



Zwei Betrachtungswinkel: Kunststoffe – die Alltagshelfer oder Mikroplastik – das Umweltproblem?

Zusammenfassung des Forschungsstands des Projekts Wasser 3.0 PE-X (Partikelelimination)

Adrian Frank Herbort (herbort@uni-landau.de), Katrin Schuhen (schuhen@uni-landau.de)
 Institut für Umweltwissenschaften, Universität Koblenz-Landau, Fortstr. 7, 76829 Landau

Abstract

Seit 1950 ist der Eintrag von Kunststoffen in die aquatische und terrestrische Umwelt proportional zu ihrer steigenden Nutzung (Hann et al. 2017). Bereits vor rund 50 Jahren sind die ersten Folgen der Mikroplastikbelastung (Partikel kleiner 5 mm) entdeckt worden (Carpenter and Smith 1972, Carpenter et al. 1972, Hann et al. 2017), jedoch wird Mikroplastik erst seit 2014 in der Umwelt quantifiziert und dessen Quellen identifiziert. Die Hauptquellen sind Reifenabrieb, Bremsstaub von Fahrzeugen, Lack-, Kunststoff-, Schiffbau-, sowie Fischerei- und Aquakulturindustrie sowie Waschen von synthetischer (polymerbasierter) Kleidung bzw. durch Auswaschung aus Kosmetikprodukten. Um das Problem der voranschreitenden Belastung des Wassers durch Kunststoffpartikel nachhaltig einzudämmen, werden neue Technologien und Verfahren entwickelt. Eine aussichtsreiche Anwendung liefert das Projekt Wasser 3.0 PE-X.

Unverzichtbare Werkstoffe vs. Umweltproblem Mikroplastik

Die globale Kunststoffproduktion wächst seit Jahren stetig an (PlasticsEurope 2016). Allein in Europa gab es im Jahr 2015 einen dokumentierten Verbrauch von rund 49 Millionen Tonnen Kunststoffen verschiedener chemischer Zusammensetzung. Deutschland trug mit 24,6 %, Italien mit 14,3 % und Frankreich mit 9,6 % dazu bei. Die häufigsten Vertreter dabei sind Polypropylen (PP) mit 19,1%, Polyethylen low density/ linear low density mit 17,3% (PE LD/LLD), Polyethylen high density/ medium density mit 12,1% (PE HD/MD) und Polyvinylchlorid (PVC) mit 10,1% der Gesamtmenge an produzierten und verarbeiteten Kunststoffen (PlasticsEurope 2016). Hauptsächlich werden die chemischen Makromoleküle als Verpackungsmaterial, in der Automobilindustrie oder in Spielzeugen verarbeitet. Eigenschaften wie chemische Stabilität, nicht vorhandene Wasserlöslichkeit (somit als Verunreinigung sichtbar), hohe Festigkeit, UV-Beständigkeit, Verformbarkeit und/ oder Langlebigkeit machen diese Materialien für den alltäglichen Gebrauch unverzichtbar. Quellen und Kreisläufe von Mikroplastik in der Umwelt (vom Eintragspfad zur Bioakkumulation) veranschaulicht Abbildung 1.

Nicht zu vernachlässigen sind auch die wasserlöslichen oder viskosen Makromoleküle. Hierzu zählen Verbindungen, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVAL), Polyacrylate (PAC) oder auch das allgegenwärtige Polyethylenglykol (PEG), welche von großem wirtschaftlichem Interesse sind. Die Verbindungen dieser Stoffklasse sind für den Menschen ohne analytische Hilfestellungen genauso wie Medikamente und Medikamentenrückstände und andere lösliche organisch-chemische Stressoren unsichtbar.

