in geschlossenen Filtergehäusen, welche erst im Labor geöffnet wurden, um Kontaminationen während Beprobung und Transport zu vermeiden.

Tabelle 2: Beprobte Wassermengen an den Abläufen einzelner Klärwerke

| Kläranlage | Wasservolumen [L] | Ort der Probenahme (s. Abbildung 2) (jeweils 10 cm unter der Wasseroberfläche) |
|----------------|-------------------|---|
| Brake | 1000 | Ablauf der Kläranlage |
| Varel | 685 | Überlauf des Nachklärbeckens |
| Oldenburg_N | 1000 | Nach der Schlussfiltration |
| Oldenburg_V | 600 | Vor der Schlussfiltration |
| Berne | 600 | Überlauf des Nachklärbeckens |
| Essen | 500 | Überlauf des Nachklärbeckens |
| Scharrel | 1000 | Ablauf der Kläranlage |
| Lohne | 1000 | Ablauf der Kläranlage |
| Holdorf | 390 | Ablauf des Nachklärbeckens |
| Neuharlingsiel | 1000 | Im Nachklärbecken |
| Schillig | 800 | Rohr zum Schönungsteich |
| Sandstedt | 1000 | Ablauf des Nachklärbeckens |
| Burhave | 1000 | Überlauf des Nachklärbeckens |

Die Tage vor den einzelnen Beprobungen waren durch keine bis sehr geringe Niederschläge gekennzeichnet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass alle Proben repräsentative, häusliche und industrielle Abwässer darstellen.

4.2. Klärschlamm

Von dem fertig behandelten Klärschlamm wurde jeweils 1 Liter in Kautexflaschen abgefüllt. Dies geschah in Brake, Oldenburg, Burhave und Varel für den relativ trockenen, entwässerten Schlamm mit Hilfe einer Schaufel. In den übrigen acht Kläranlagen wurde der flüssige, nur eingedickte Schlamm mit Kellen abgefüllt. Um die Mengen miteinander vergleichen zu können, wurden die zugehörigen Daten hinsichtlich Wasser- und Feststoffanteil notiert.

4.3. Leichtstoffe

Bei Kläranlagen, die Leichtstoffe (Fette, Öle und potentiell auch Kunststoff) in einem belüfteten Sandfang abscheiden, wurde mit Hilfe einer Kelle etwa 1 Liter Material von der Wasseroberfläche abgeschöpft und in 1 Liter Kautexflaschen gefüllt.

5. Probenaufbereitung

Für die Messung mittels Mikro-FTIR Spektroskopie mussten die entnommenen Proben, die zurückgehaltenen Feststoffe der Abläufe sowie die entnommenen Klärschlämme und Leichtstoffe, auf eine Fläche von 78 mm² (10 mm Durchmesser) auf Aluminiumoxidfiltern (WHATMAN Anodisc, 25mm Durchmesser) aufgebracht werden. Dafür wurden die Proben zuvor aufwendigen Extraktionsschritten unterzogen, um biogene und abiogene Bestandteile so weit wie möglich voneinander zu trennen. Die Vorgehensweisen sind im Folgenden detailliert dargestellt.

5.1. Kläranlagenablauf

Bei der Filtration von bis zu einem Kubikmeter geklärtem Abwasser wurden neben Mikroplastik auch Pflanzenfragmente, Insekten, Sande und Fette auf dem Edelstahlkerzenfilter zurückgehalten. Bei der Entfernung des natürlichen Materials wurde bewusst auf den Einsatz von starken Säuren oder Laugen verzichtet, da solche auch das Potential haben Kunststoffe anzugreifen (Cole et al. 2014). Stattdessen wurden die Proben einer enzymatisch-oxidativen Behandlung mit anschließender Dichteseperation mittels Zinkchlorid (ZnCl₂) unterzogen (Abbildung 3). Der Einsatz von spezifisch arbeitenden Enzymen (alle Enzyme von ASA Spezialenzyme GmbH) hat den Vorteil, dass Pflanzenmaterial (Cellulase, Enzymaktivität > 30 U ml⁻¹), Fette (Lipase, Enzymaktivität > 15.000 U ml⁻¹), Proteine (Protease, Enzymaktivität 1.100 U ml⁻¹), Insektenpanzer (Chitinase, Enzymaktivität > 40 U ml⁻¹) abgebaut und Kunststoffe nicht angegriffen werden. Die für den enzymatischen Abbau notwendige Sicherstellung der jeweiligen Optimalbedingungen hinsichtlich Temperatur und pH- Wert, bedingte eine schrittweise und sehr zeitaufwendige Vorgehensweise. Nachdem mit Hilfe von gereinigter Druckluft die Filtergehäuse entleert wurden, wurden mit Hilfe der Vierfachmembranpumpe etwa 660 ml der einzelnen Chemikalien- bzw. Enzymlösungen direkt in die Filtergehäuse gepumpt. Auf diese Weise wurde zunächst eine fünfprozentige Lösung des Tensids SDS (Natriumdodecylsulfat) zugegeben. Anschließend wurde so mit den Enzymen Protease, Lipase und Cellulase verfahren, von welchen 25 ml pro Ablaufprobe zu zuvor angesetzten und pH- eingestellten Puffern gegeben wurden. Zwischen jedem Behandlungsschritt wurden die Filter mit filtriertem Leitungswasser gespült und wieder entleert, um bereits gelöste Stoffe zu entfernen. Die ersten Schritte wurden bewusst in den Filtergehäusen durchgeführt, da die Gefahr der Probenkontamination durch möglichst wenige händische Überführungsschritte des Filters deutlich minimiert wird.

Nach dem letzten Spülschritt wurden die Filtergehäuse geöffnet, das anhaftende Material mit einer Metallbürste von den Edelstahlkerzenfiltern gelöst, mehrfach mit filtriertem Leitungswasser abgespült und über ein 500 µm Sieb auf einen 10 µm Edelstahlfilter (Durchmesser 47 mm) filtriert. In der Fraktion größer 500 µm wurden alle potentiellen Plastikpartikel unter einem Binokular aussortiert und diese später mittels ATR-FTIR identifiziert. Die Probenfraktion kleiner 500 µm wurde auf den 10 µm Edelstahlfiltern in Schottflaschen überführt und zunächst mit 30 ml H₂O₂ (35 %) versetzt. Nach dem Abfiltrieren wurde so mit Chitinase (2 ml in 30 ml Puffer) und erneuter H₂O₂ Behandlung verfahren. Für die finale Dichteseperation wurden die Proben von den Edelstahlfiltern mit einer 1,6 g cm⁻³ dichten ZnCl₂- Lösung direkt in Scheidetrichter gespült. Alle zu erwartenden Kunststoffe haben eine geringere Dichte, schwimmen somit auf der Lösung, schwerere Stoffe wie Steine oder Rost sedimentieren und konnten so aus den Proben entfernt werden. Das verbliebene Material wurde anschließend direkt auf die Aluminiumpulverfiltern filtriert (Abbildung 4). Die meisten Proben wiesen einen hohen Rückstand an organischem Material auf, wurden daher aliquotiert und auf mehrere Filter aufgeteilt, um gute Messergebnisse erzielen zu können.