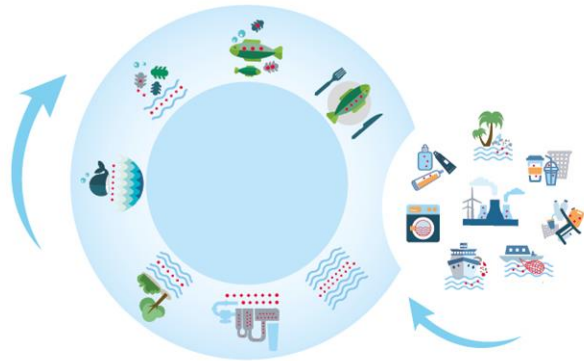


Abb. 1: Der Mikroplastik-Kreislauf © Wasser 3.0

Hauptsächlich werden die löslichen Polymere als Flockungsmittel bzw. Flockungshilfsmittel in der Papier- und Textilverarbeitung oder Waschmittelindustrie eingesetzt. Außerdem kommen sie als Emulgatoren, Stabilisatoren, Schutzkolloide, Komplexbildner, Reinigungsverstärker, Verfärbungsinhibitoren, Filmbildner oder Klebstoffe zum Einsatz (Löffler and Morschhäuser 2001, Spoor 1984). Ein Anwendungsgebiet, welches in zunehmendem Maße an technischer und wirtschaftlicher Bedeutung gewonnen hat, ist der Einsatz von hydrophilen Polymeren zur Verdickung wässriger Systeme, wie z.B. in der Abwasserbehandlung (Löffler and Morschhäuser 2001). Allerdings werden diese in der modernen Abwassertechnik nicht mehr verwendet, da erhöhte Acrylamid-Konzentrationen detektiert wurden (Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz 2017).

Betrachtet man die Gesamtheit der Polymere, so werden in vielen als Werkstoffe verwendeten Polymermaterialien (unabhängig von der Wasserlöslichkeit) Additive zugesetzt. Dazu zählen unter anderem Weichmacher, Fließmittel, Flammschutzmittel, (UV-) Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder Pigmente, welche prozess-, eigenschafts-, stabilitäts- und sicherheitsabhängig sind (Hermabessiere et al. 2017, Dominghaus and Eyerer 2005, Herbort et al. 2017c).

Hinzu kommt, dass die meisten dieser zugesetzten chemischen Verbindungen nicht kovalent gebunden in den Polymeren vorliegen. Resultierend daraus ergibt sich die steigende Tendenz, dass durch äußere Einflüsse eine Desorption (Leaching) aus dem Polymer in die Umwelt stattfinden kann (Herbort et al. 2017c). Kommt es zum Umwelteintritt und zur Verteilung dieser (öko)-toxischen Verbindungen, werden seit einigen Jahren immer stärkere Veränderungen im Ökosystem beobachtet - teilweise jetzt schon mit verheerenden Auswirkungen (Wright and Kelly 2017, Hartmann 2015, Clara et al. 2010). Neben den Auswirkungen der aus den Polymeren

diffundierenden Additive kommt es aufgrund der physikochemischen Eigenschaften und der hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnisse zusätzlich zu einer Schadstoffadsorption auf den Polymeren aus dem umgebenden Wasser. Nach der Aufnahme auf der Oberfläche erfolgt eine Anreicherung (Avio et al. 2016). Weiterhin werden die Schadstoffmischungen über große Entfernungen transportiert und zeigen an anderen Orten ebenfalls Effekte innerhalb des Ökosystems (Miklos et al. 2016).

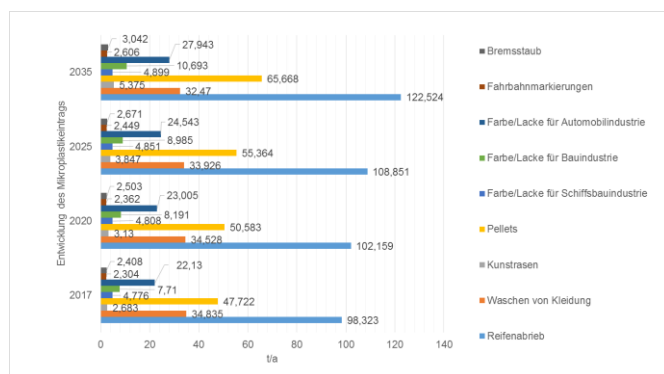


Abb. 2: Darstellung des prognostizierten Anstiegs des Mikroplastikeintrags in die aquatische Umwelt (Hann et al. 2017)