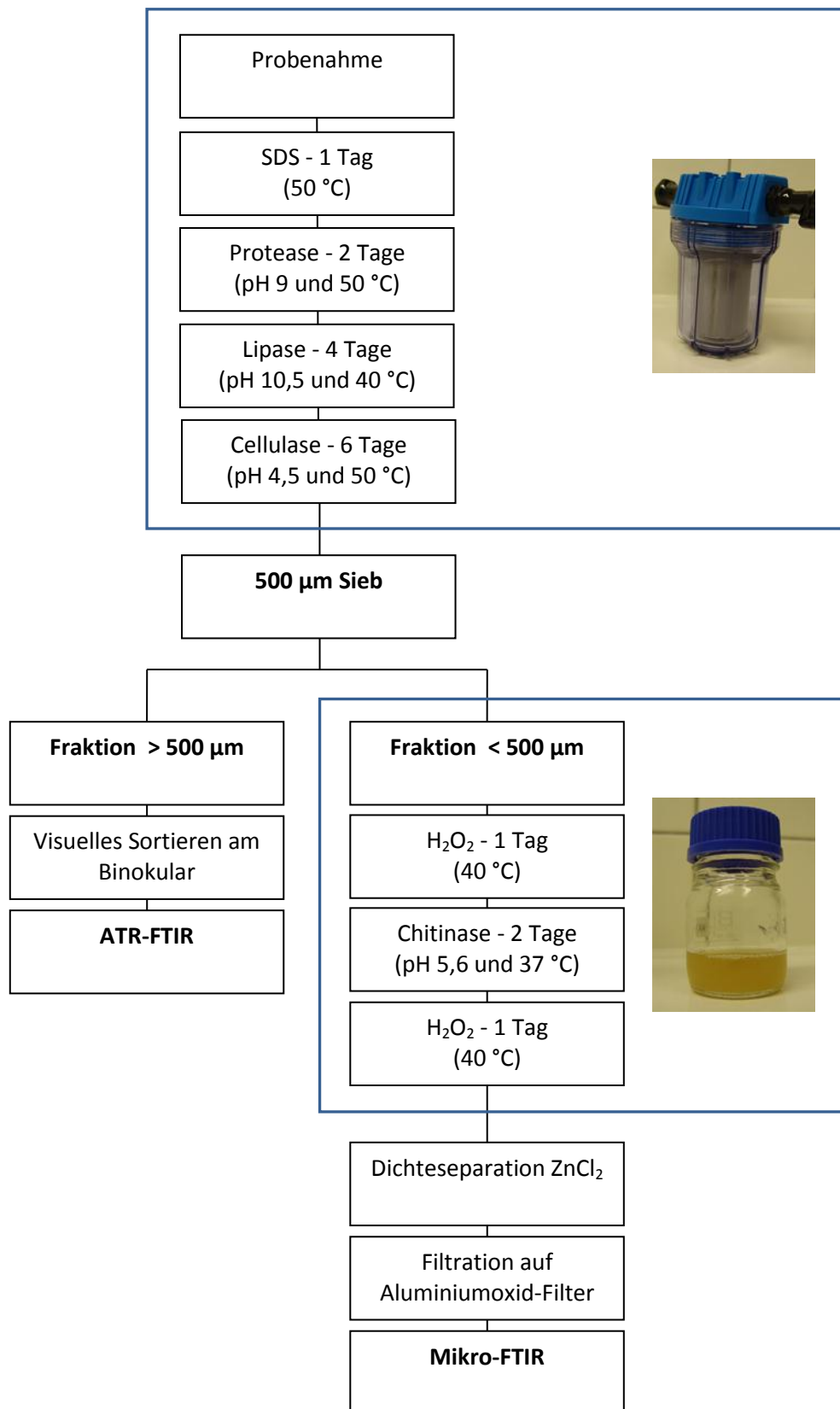


Abbildung 3: Aufbereitungsschema der Abwasserproben

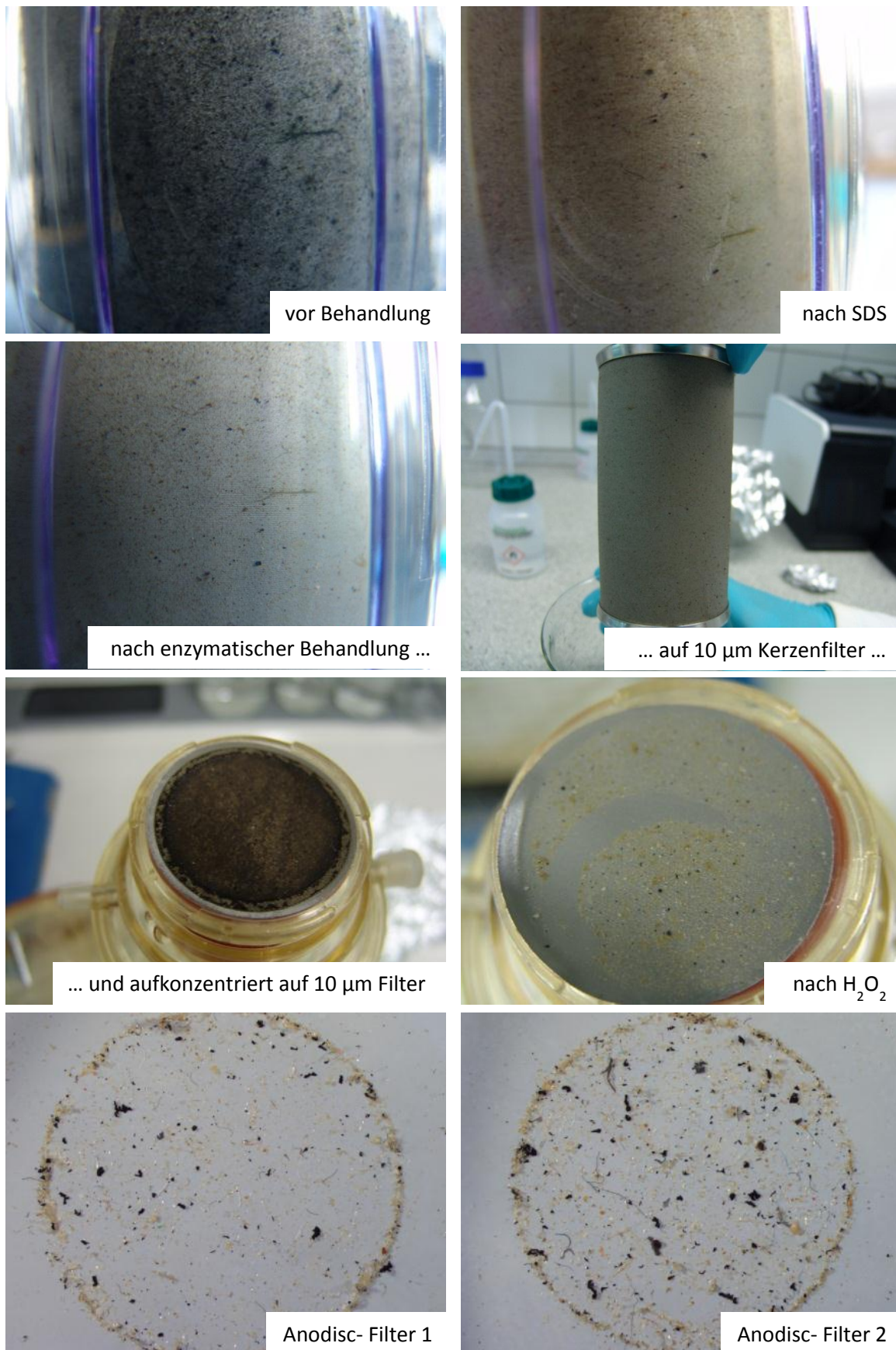


Abbildung 4: Bilder (KA Lohne-Rießel) vor, während und nach der Behandlung im Labor, welche deutlich die Reduktion/ Veränderung des organischen Materials während der Aufbereitung zeigen (Bild 5/6: Durchmesser der Edelstahlfilter 47 mm, Bild 7/8: Durchmesser der Anodisc Filter 10 mm)

5.2. Klärschlamm

Die entwässerten Klärschlammproben wiesen Feststoffanteile zwischen 2 und 25 % (davon wiederum 60 – 70 % Organik) auf. Klärschlamm besteht zu einem Großteil aus schwer abbaubaren organischen Stoffen, welche durch die vorher beschriebene enzymatische Mazeration nicht weiter abgebaut werden können. Daher wurde die deutlich aggressivere Behandlung mit 10 molarer Natronlauge (NaOH) gewählt. Die hohe Effektivität kann sich jedoch auch gegen einige Kunststoffe richten, so haben Cole et al. (2014) eine partielle Desintegration von PA und Polyester (PEST) Fasern sowie strukturelle Veränderungen an PE und Polyvinylchlorid (PVC) Partikeln gezeigt. Die Autoren haben für die Verdauung von Planktonproben optimale Ergebnisse mit einem Ansatz von 40 ml NaOH pro 0,2 g Trockengewicht Plankton bei 60°C für 24 Stunden erzielt. An diesen Mengen wurde die Verdauung der Klärschlammproben orientiert: In einem Liter 10 molarer Natronlauge wurden 125 g (zwischen 2,5 und 30 g Trockensubstanz) Klärschlamm aufgenommen, nachdem die Probe der Kläranlage Oldenburg nach einer Behandlung von 250 g Klärschlamm (60 g Trockensubstanz) noch unverdaute Bestandteile enthielt.



Abbildung 5: Behandlung der Klärschlammprobe unter ständigem Rühren mit 10 molarer Natronlauge. Nach der Neutralisation mit Salzsäure setzten sich Sande und Salze ab. Die Dichte der Flüssigkeit wies $1,14 \text{ g cm}^{-3}$ auf und enthielt somit alle leichteren Kunststoffe (v.a. PE, PP, PS, PA). Durch Dekantieren der Probe wurden diese auf einem $10 \mu\text{m}$ Filter gesammelt und weiter behandelt

Der abgewogene Schlamm wurde mit gefiltertem Leitungswasser auf ein Volumen von einem Liter aufgefüllt und 400 g NaOH-Plätzchen zugegeben. Unter ständigem Rühren wurde die Probe bei 60 °C für 24 Stunden inkubiert. Anschließend wurde mit 32-prozentiger Salzsäure (HCl) neutralisiert. Die Dichte der NaCl-Lösung lag bei $1,14 \text{ g cm}^{-3}$ und war somit höher als die der vier wichtigsten Kunststoffe PE, PP, PA und PS. Diese konnten nach drei Tagen durch Dekantieren von den sedimentierten Sanden und Salzen abgetrennt (Abbildung 5) und auf einem $10 \mu\text{m}$ Edelstahlfilter aufkonzentriert werden. Ein Aliquot dieser Proben wurde zur Analyse auf Aluminiumoxidfiltern filtriert und mittels Mikro-FTIR-Spektroskopie gemessen.

5.3. Leichtstoffe

Jeweils 50 Gramm der entnommenen Proben wurden mit 450 ml Waschbenzin versetzt, um die enthaltenen Fette und Öle darin lösen zu können. Nach fünf Minuten unter ständigem Rühren wurde die Probe über ein Handsieb (Maschenweite 2 mm) gegeben und mit Ethanol (100%) abgespült. In einer nachgeschalteten Dichteseperation konnten Probe und Waschbenzin wieder getrennt werden. Zum Abbau der enthaltenen organischen Bestandteile wurde, wie im Falle der Klärschlammproben, 10 molare Natronlauge verwendet. Aufgrund einer erheblichen Verseifungsreaktion (siehe Abbildung 5) konnten die Proben bedauerlicherweise nicht mittels FTIR hinsichtlich Mikroplastik analysiert werden.

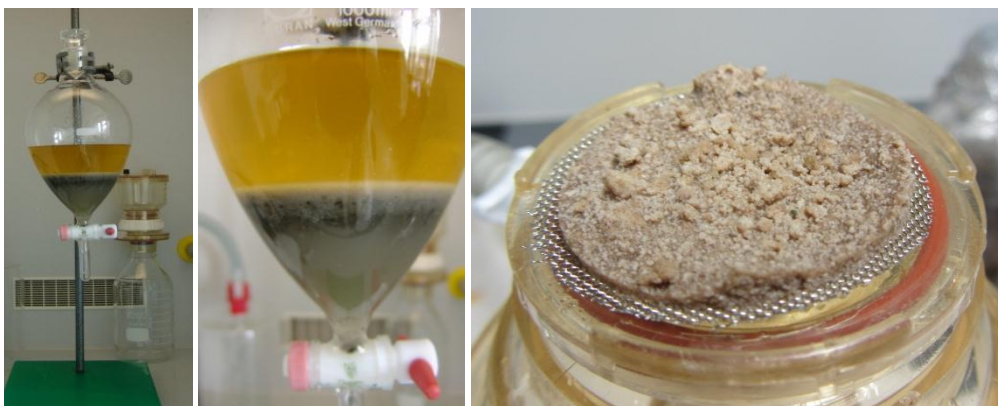


Abbildung 6: Mit Waschbenzin behandelte Leichtstoffprobe im Scheidetrichter. Durch Phasentrennung (links, mitte) konnten Waschbenzin (oben) und Probe (unten) wieder separiert werden. Die Lösungseffektivität der Fette in Waschbenzin war jedoch zu gering, so dass die Probe nach der Behandlung nicht über $500 \mu\text{m}$ filtriert werden konnten (rechts)

6. Fourier- Transformations- Infrarotspektroskopie (FTIR)

6.1. Hintergrund

Die Energie infraroter Strahlung regt Molekülbindungen zu Schwingungen an. Die FTIR-Spektroskopie nutzt dies u.a. um unbekannte Substanzen identifizieren zu können. Denn je nach Bindungstyp werden unterschiedliche Wellenlängen absorbiert. So werden von der bewegungsanregenden Energie beim Probendurchgang von jeder Substanz in Abhängigkeit ihrer Molekülstruktur Wellenlängen unterschiedlich stark absorbiert. Daraus ergibt sich ein Substanzcharakteristisches IR- Spektrum, welches durch den Abgleich mit Referenzspektren die Identifikation des Materials ermöglicht. Kunststoffe weisen aufgrund ihrer Molekülstruktur ausgeprägte IR-Spektren im Bereich des mittleren Infrarot auf ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, Abbildung 8), wodurch sich die FTIR-Spektroskopie hervorragend für Ihre Bestimmung eignet.

Für die vorliegende Arbeit wurden zwei Formen der FTIR-Analyse angewandt: Alle manuell bearbeitbaren Partikel ($> 500 \mu\text{m}$) wurden mittels der ATR-FTIR Technik gemessen. Dabei wurde der zu untersuchende Partikel direkt auf ein Reflexionselement (Kristall) gepresst und das IR-Spektrum an der Oberfläche des Partikels gemessen. Die Spektren konnten mit den Transmissionsspektren der nachfolgend erklärten Messtechnik verglichen werden, da die Positionen der Absorptionsbanden identisch sind.

Alle Partikel kleiner $500 \mu\text{m}$ wurden auf Aluminiumoxidfilter aufgetragen und mittels Mikro-FTIR Spektroskopie gemessen. Die Bündelung des IR-Messstrahls durch die Optik eines Mikroskops (BRUKER, Hyperion 3000) erlaubte dabei die Messung kleinster Partikel. Durch einen FPA (Focal Plane Array) Detektor können auf einer Fläche von ca. $170 \times 170 \mu\text{m}$ 4096 Spektren gleichzeitig aufgenommen werden, wodurch große Filterareale analysiert werden können. Der Detektor nimmt die transmittierte Intensität der Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen auf, welche beim Durchtritt nicht durch die Probe absorbiert wurde. So entsteht das kunststofftypische Spektrum, welches zur Partikelidentifikation genutzt wird.

Der Vorteil bei großflächigen Messungen liegt darin, dass auch die Mengenangaben seltener Kunststoffe richtig eingeschätzt werden. Diese können bei der Messung von Stichproben leicht falsch eingeschätzt werden. Die Messung eines ganzen Filters (65×65 FPA Felder) in der niedrigsten Auflösung von $2,7 \mu\text{m}$ mit einer Detektionsgrenze von $10 \mu\text{m}$ ist jedoch nicht möglich, da schon nach der Messung eines Viertel Filters ein Datenvolumen von $10,3 \text{ GB}$ überschritten wäre. Für die Messung dieser Teilfläche (31×31 FPA Felder) würden außerdem 6 Stunden Messzeit benötigt, was einen schnellen Probendurchsatz, wie er für die Messung vieler Proben notwendig ist, verhindern würde. Ein Kompromiss aus hoher Repräsentanz der Ergebnisse und

unterer Nachweisgröße für Partikel ist eine Filteranalyse mit zehn Stunden Messzeit und einer Datenmenge von 2,4 GB. Dafür muss die Auflösung der Messpunkte von 2,7 μm auf 10,6 μm verringert werden. Somit liegt die untere Detektionsgrenze bei ca. 20 μm für Partikel.

Die abschließende Analyse erfolgt mittels „chemical Imaging“, dabei wird die Intensität kunststoffcharakteristischer Banden (Abbildung 8) innerhalb der gemessenen Flächen als „chemische Landkarte“ dargestellt. Je höher die Signalintensität in den ausgewählten Wellenzahlbereichen, desto intensiver ist die Farbdarstellung. So können potentielle Mikroplastikpartikel auf dem Filter erkannt, gezielt angefahren, ggf. als Kunststoff verifiziert und genau bestimmt werden (Abbildung 7).

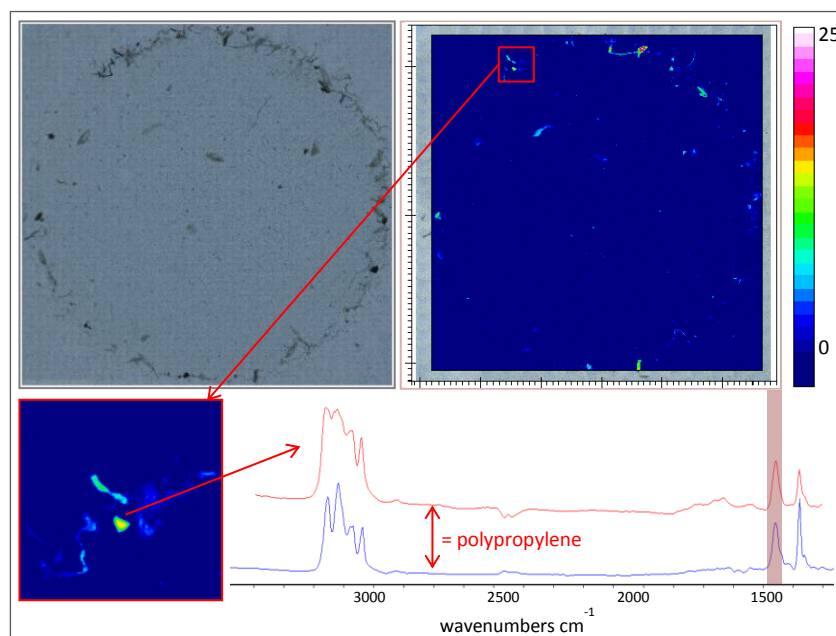


Abbildung 7: Das mikroskopische Übersichtsbild eines Filters, „chemical Image“ d.h. farbige Darstellung der Intensität der IR- Banden im Wellenzahlbereich $1480\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$. Durch Vergleichen mit der Referenzbibliothek kann der Partikel eindeutig als PP bestimmt werden.

6.2. Messung der Proben

In der vorliegenden Studie sollte untersucht werden, ob Kunststoffpartikel und –fasern aus Abwässern die Kläranlage passieren und im Ablauf nachgewiesen werden können: Dafür wurden zum einen die vorsortierten, potentiellen Mikroplastikpartikel ($> 500 \mu\text{m}$) mit der beschriebenen ATR-FTIR Messtechnik händisch identifiziert. Die auf Aluminiumoxidfiltern aufgetragene Probenfraktion kleiner $500 \mu\text{m}$ wurde zur zusätzlichen Stabilisierung für die Messung auf einem Calciumfluorid (CaF_2) -Träger fixiert, welcher im Gegensatz zu Glas mittlere IR- Strahlung nicht absorbiert. Nach dem Anfertigen mikroskopischer Übersichtsbilder wurden die Filter mit beschriebener Mikro-FTIR Technik vermessen.

Da die Ablaufproben aufgrund hoher Rückstandsmengen auf mehrere Filter aufgeteilt werden mussten, konnten nicht alle Filter komplett gemessen werden. Es wurden daher ein senkrechter und einen waagerechter Streifen analysiert, was ein Viertel der Fläche jedes Filters ausmachte.

Die Analyse mittels „chemical Imaging“ erfolgte mit den kunststoffcharakteristischen Bandenbereichen von $1480\text{-}1430 \text{ cm}^{-1}$ und $1790\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$. Die IR- Spektren aller markierten Partikel wurden mit Referenzspektren verglichen und so Partikel-material und - eigenschaften (Größe, Farbe, Form) bestimmt. Die ausgewerteten Bereiche wurden abschließend auf die volle Filterfläche, bzw. die gesamte Probe hochgerechnet.



Abbildung 8: Charakteristische Spektren der gängigen Kunststoffe, sowie die angewandten Integrationsbereiche (1480 – 1430 und 1790 – 1700 cm⁻¹) zur Partikelanalyse nach Mikro-FTIR Messung

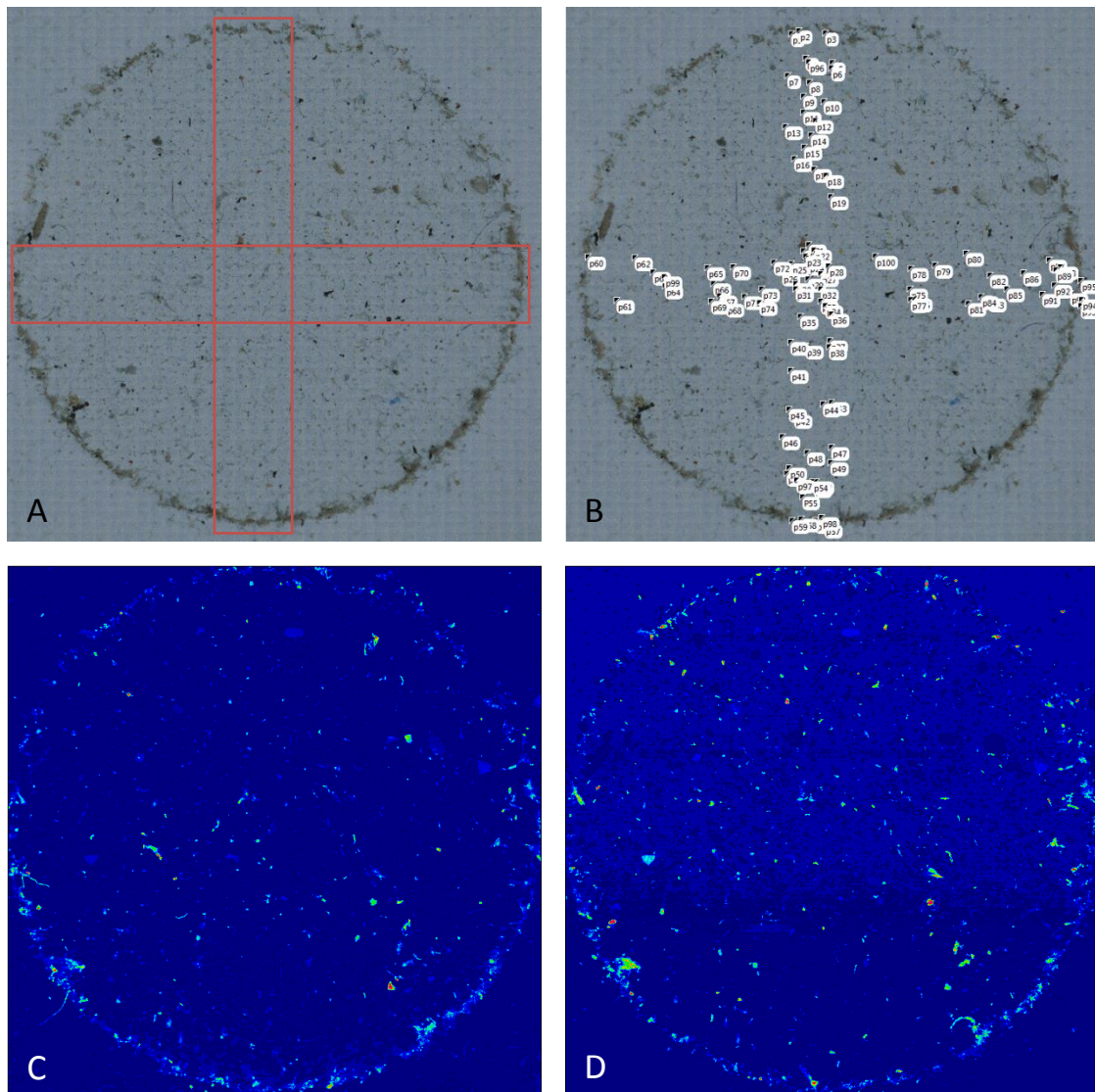


Abbildung 9: Bild eines gemessenen Anodisc- Filters von dem ein Viertel der Fläche ausgewertet wurde (A), die markierten Partikel (B) wurden durch das Auswerten aller leuchtenden Spots auf den „chemical images“ der Integrationsbereiche $1480\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ (C) und $1790\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (D) eindeutig als Plastik identifiziert

7. Ergebnisse

7.1. Kläranlagenabläufe

Um eine mögliche Kontamination während der Probenahme und der Laborarbeit zu berücksichtigen, wurden drei Blindproben (jeweils 100 L vorgefiltertes Leitungswasser) parallel zu den Abwasserproben bearbeitet. Diese zeigten eine besonders hohe Kontamination durch PP Partikel an (Tabelle 3). Als Ursache dafür wurden die Deckel und Ausgießringe der genutzten Schottflaschen identifiziert. In diesen Flaschen wurden die Proben während der letzten Behandlungsschritte gelagert und trotz der Nutzung neuer Materialien, wurden Abriebspäne beim Zu-/Aufdrehen in die Proben eingetragen (Abbildung 10).



Abbildung 10: PP Deckel die zum Verschließen der Probenflaschen genutzt wurden (links) und durch leichtes Abkratzen von den Deckeln erhaltene Fragmente (rechts)

Alle PP Späne hatten eine bläulich/transparente Färbung (Abbildung 10). Davon wurden zwischen 42 und 85 Partikel in den Blindproben sowie zwischen 43 und 166 Partikel in den tatsächlichen Ablaufproben, in einem Größenspektrum von 20 - 580 µm, detektiert. Auch wenn diese Zahlen die gemittelten Werte der Blindproben überschreiten, wurden alle PP Partikel dieser Färbung in den nachfolgenden Berechnungen und Diagrammen nicht berücksichtigt.