Problemdetektion vs. Problemlösung

Bis zum jetzigen Zeitpunkt gibt es keine ökologisch und ökonomisch sinnvollen Verfahren für die nachhaltige Entfernung inerte anthropogener Stressoren. Gleichzeitig gibt es immer mehr Studien zu Quellen, Senken, Einträgen, Transportwegen, Effekten, etc. von Mikroplastikpartikeln, weshalb auch immer mehr von dieser Belastung in den Medien berichtet wird (Browne 2015, Kershaw 2015, Carr et al. 2016). Diese Studien beziehen sich jedoch nur auf die wasserunlöslichen Polymere wie PP, PE und PVC. Die wasserlöslichen Polymere werden dabei völlig außeracht gelassen, da diese als unbedenklich eingestuft werden. Ein weiteres Problem ist, dass solche Materialien aktuell nicht quantitativ detektiert werden können (Herbort et al. 2017c, 2017b, Herbort and Schuhen 2017b). Unlösliche IOCS können durch aufwendige Probenvorbereitung und optische Messverfahren zumindest teilweise quantifiziert werden (Herbort et al. 2017c). Die Problemlösung sieht eine Zwei-Schritt-Umsetzung der unlöslichen Mikroplastikpartikel vor.

Im ersten Schritt wird dem bioinspirierten (organisch-chemischen) Teil des Gesamtmoleküls eine Lokalisierungseinheit hinzugefügt. Diese ist einerseits durch eine charakteristische Präorganisation gekennzeichnet. Andererseits besitzt diese die Fähigkeit, über eingebrachte funktionelle Gruppen Wechselwirkungen mit dem einzuschließenden Material einzugehen.

Die Lokalisierungseinheit liefert neben der Reaktivität im wässrigen Milieu (Sol-Gel-Prozess) auch die Basis für die im zweiten Schritt stattfindende Partikelfixierung. Resultierend

entsteht ein Agglomerationsprodukt aus anorganisch-organischem Hybridkieselgel und Polymerpartikeln (Herbort and Schuhen 2017a). Die erhaltenen deutlich vergrößerten Agglomerate (Abbildung 3) können kostengünstig und effizient innerhalb des Reinigungsprozesses abgetrennt werden (Herbort et al. 2017a, Herbort et al. 2017d). Es sind keine zusätzlichen Filtrationstechniken nötig, auch der Wartungsaufwand ist vergleichsweise sehr gering.

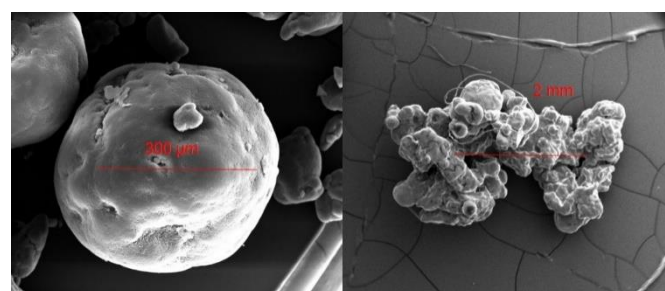


Abb. 3: (links): REM Aufnahme eines PE Mikroplastikpartikels ($\varnothing 300 \mu\text{m}$); (rechts) Teilagglomerat der Mikroplastikpartikel ($\varnothing 2 \text{ mm}$)

Material und Methoden

Alle Versuche wurden mit Polyethylen (PE)-Pulver (als Mischung verschiedener LDPE und HDPE) oder Polypropylen (PP) von Lyondellbasell, Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt am Main, Deutschland, durchgeführt. Die bioinspirierten Moleküle wurden im kleinen Maßstab in den Laboren der Universität Koblenz-Landau synthetisiert und im nächsten Schritt in einem Scale-up großtechnisch hergestellt. Dies erfolgte in den Produktionsstätten der abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland. Für die Eliminationsversuche wurden eine PE- (bzw. PP oder PE/PP 1:1)-Pulvermischung und 1 l deionisiertes (DI) Wasser in einen 2-l-Rundkolben vorgelegt. Die Reproduktion und das Scale-Up auf 2000 l fanden in einem Batch-Reaktor unter Realbedingungen mit Polymer-beaufschlagtem Brauchwasser statt. Im Kontaktschritt wurde das Hybridmaterial zur Polymer-Wassermischung hinzugegeben. Anschließend wurde bei Raumtemperatur kontinuierlich gerührt. Nach erfolgreicher Agglomeration und dem induzierten Partikelwachstum auf die gewünschte Größe (Scale Up < 12h) wird die Mischung filtriert und die weißen Polymer-Hybridkieselgel-Produkte 24 Stunden bei 105 °C getrocknet und hinsichtlich ihrer Morphologie und Zusammensetzung charakterisiert (Schuhen and Herbort 2017).