Die Blindproben zeigten außerdem, dass im Mittel neben den 81 Partikel auch 130 (Kleidungs-) Fasern während der Laborarbeit eingetragen wurden (Tabelle 3). Der daraus errechnete Mittelwert wurde ebenfalls vor weiteren Berechnungen von den Mikroplastikfunden der einzelnen Ablaufproben abgezogen.

Tabelle 3: Plastikeintrag während der Laborarbeit. Ausgewertet wurden drei parallel angesetzte Blindproben (* PP-Partikel alle mit einer bläulich/ transparenten Färbung)

| | Partikel | | | | | Fasern | | | |
|---------------------|-------------|------------|------------|------------|----------|-----------------|-------------|------------|----------|
| | PP* | PE | PA | SAN | PEST | schwarz blau | farblos | rot | anders |
| BP 1 | 42 | 8 | 0 | 4 | 4 | 30 | 133 | 3 | 2 |
| BP 2 | 69 | 4 | 0 | 4 | 4 | 37 | 95 | 6 | 0 |
| BP 3 | 85 | 4 | 4 | 8 | 4 | 32 | 43 | 5 | 4 |
| Mittelwert | 65,3 | 5,3 | 1,3 | 5,3 | 4 | 33 | 90,3 | 4,7 | 2 |
| Standardabw. | 21,7 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 0 | 3,6 | 45,2 | 1,5 | 2 |

Mikroplastikpartikel < 500 µm Es wurden insgesamt 14 verschiedene Kunststoffe in den 12 Ablaufproben nachgewiesen: Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Styrol-Acrylnitril (SAN), Polyamid (PA), Ethylen- Vinylalkohol (EVA), Polyvinylalkohol (PVAL), Acrylnitril-Butadien- Styrol (ABS), Polyester (PEST), Polyethylenterephthalat (PET), Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PUR), Polymilchsäure (PLA) und Lackpartikel. Die gefundenen Kunststoffpartikel wiesen größtenteils eine transparente bis weißliche Färbung auf, nur selten wurden blaue, rote, grüne, türkise oder braune Partikel detektiert.

Der hohe Rückstand an Probenmaterial hatte dazu geführt, dass fast alle Proben auf 2-10 Filter aliquotiert werden mussten. Auf Grund der erhöhten Filtermenge wurde von allen gemessenen Filtern nur ein Viertel der Filterfläche analysiert und die Mengen auf die gesamte Filterfläche hochgerechnet. Die so erhaltene Mikroplastik- Gesamtzahl der einzelnen Ablaufproben wurde auf ein einheitliches Volumen von einem Kubikmeter bezogen, um die Daten untereinander vergleichen zu können (Abbildung 11). Die Spanne der nachgewiesenen Mikroplastikpartikel reichte von 77 m⁻³ (Neuharlingsiel) und 108 m⁻³ (Lohne-Rießel) zu 712 m⁻³ in Essen. Durch die installierte Schlussfiltration in der Kläranlage Oldenburg konnte die Partikelfracht von 173 m⁻³ (Oldenburg_V) auf 12 m⁻³ (Oldenburg_N) reduziert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Kläranlage Holdorf separat dargestellt, da dort mit insgesamt 8851 Mikroplastikpartikeln m⁻³ eine wesentlich höhere Menge als bei den restlichen Kläranlagen gefunden wurde (Abbildung 12).

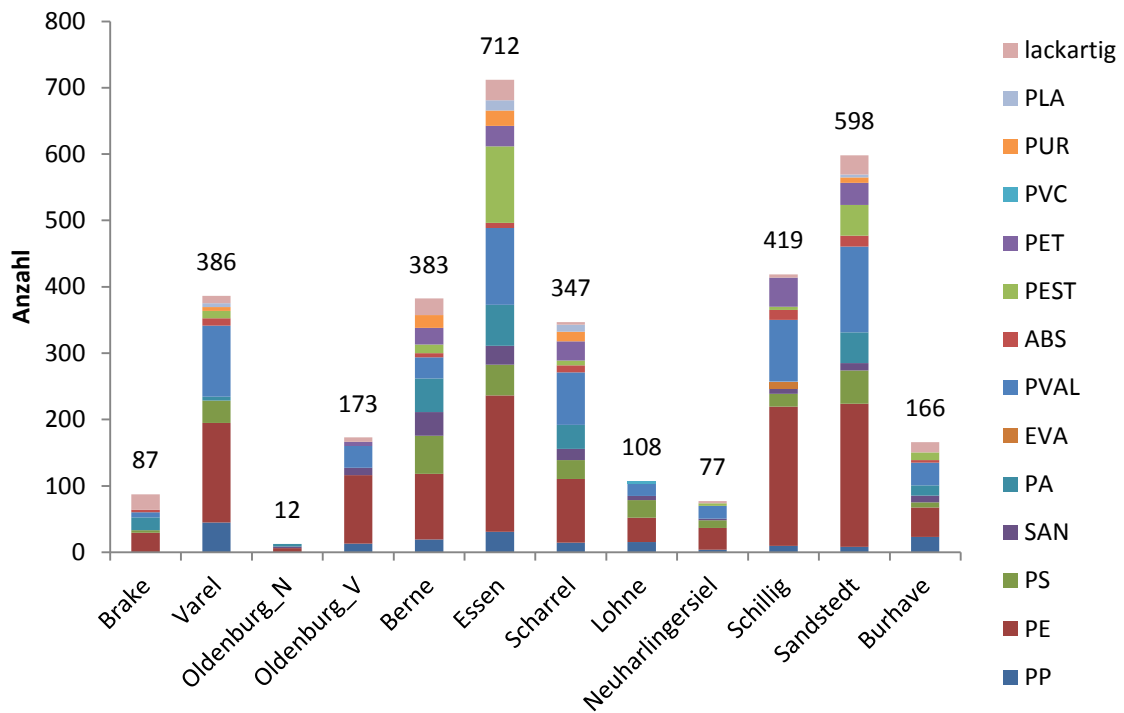


Abbildung 11: Mikroplastikpartikel < 500 µm pro Kubikmeter in den untersuchten Kläranlagenabläufen

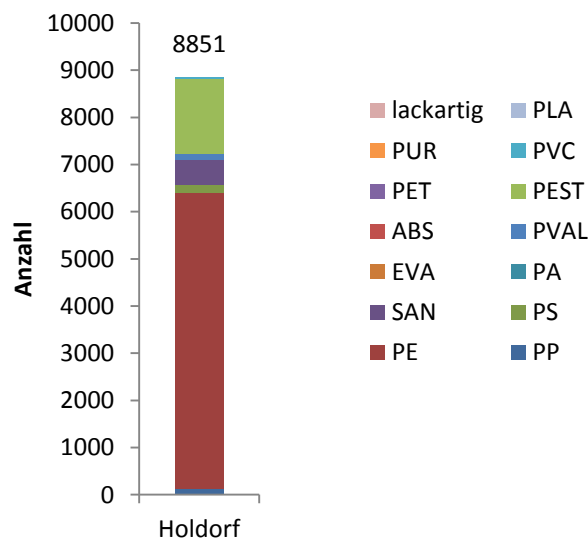


Abbildung 12: Mikroplastikpartikel < 500 µm pro Kubikmeter im untersuchten Kläranlagenablauf der KA Holdorf

Die Zusammensetzung der einzelnen Kunststoffe zeigte für alle Stationen eine Dominanz durch PE Partikel an (Abbildung 13). Die nächst häufigen Kunststofftypen waren PVAL, PEST, PS und PA. In die Gruppe der Polyester (PEST) gehört u.a. auch PET, die Spektren der beiden sind sehr ähnlich. Falls kein eindeutiges PET Spektrum vorlag wurde PEST für den Partikel eingetragen.

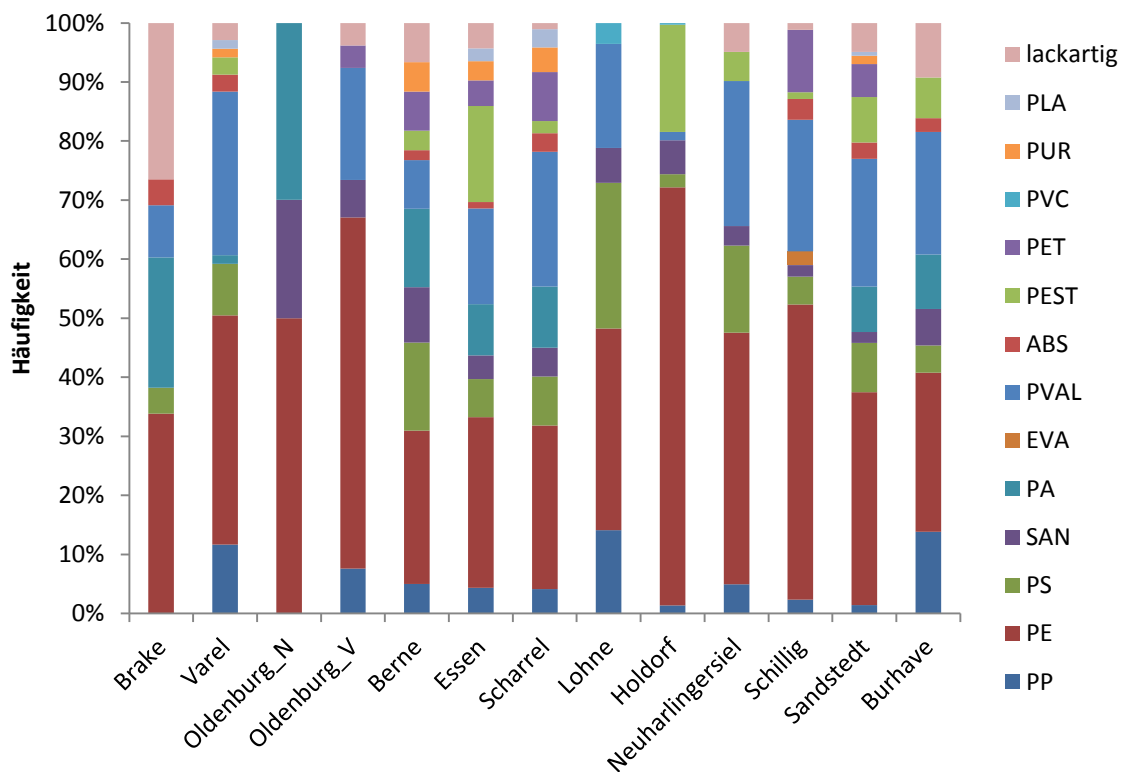


Abbildung 13: Mikroplastikpartikel < 500 µm, Häufigkeiten der verschiedenen Kunststoffe in den untersuchten Kläranlagenabläufen

Die Form der meisten Partikel war sehr unregelmäßig (Abbildung 14), was gegen eine mögliche Quelle aus Kosmetika spricht. Plastikkugeln, wie sie als Abrasionsmittel in Peelings oder auch Zahnpasta genutzt werden, konnten auf den fertigen Aluminiumoxidfiltern nur wenige Mal identifiziert werden (Abbildung 15). Die unregelmäßige, teils folienartige Form könnte in häusliche Abwässer durch Abriebprodukte von z.B. Küchenprodukten (Schneidebrettern, Drehverschlüsse) eingetragen werden. Der hohe Anteil an PVAL könnte durch die Verwendung in Damenhygieneprodukten und Kontaktlinsen erklärt werden. Im Vergleich zu den restlichen Kläranlagen haben die Kläranlagen in Essen, Scharrel und Holdorf einen größeren Anteil industrieller Abwässer. Mit Ausnahme der hohen PE- Fracht in Holdorf, zeigen die Häufigkeiten der Kunststoffe jedoch keine Unterschiede.



Abbildung 14: Zwei farbige Plastikfragmente ($< 200 \mu\text{m}$), die am meisten vorgefundene Form der Mikroplastikpartikel

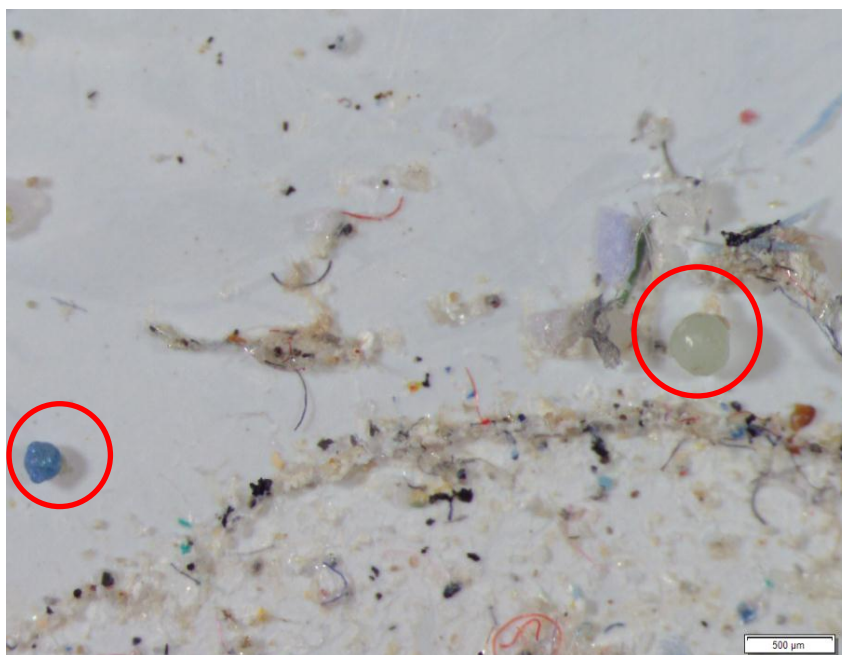


Abbildung 15: Zwei kugelförmige Kunststoffpartikel (220 und 350 μm), die vermutlich aus Kosmetika stammen

Von den insgesamt 965 als Kunststoff bestimmten Partikeln (< 500 µm) hatten die meisten eine Größe zwischen 50 und 100 µm, nur 4,7% waren größer als 250 µm (Abbildung 16, Anhang).

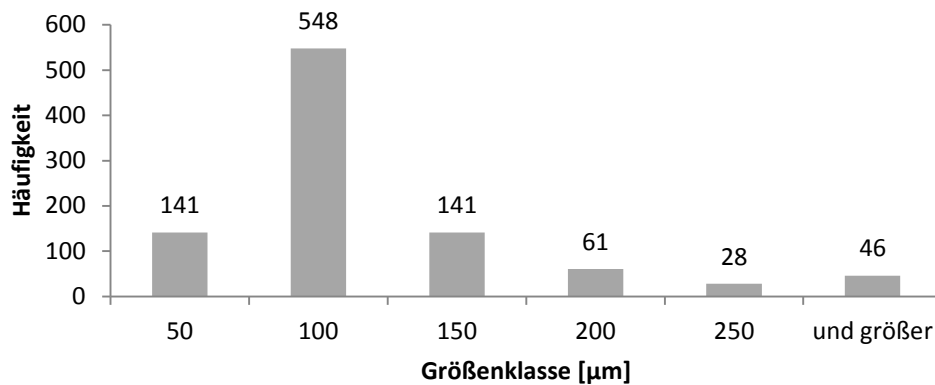


Abbildung 16: Größenklassen (< 50 µm, < 100 µm, < 150 µm, < 200 µm, < 250 µm und 250 – 500 µm) der Mikroplastikpartikel in den untersuchten Kläranlagenabläufen

Mikroplastikpartikel > 500 µm Um die gesamte Fracht an Mikroplastikpartikeln zu erhalten, müssen die vorsortierten und mittels ATR-FTIR als Plastik verifizierten Partikel noch zu den vorherig gezeigten Ergebnissen addiert werden. Insgesamt konnten in den Proben der Kläranlagenabläufe zwischen 0 und 52 m⁻³ (Oldenburg_V) Mikroplastikpartikel größer 500 µm nachgewiesen werden.

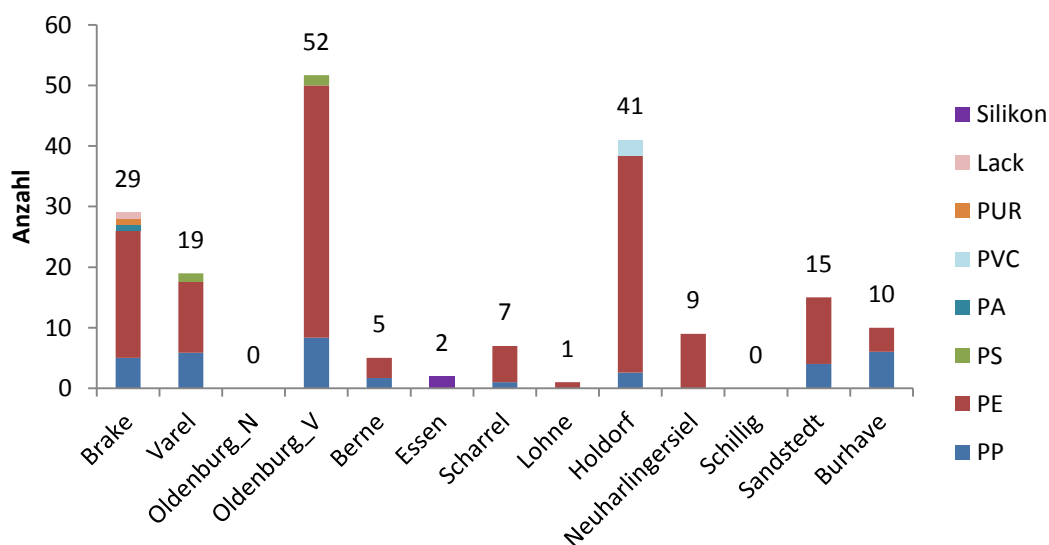


Abbildung 17: Mikroplastikpartikel > 500 µm pro Kubikmeter in den untersuchten Kläranlagenabläufen

Von den analysierten Mikroplastikpartikeln waren 75 % aus PE und 20 % aus PP. Die restlichen Kunststoffe konnten jeweils nur als Einzelfunde verzeichnet werden (Abbildung 17). Auch für die Mikroplastikpartikel größer 500 μm konnten die Quellen nicht genauer bestimmt werden. Ähnlich wie bei der Fraktion kleiner 500 μm waren es hauptsächlich Fragmente, zum Teil folienartig (Abbildung 18). Auch hier könnten Küchenprodukte, wie Verpackungen oder Abrieb von Plastikmaterial, die Ursache sein.



Abbildung 18: Mikroplastikpartikel > 500 μm (KA Oldenburg, vor der Schlussfiltration)

Fasern Die Fasern wurden auf den fertig behandelten Aluminiumoxidfiltern und in der Fraktion größer 500 µm gezählt und dabei in Farbkategorien (schwarz/blau, farblos, rot, andersfarbig) eingeteilt, wobei die Farben schwarz/blau und farblos deutlich dominierten. Die Probe der Kläranlage Holdorf enthielt so viele Fasern, dass nur eine Unterprobe gezählt und die Gesamtmenge auf 4000 Fasern in dem Probenvolumen von 390 Litern geschätzt wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Mengen wieder auf ein Volumen von einem Kubikmeter hochgerechnet. Vorher wurden die im Labor eingetragenen Fasern (130, gemittelter Wert der 3 Negativproben- 33 schwarz/blau, 5 rote, 90 farblose, 2 andersfarbige Fasern, Tabelle 3) von allen Stationen abgezogen.

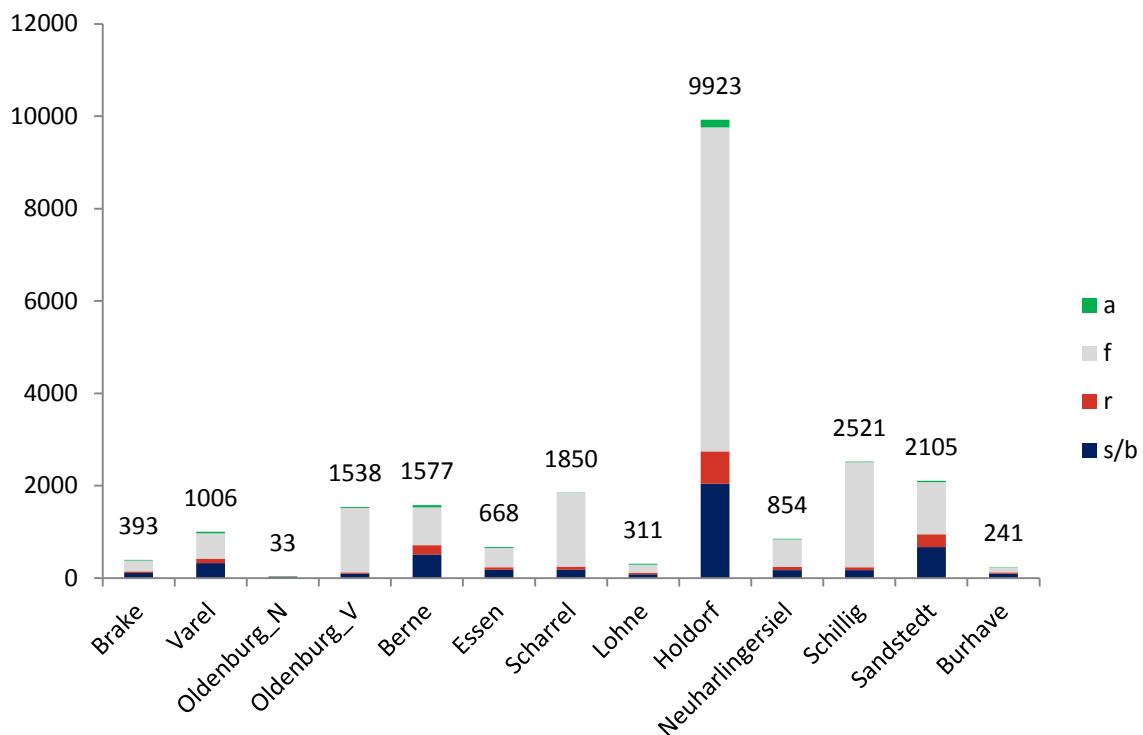


Abbildung 19: Fasern pro Kubikmeter in den untersuchten Kläranlagenabläufen (Farbkategorien: schwarz/blau, farblos, rot und andersfarbig)

Die Analyse der Fasern ist aufgrund der gewählten Auflösung für die hier angewandte Filtermessung per Mikro-FTIR schwierig, da für die dünnen und runden Fasern größtenteils keine eindeutigen Spektren aufgenommen werden konnten. Daher wurden einzelne Fasern nachträglich angefahren, mit einer höheren Auflösung gemessen und das Material bestimmt. Von jeder Probe wurden 15 Fasern pro Farbkategorie analysiert, andersfarbige waren teils selten, so dass nicht 15,

aber so viele wie möglich gemessen wurden. Die analysierten Fasern waren zwischen 135 µm und 20 mm lang und im Durchschnitt ungefähr 20 µm dick.