Ergebnisse aus der Konzeptumsetzung und Übertragung der Anwendung aus dem Labor in den Batch-Reaktor

Der konzeptionelle Ansatz von Herbort and Schuhen aus dem Jahr 2015 wurde für den technischen Anwendungsbereich weiterentwickelt und mit den Erkenntnissen aus den vorherigen Forschungsarbeiten kombiniert (Schuhen 2015, 2014, 2016, Herbort and Schuhen 2017a). Durch innovative anorganisch-organische Hybridmaterialien gelingt es, reaktive und inerte Spurenstoffe zu entfernen. Dieses Konzept konnte bereits im Labormaßstab erfolgreich getestet werden (Herbort et al. 2017c, Herbort and Schuhen 2017b). Einzelne Partikel (Ab-

bildung 3 links) besitzen eine durchschnittliche Größe von 300 µm. Durch die Zugabe von bioinspirierten Hybridmaterialien wird ein Partikelwachstum initiiert wodurch sich 10000-fach größere Agglomerate bilden (Abbildung 3 rechts).

Auch im 1000-fach größeren Maßstab (2000 l Reaktorvolumen) wurden die Ergebnisse bestätigt und hinsichtlich der Elimination untersucht (Herbort et al. 2017a, Herbort et al. 2017b, Schuhen and Herbort 2017).

Zusammenfassung und Ausblick

Das Verfahren Wasser 3.0 PE-X liefert die Basis für ein kostengünstiges und effizientes Verfahren zur nachhaltigen Entfernung von inerten organisch-chemischen Stressoren (z.B.) Mikroplastik aus Wässern. Durch Kombination bereits vorangegangener Entwicklungen (Entfernung von reaktiven organisch-chemischen Stressoren, wie Pharmazeutika) kann erstmals eine ganzheitliche Lösung für Wasseraufbereitungsanlagen bereitgestellt werden. Mit seinem modularen, adaptierbaren Funktionsdesign kann Wasser 3.0 mit seinen Siliciumbasierten Hybridkieselgelen Stressoren jeglicher Art und Konzentration dezentral (am Ort der Entstehung) oder zentral (in Kläranlagen) im Wasser binden, so dass diese einfach und nachhaltig aus dem Wasserkreislauf entfernt werden können. Aktuell wird eine weitere Pilotanlage gebaut, wodurch die Übertragbarkeit in einen kontinuierlichen Prozess bewiesen werden soll.

Danksagung

Die Forschungsprojekte von Wasser 3.0 (www.wasserdreinnull.de) werden durch die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie durch die Bereitstellung von ZIM-Fördermitteln (Zentrales Innovationsprogramm für KMU) durchgeführt. Die Firmen abcr GmbH aus Karlsruhe und Zahnen Technik GmbH aus Arzfeld sind direkte Projekt-involvierte Industriepartner. Analytische Unterstützung bekommt das Projekt Wasser 3.0-PE-X von SAS Hagmann aus Horb am Neckar und durch Limbach Analytics GmbH aus Mannheim.

Literatur

Avio CG, Gorbi S, Regoli F (2016) Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*. doi: 10.1016/j.marenvres.2016.05.012

Browne MA (2015) Sources and Pathways of Microplastics to Habitats. In: Bergmann M, Gutow L, Klages M (eds) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Cham, pp 229–244

Carpenter EJ, Anderson SJ, Harvey GR, Miklas HP, Peck BB (1972) Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science* 178(4062):749–750. doi: 10.1126/science.178.4062.749

Carpenter EJ, Smith KL (1972) Plastics on the Sargasso sea surface. *Science (New York, N.Y.)* 175(4027):1240–1241

Carr SA, Liu J, Tesoro AG (2016) Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants.