Anhand der Spektren wurden die Fasern als PP, PA, PEST oder als nicht- Plastik (Cellulose, Baumwolle etc.) bestimmt. Im Mittel war etwa die Hälfte der Fasern aus einem Material natürlichen Ursprungs (Abbildung 20).

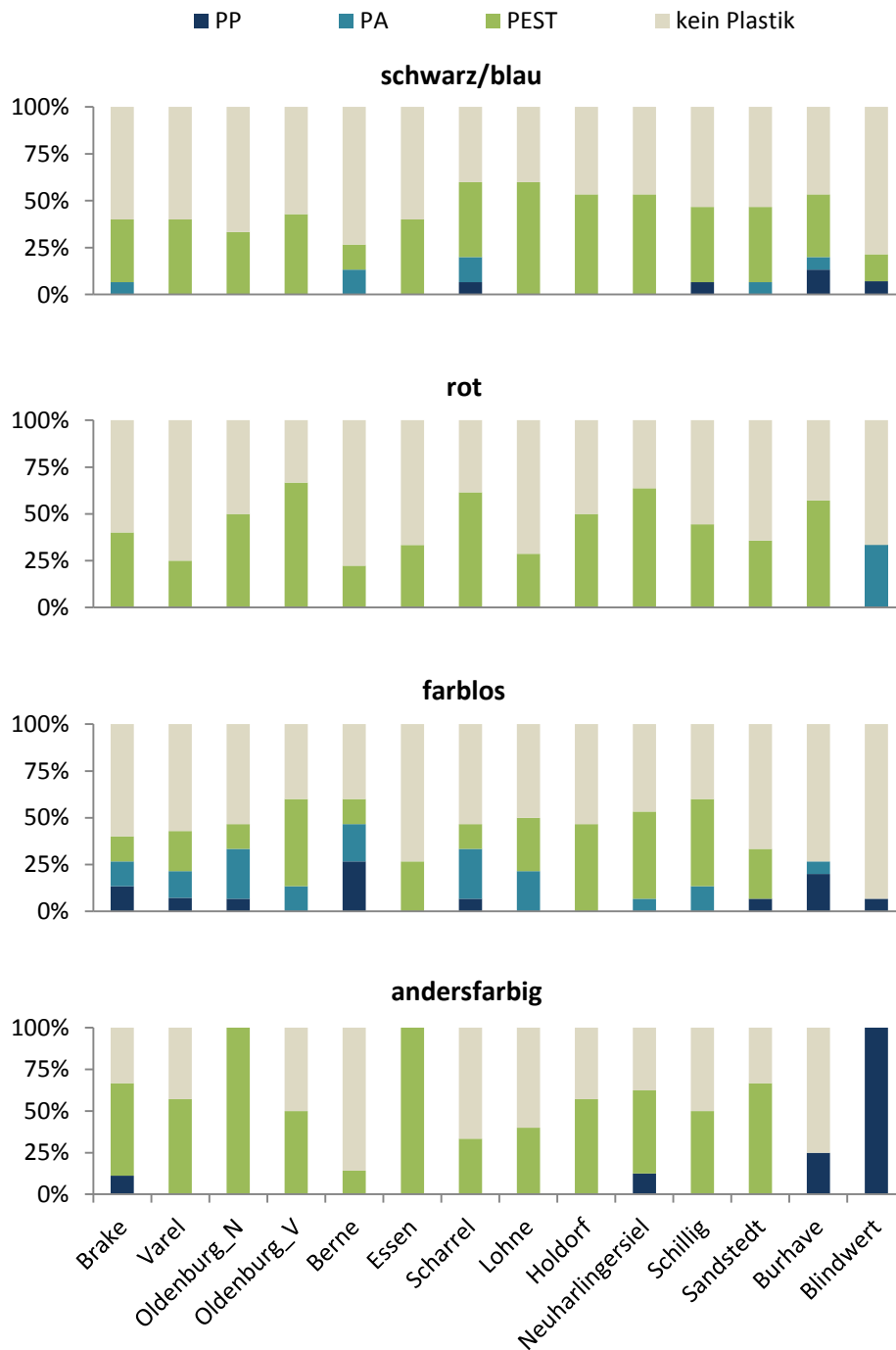


Abbildung 20: Berechnete Verhältnisse der gemessenen Fasern für die einzelnen Farbkategorien

Aus den berechneten Verhältnissen der Fasermaterialien (Abbildung 20) und den gezählten Fasermengen der einzelnen Farbkategorien (Abbildung 19) wurde die Plastikfaser-Gesamtfracht pro Kubikmeter berechnet (Abbildung 21). Wie auch bei den Partikeln schwankt die Anzahl der Plastikfasern zwischen den Kläranlagen erheblich. Mit 4808 m^{-3} (KA Holdorf) und 1479 m^{-3} (KA Schillig) wurden die höchsten Frachten detektiert, während mit 98 m^{-3} (KA Burhave), 154 m^{-3} (KA Lohne-Rießel) und 161 m^{-3} (KA Brake) die niedrigsten Fasermengen nachgewiesen wurden. Bei allen Kläranlagen dominieren eindeutig Polyester (PEST) Fasern. Das Abwasser der Kläranlage Scharrel stammt zu 10 % aus einer Textilfabrik (Gardinenhersteller), dies führte jedoch zu keiner deutlich erhöhten Fasermenge.

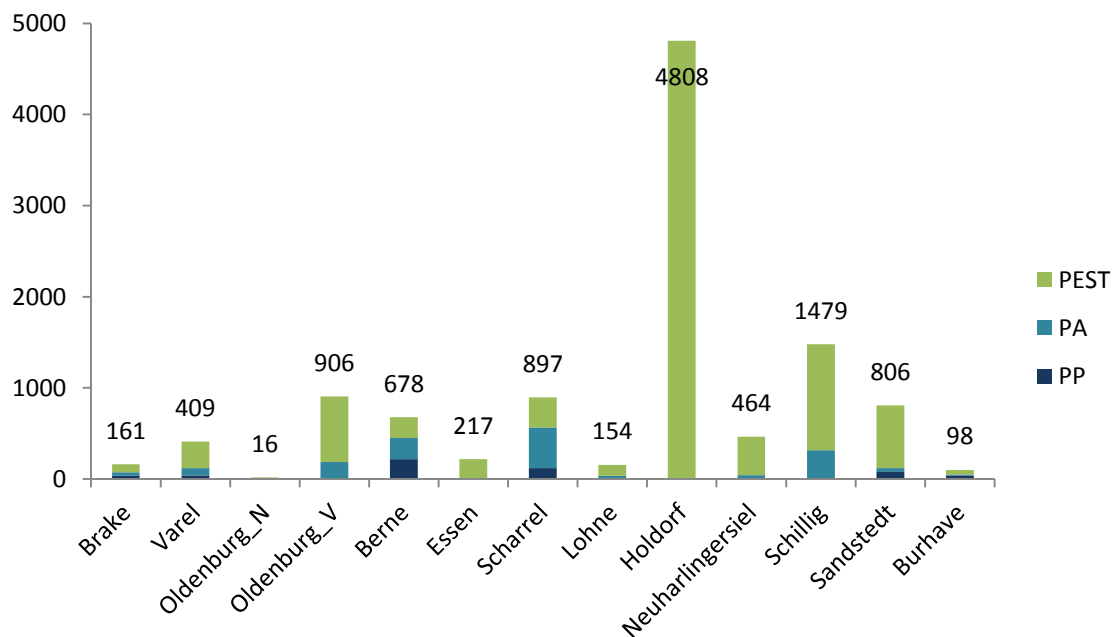


Abbildung 21: Plastikfasern pro Kubikmeter in den untersuchten Kläranlagenabläufen

Mikroplastik-Gesamtfracht Um die gesamte Mikroplastikfracht bestimmen zu können, wurde die Anzahl kleiner und großer Mikroplastikpartikel zu der Anzahl gefundener Plastikfasern addiert (Abbildung 22). Auffällig war, dass die installierte Schlussfiltration in der Kläranlage Oldenburg zu einer Reduktion der Mikroplastikfracht um 97 % (von 1131 auf 29 Mikroplastikpartikel und -fasern m^{-3}) führte. Bei den übrigen Kläranlagen wurde eine Mikroplastik-Gesamtfracht von minimal etwa 270 m^{-3} (KA Lohne-Rießel, Brake und Burhave) und maximal 1419 m^{-3} (KA Sandstedt) und 1898 m^{-3} (KA Schillig) nachgewiesen, was im Mittel etwa 897 m^{-3} ergibt. In diesem Wert wurde weder die Kläranlage Oldenburg nach der Filtration, noch die Kläranlage Holdorf berücksichtigt, da dort mit insgesamt 13.700 Mikroplastikpartikel und -fasern pro Kubikmeter das 15fache im Vergleich zu den restlichen Anlagen nachgewiesen wurde.

Von den unterschiedlichen Kunststoffen dominierten Polyester (47 %) und Polyethylen (32 %) die Menge an gefundenem Mikroplastik. Dies ist aufgrund der hohen Anzahl an Fasern (hauptsächlich PEST) und der vielen PE-Partikel nicht überraschend.

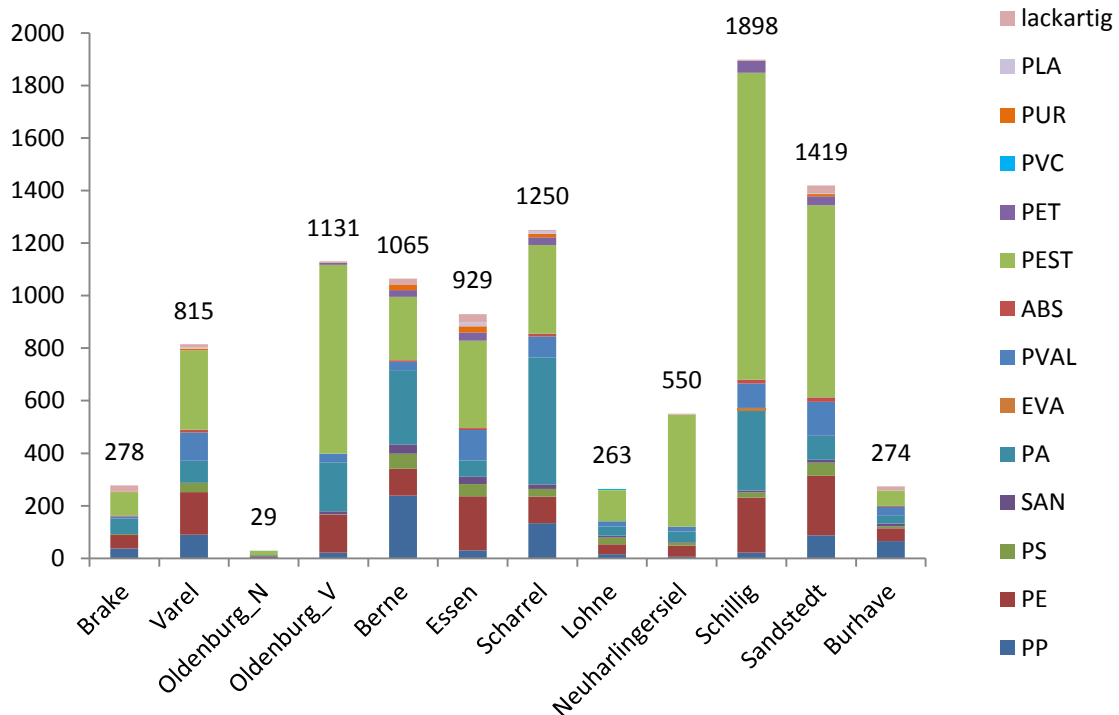


Abbildung 22: Mikroplastik-Gesamtfracht (Mikroplastikpartikel und -fasern) pro Kubikmeter in den untersuchten Kläranlagenabläufen. Die Kläranlage Holdorf wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, hier wurde eine Gesamtfracht von 13.700 m^{-3} nachgewiesen

Unter Berücksichtigung von Ausbaugröße und Jahresfracht der jeweiligen Kläranlagen ergeben sich jährliche Mikroplastik-Emissionen zwischen 93 Mio. a⁻¹ (KA Burhave), 2,1 Mrd. a⁻¹ (KA Varel) und 8,2 Mrd. a⁻¹ (KA Holdorf) Mikroplastikpartikeln und -fasern (Tabelle 4). In Oldenburg wurde durch die Schlussfiltration die errechnete Jahresfracht von 14,7 Mrd. a⁻¹ auf 372 Mio. a⁻¹ reduziert.

Tabelle 4: Anhand der gefundenen Mengen an Mikroplastik (MP) hochgerechnete Jahresmengen, welche die Kläranlagen verlassen und über die Flüsse letztendlich in die Nordsee gelangen (Daten: OOWV)

| | MP m ⁻³ | Abwassermenge m ³ a ⁻¹ | Jahresfracht MP ⁻¹ a ⁻¹ |
|-------------------------|--------------------|--|---|
| Brake | 278 | 1.400.000 | 388.598.740 |
| Varel | 815 | 2.600.000 | 2.118.213.305 |
| Oldenburg_N | 29 | 13.000.000 | 372.376.991 |
| Oldenburg_V | 1131 | 13.000.000 | 14.699.218.986 |
| Berne | 1065 | 330.000 | 351.582.133 |
| Essen | 929 | 1.000.000 | 929.279.222 |
| Scharrel | 1250 | 580.000 | 725.283.306 |
| Lohne | 263 | 1.200.000 | 315.584.216 |
| Holdorf | 13700 | 600.000 | 8.220.048.851 |
| Neuharlingersiel | 550 | 185.000 | 101.835.618 |
| Schillig | 1898 | 270.000 | 512.505.096 |
| Sandstedt | 1419 | 185.000 | 262.599.599 |
| Burhave | 274 | 340.000 | 93.038.876 |

7.2. Klärschlamm

Die angewandte Methode ließ nur die Extraktion von relativ kleinen Mengen an Klärschlamm (5 - 60 g Trockenmasse) zu. Dabei wiesen die entwässerten Klärschlämme aus Oldenburg, Varel und Brake Feststoffanteile von etwa 24 % auf, während die eingedickten Klärschlämme aus Scharrel, Holdorf und Schillig eine Trockenmasse von etwa 5 % hatten. Die final analysierte Schlammmenge wurde zusätzlich minimiert, da von den behandelten Proben aufgrund extrem hoher Rückstände, maximal ein Viertel auf den zu analysierenden Aluminiumoxidfilter aufgebracht werden konnte.

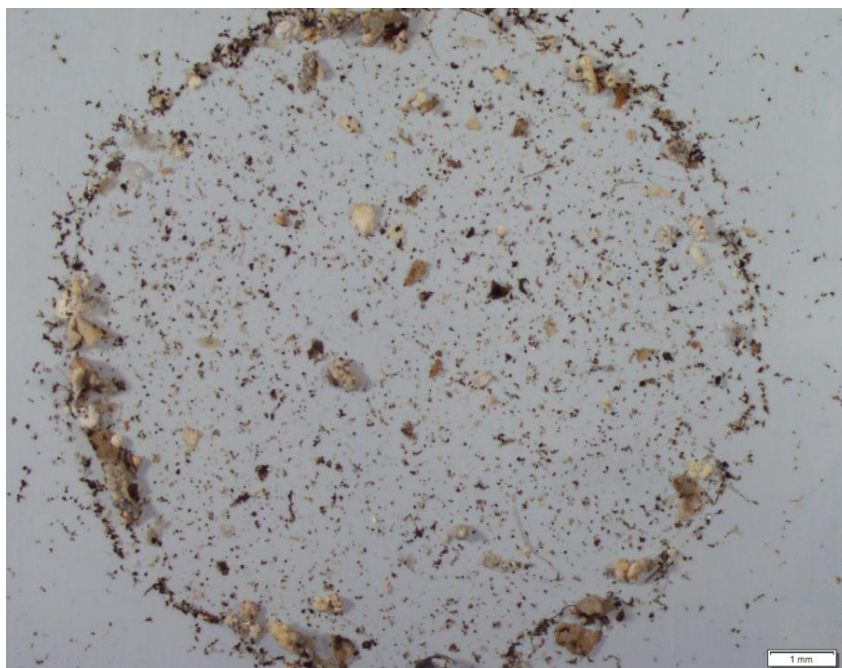


Abbildung 23: Aufgearbeitete Schlammprobe (KA Scharrel) auf Aluminiumoxidfilter (10 mm Durchmesser)

Die Klärschlammproben wurden nur auf Mikroplastikpartikel untersucht, Mikroplastikfasern wurden nicht berücksichtigt. Die Anzahl detektierter Mikroplastikpartikel lag im Mittel bei 15 Partikeln pro Filter und ist damit sehr gering. PE und PP Partikel wurden in etwa gleich oft nachgewiesen, während wenige PS und PA Partikel in allen Schlammproben detektiert wurden (Tabelle 5). Die Spektren eingesetzter Flockungsmittel, welche dem Klärschlamm zum Eindicken zugegeben werden, wurden mittels ATR- FTIR bestimmt, um sie mit denen der detektierten Partikel vergleichen zu können. Es wurden jedoch keine der eingesetzten Polymere auf den analysierten Filtern nachgewiesen. Ob diese oder auch andere Kunststoffe durch Natronlauge zerstört wurden, konnte nicht abgeschätzt werden. Dies und die geringe Anzahl nachgewiesener Partikel machen eine exakte Mengenangabe nicht möglich. In dem Klärschlamm der Kläranlage Oldenburg wurde mit 1.041 Mikroplastikpartikeln kg^{-1} getrockneter Klärschlamm die geringste

Menge nachgewiesen. Das durch die Schlussfiltration zurückgehaltene Material kann jedoch nur durch den Klärschlamm abgetrennt werden. Denn das von den Filtertüchern abgewaschene Material wird wieder dem Zulauf der Kläranlage zugegeben und auch die abgetrennten Leichtstoffe werden dem Klärschlamm im Faulurm zugeführt. Aus diesem Grund überrascht der niedrige Fund in der Kläranlage Oldenburg und sollte nochmals untersucht werden.

Mit 1.041 bis 24.129 Mikroplastikpartikeln pro Kilogramm Trockenmasse Klärschlamm konnte jedoch in etwa die Größenordnung abgeschätzt und die Aussage bestätigt werden, dass Mikroplastik über den Klärschlamm dem Abwasser entzogen wird. In den untersuchten Proben befanden sich zudem zwischen 22 und 81, vornehmlich farblose, Fasern. Diese wurden nicht in den folgenden Berechnungen beachtet, da die Anzahl im Labor eingetragener Fasern nicht abgeschätzt werden konnte.

Tabelle 5: Nachgewiesene Mikroplastikpartikel in den aufgearbeiteten Schlammproben (TM: Trockenmasse)

| | | | | | untersuchter Klärschlamm [g TG] | Mikroplastikpartikel kg ⁻¹ TM | | | | Gesamt |
|-----------|----|----|----|----|---------------------------------------|--|--------|-------|-----|---------------|
| | PP | PE | PS | PA | | PP | PE | PS | PA | |
| Brake | 15 | | | 4 | 5,8 | 2.579 | | | 645 | 3.224 |
| Varel | 4 | 4 | 4 | | 1,4 | 2.826 | 2.826 | 2.826 | | 8.479 |
| Oldenburg | 8 | 4 | | | 11,1 | 694 | 347 | | | 1.041 |
| Scharrel | 8 | 27 | | | 1,4 | 5.362 | 18.767 | | | 24.129 |
| Holdorf | | 7 | | | 1,4 | | 5.393 | | | 5.393 |
| Schillig | 8 | 4 | | | 0,8 | 9.150 | 4.575 | | | 13.725 |

Die jährlich produzierten Mengen Klärschlamm schwanken für die untersuchten sechs Kläranlagen zwischen 90 und 3.000 Tonnen Trockenmasse Klärschlamm. Werden diese Mengen hochgerechnet, ergeben sich 1,2 – 5,7 Milliarden Mikroplastikpartikel, die auf diesem Weg dem Abwasser entzogen werden. Dies entspricht in etwa den 93 Millionen – 8,2 Milliarden Mikroplastikpartikeln und -fasern, welche pro Kläranlage jährlich in die Vorfluter freigesetzt werden (Tabelle 4).

Tabelle 6: Anhand der gefundenen Mengen an Mikroplastikpartikeln (MP) hochgerechnete Jahresmengen, welche über den Klärschlamm (TM: Trockenmasse) dem Abwasser entzogen werden, Mikroplastikfasern wurden in den Berechnungen nicht beachtet (Daten: OOWV)

| | MP to ⁻¹ TM | Klärschlamm to TM a ⁻¹ | MP a ⁻¹ |
|-----------|------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Brake | 3.224.000 | 400 | 1.289.600.000 |
| Varel | 8.479.000 | 500 | 4.239.500.000 |
| Oldenburg | 1.041.000 | 3.000 | 3.123.000.000 |
| Scharrel | 24.129.000 | 235 | 5.670.315.000 |
| Holdorf | 5.393.000 | 250 | 1.348.250.000 |
| Schillig | 13.725.000 | 90 | 1.235.250.000 |

Von den 46 Klärwerken des OOWVs werden 10.000 Tonnen Klärschlamm (Trockenmasse) pro Jahr produziert, welcher nach den vorliegenden Berechnungen ungefähr 93 Milliarden Mikroplastikpartikel enthält. Da Mikroplastikfasern bisher nicht berücksichtigt wurden, wird die gesamte Mikroplastikmenge über diesem Wert liegen. Von den 10.000 Tonnen Klärschlamm werden etwa 75 % zur Energiegewinnung verbrannt. Die restlichen 25 % werden in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt. Da enthaltenes Mikroplastik auch von den Feldern ausgewaschen und über die Flüsse in marine Habitate gelangen kann, könnte dies auch eine nicht zu unterschätzende und bisher nicht untersuchte Quelle darstellen.

7.3. Leichtstoffe

Die entnommenen Leichtstoffproben konnten nicht ausreichend aufgearbeitet werden, um die Messung per Mikro-FTIR ermöglichen zu können. Daher konnte die Entfernung von Mikroplastikpartikeln durch das Abscheiden von Leichtstoffen in Sandfängen nicht beziffert werden. Das Vorhandensein von sichtbarem Plastikmaterial (Wattestäbchen, Folien, etc.) und die geringen Dichten der wichtigsten Kunststoffe (PE, PP) machen es jedoch wahrscheinlich, dass auch Mikroplastik über den Leichtstoffabscheider dem Abwasser entzogen werden könnte.

8. Fazit

In der vorliegenden Studie konnten Mikroplastikpartikel und -fasern in geklärten Abwässern und in Proben des entwässerten Klärschlammes nachgewiesen und verschiedene Kunststoffe erstmals quantifiziert werden. Die hierfür angewendete Messmethodik mittels Mikro-FTIR Spektroskopie erlaubte auch die Analyse „nicht sichtbarer“ Mikroplastikpartikel sowie deren zweifelsfreie Identifikation und Abgrenzung zu natürlichen Materialien. Dies kann durch visuelle Analyse insbesondere für Fasern, Materialien mit pflanzenähnlichen Farben und Partikeln kleiner 100 μm nicht garantiert werden (HELCOM 2014). Der hier eingesetzte FPA-Detektor ermöglichte zudem die Messung großer Filterareale anstelle von stichprobenartigen Einzel-Messungen. Dies, zusammen mit den hohen Probenvolumina der Abwasserproben (390 - 1000 L) und den Beprobungen unterschiedlicher Kläranlagen gewährleistet eine hohe Repräsentanz der Ergebnisse. Ein Aspekt, der insbesondere für seltene Kunststoffe gilt, deren Anteil ansonsten leicht unter-, aber auch überschätzt werden kann.

Die Analyse großer Filterareale hatte zum Nachteil, dass die Auflösungsgrenze herabgesetzt werden musste. Damit besteht die Gefahr der Unterschätzung des vorhandenen Mikroplastiks, da Partikel erst ab 20 μm sicher identifiziert werden konnten und für z.B. Zahnpasta bereits bekannt ist, dass auch PE- Partikel kleiner 5 μm verwendet werden. Mit geeigneten Methoden könnte versucht werden den Anteil solch kleiner Mikroplastikpartikel abzuschätzen, um diesen in die spätere Bewertung mit einzubeziehen. Aktuell sind großflächige Messungen mittels Mikro-FTIR Spektroskopie aus Gründen der Messdauer und der zu verarbeitenden Datenmenge nur unter den angewendeten Bedingungen möglich.

Auch wenn 12 Kläranlagen beprobt wurden, handelt es sich doch bei allen Proben um Momentaufnahmen. Die Ergebnisse der einzelnen Anlagen schwankten mit einem Minimum von 29 m^{-3} (KA Oldenburg nach der Schlussfiltration), 263 m^{-3} (KA Lohne-Rießel) und einem Maximum von 13.700 Mikroplastikpartikeln m^{-3} (KA Holdorf) sehr stark. Vor allem eine erneute Beprobung der Kläranlage Holdorf könnte Aufschluss darüber geben, ob die auffallend hohe Mikroplastikfracht dauerhaft vorzufinden ist oder dies nur ein kurzzeitiges Phänomen war. Darüber hinaus werden dringend weitere Studien benötigt um diese Mengen einordnen zu können. Denn im Vergleich zu Leslie et al. (2013) wurden deutlich weniger Mikroplastikpartikel gefunden: Mit Werten von 9 – 91 Mikroplastikpartikeln L^{-1} (im Mittel 52 L^{-1}) liegt selbst die auffallend hohe Fracht der Kläranlage Holdorf mit 13,7 Mikroplastikpartikeln L^{-1} nahe der unteren Grenze. Auch wurde durch Leslie et al. (2013) kein Einfluss eines Membran-Bioreaktors auf die Mikroplastikfracht gefunden. Dass Mikroplastik durch eine Ultrafiltration (Membran) nicht

zurückgehalten wurde, ist eher überraschend. Besonders mit Hinblick auf die erhebliche Reduktion (um 97 %) der Mikroplastikfracht durch die Schlussfiltration in Oldenburg. Auch die nachgewiesenen Mikroplastik-Konzentrationen der Kläranlage St. Petersburg liegen mit 23 L^{-1} Mikroplastikpartikeln und -fasern und 125 L^{-1} schwarzen Partikeln erheblich über den hier nachgewiesenen Mengen (HELCOM 2014). Dass die Mikroplastikpartikel und -fasern beider Studien nicht durch eine finale spektroskopische Analyse verifiziert wurden, sollte bei der Interpretation dieser Angaben nicht vernachlässigt werden. Denn nur so und mit Einbeziehung von Blindproben können Fehleinschätzungen deutlich reduziert und Kunststoffe garantiert identifiziert werden, was auch für das Aufdecken möglicher Quellen wichtig ist.

In der Studie aus St. Petersburg wurde der gesamte Aufbereitungsprozess untersucht. Durch die mechanische Reinigung konnten die Mikroplastikmengen um etwa 90 % reduziert werden. Damit würde der Leichtstoffabscheider erhebliche Mengen Mikroplastik dem Abwasser entziehen. Zwar belegen die Funde von Makroplastik in den Leichtstoffproben, dass dieser Weg möglich, vielleicht sogar wahrscheinlich ist, doch konnten dafür keine Belege gefunden werden, da die Leichtstoffproben nicht ausreichend aufgearbeitet werden konnten. Dass bei Kläranlagen mit und ohne Leichtstoffabscheider keine Unterschiede der Mikroplastik-Konzentrationen nachgewiesen wurden, könnte jedoch gegen einen solch großen Einfluss sprechen. Denn die niedrigsten Funde wurden mit etwa 270 m^{-3} Mikroplastikpartikeln und -fasern für die Kläranlagen Lohne-Rießel, Burhave (beide ohne Leichtstoffabscheider) und Brake (mit Leichtstoffabscheider) nachgewiesen. Und die Kläranlage Holdorf wies trotz Leichtstoffabscheider eine auffallend hohe Anzahl von niedrigdichtem PE auf.

Die weitere Reduktion der Mikroplastikfracht in St. Petersburg, von 90 % auf insgesamt 96 % (HELCOM 2014), wäre durch die Abscheidung von Klärschlamm in der biologischen Reinigungsstufe zu erklären. Auch die hohen Faserfunde im Klärschlamm durch Leslie et al. (2013) deuten auf diesen Weg. In der vorliegenden Studie wurde eine Größenordnung von etwa 1.041 – 24.129 Mikroplastikpartikeln pro Kilogramm Trockenmasse des Klärschlammes beziffert, die Fasern nicht mit inbegriffen. Damit werden in etwa gleich große Mengen an Mikroplastik durch den Klärschlamm abgeschieden wie durch die Abwässer in die Vorfluter freigesetzt werden.

Jedoch überrascht es, dass in Oldenburg 97 % der Mikroplastikfracht ($1102 \text{ Mikroplastikpartikel und -fasern m}^{-3}$) durch die Schlussfiltration zurückgehalten wurden und gleichzeitig im Klärschlamm die geringste Menge ($1.041 \text{ Mikroplastikpartikel kg}^{-1} \text{ Trockenmasse}$) an Mikroplastik detektiert wurde. Denn die zurückgehaltenen Schwebstoffe und Mikroplastikpartikel der Oldenburger Schlussfiltration werden etwa zweimal pro Tag von den insgesamt 14 Tuchfiltern

runtergespült und mit dem Spülwasser wieder in den Zulauf der Kläranlage eingeleitet. So passieren die Mikroplastikpartikel die Kläranlage erneut. In Oldenburg werden auch abgeschiedene Leichtstoffe zu dem Klärschlamm im Faulturm gegeben. Somit wird Mikroplastik entweder in geklärtem und gefiltertem Abwasser freigesetzt oder über den Klärschlamm abgeschieden. In Oldenburg wurde mit der Behandlung einer größeren Menge Klärschlamm (60 g Trockenmasse) begonnen, es könnte also sein, dass Mikroplastik durch nicht verdaute Schlammreste zurückgehalten oder eine nicht repräsentative Unterprobe untersucht wurde. Für alle Klärschlammproben, aber im Besonderen für die Probe aus Oldenburg, wäre eine erneute Untersuchung ratsam. Es müssten dabei, neben einer insgesamt höheren Probenanzahl, größere Mengen untersucht, die Fasern berücksichtigt und die Methodik durch Blindproben validiert werden.

Mit den vorliegenden Ergebnissen konnte somit das Rückhaltepotential von eingetragendem Mikroplastik durch Kläranlagen bestätigt werden, doch sollte dies in einem eigenen, betriebsbezogenem Ansatz (ähnlich der Studie in St. Petersburg) nochmals genauer untersucht werden. Trotzdem ist das Vorhandensein von Mikroplastik im Klärschlamm ein wichtiger Aspekt, der beachtet werden sollte, wenn über die Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft entschieden wird. Durch die landwirtschaftlich genutzten Klärschlämme aller 46 OÖVV Kläranlagen können alleine geschätzte 23 Milliarden Mikroplastikpartikel freigesetzt werden. Auch auf diesem Weg kann Mikroplastik von den Feldern ausgewaschen und in die Flüsse und Meere gelangen.

Das Hauptaugenmerk dieser Studie lag auf der Mikroplastikfracht geklärter Abwässer. Hier konnte gezeigt werden, dass Mikroplastik nicht vollständig durch Kläranlagen zurückgehalten und so punktuell in die Flüsse eingeleitet wird. Im Mittel wurde eine Gesamtfracht von 897 Mikroplastikpartikeln und -fasern pro Kubikmeter nachgewiesen. Jedoch lassen sich die unterschiedlichen Mikroplastik-Konzentrationen mit den vorliegenden Informationen der Kläranlagen nicht erklären. Es konnten weder betriebsbedingte Einflüsse (Leichtstoffabscheider) noch Einflüsse der Abwasserherkunft (industriell oder häuslich) erkannt werden.

Werden die Mengen an Mikroplastik auf die Abwassermengen eines Jahres hochgerechnet, ergeben sich Emissionen in der Größenordnung zwischen 93 Millionen a^{-1} und 8 Milliarden a^{-1} für einzelne Anlagen. Auf Grund der kaum vorhandenen Abbaubarkeit verbleiben diese Partikel mit bisher unbekanntem Folgen in der Natur, vor allem in marinen Ökosystemen. Mikroplastik von dort wieder einzusammeln ist kaum bis überhaupt nicht möglich und so müssen Einträge möglichst direkt unterbunden werden. Doch nur mit einer ausreichenden Datenlage lassen sich

deren Quellen aufdecken, ihre Bedeutung einschätzen und prioritäre Maßnahmen zur Vermeidung entwickeln.

Für den Eintrag von Mikroplastik durch Kläranlagen bedeutet dies, dass deren tatsächliche Bedeutung nur eingeschätzt werden kann, wenn dies in Relation zu diffus eingetragener Mikroplastik und der gesamten Flussfracht gesetzt werden kann. Erst dann würden Überlegungen Sinn machen, ob sich die Installation von Schlussfiltrationsanlagen in Klärwerken lohnen könnte. Anhand der Schlussfiltration in Oldenburg konnte eine hohe Effektivität durch die Reduktion der Mikroplastikfracht um 97 % gezeigt werden. Doch müssen hohe Investitions- und Betriebskosten und der zu erwartende Effekt in die Entscheidung miteinbezogen werden.

9. Literatur

- Browne, M. A., P. Crump, et al. (2011). "Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks." Environ Sci Technol **45**(21): 9175-9179.
- Carpenter, E. J., S. J. Anderson, et al. (1972). "Polystyrene Spherules in Coastal Waters." Science **178**(4062): 749-750.
- Cole, M., H. Webb, et al. (2014). "Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms." Scientific Reports **4**.
- HELCOM (2014). BASE project 2012-2014: Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal wastewater treatment plant.
- Leslie, H.A., van Velzen, M.J.M., et al. (2013). "Microplastic Survey of the Dutch Environment. Novel Data Set of Microplastics in North Sea Sediments, Treated Wastewater Effluents and Marine Biota" Amsterdam: Institute for Environmental Studies, VU University.

Anhang