Water Research 91:174–182.

doi: 10.1016/j.watres.2016.01.002

Clara M, Windhofer G, Hartl W, Braun K, Simon M, Gans O, Scheffknecht C, Chovanec A (2010) Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere* 78(9):1078–1084.

doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.12.052

Domininghaus H, Eyerer P (2005) *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 6., neu bearb. und erw. Aufl. Springer, Berlin [u.a.]

Hann S, Sherrington C, Jamieson O, Hickman M, Kershaw P, Bapasola A, Cole G (2017) Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products. <http://www.eumicroplastics.com/eumpwp/wp-content/uploads/investigating-options-eunomia-draft-report-v4-main-report-public.pdf>. Accessed 04 Nov 2017

Hartmann C (2015) Phthalat- und Bisphenol-A-Belastung in Österreich. Ergebnisse einer Human-Biomonitoring-Studie. Report / Umweltbundesamt, [N.F.], 532. Umweltbundesamt, Wien

Herbort AF, Schuhen K (2017a) A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships. *Environmental Science and Pollution Research international* 24(12):11061–11065. doi: 10.1007/s11356-016-7216-x

Herbort AF, Schuhen K (2017b) Problem erkannt - Mikroplastik in kommunalen Kläranlagen nachhaltig entfernen. <http://www.laborpraxis.vogel.de/mikroplastik-in-kommunalen-klaeranlagen-nachhaltig-entfernen-a-617719/>. Accessed 01 Aug 2017

Herbort AF, Sturm MT, Fiedler S, Abkai G, Schuhen K (2017a) Alkoxy-silyl induced Agglomeration: A new Approach for the sustainable Removal of inert organic chemical Stressors (e.g. Polymers) from Wastewater. *Polymer and Environment:submitted*

Herbort AF, Sturm MT, Hiller C, Schuhen K (2017b) Ökologische Chemie von Nano- und Mikroplastik – Ab wann werden Alltagshelfer zum Umweltproblem? *GWF Wasser + Abwasser*:75-83

Herbort AF, Sturm MT, Hiller C, Schuhen K (2017c) Nano- und Mikroplastik – Braucht es eine komplizierte Einzelstoffdetektion bei der Gewässeranalytik? Umdenken mit dem Wasser 3.0 – PEI?! *GIT Labor-Fachzeitschrift*(03/2017):32–35

Herbort AF, Sturm MT, Ney B, Schuhen K (2017d) Wasser 3.0 – PEX: Wie kann man anthropogene Stressoren (reaktiv und inert) nachhaltig und effizient sowie kostengünstig aus dem (Ab-)Wasser entfernen? „Entwicklung einer skalierbaren Reinigungsstufe für kommunale Kläranlagen und industrielle Prozessabwässer sowie für Trinkwasseraufbereitungen mit einer durch chemische Prozesse induzierten Separationstechnik“(12/2017)

- Hermabessiere L, Dehaut A, Paul-Pont I, Lacroix C, Jezequel R, Soudant P, Duflos G (2017) Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere* 182:781–793. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.096
- Kershaw P (2015) Sources, Fate and Effects of Micorplastics in the Marine Environment: A Global Assessment. http://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/GESAMP_microplastics%20full%20study.pdf. Accessed 14 Nov 2017
- Löffler MD, Morschhäuser RD (2001) Wasserlösliche Polymere und ihre Verwendung in kosmetischen und pharmazeutischen Mitteln. <http://www.google.de/patents/EP1069142A1?cl=de>
- Miklos D, Obermaier N, Jekel M (2016) Mikroplastik: Entwicklung eines Umweltbewertungskonzepts. Erste Überlegungen zur Relevanz von synthetischen Polymeren in der Umwelt. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- PlasticsEurope (2016) Plastics - the Facts 2016 - An analysis of European plastics production, demand and waste data. http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf. Accessed 02 Mar 2017
- Schuhen K (2014) Funktionalisierte, strukturierte Materialien für sauberes Wasser. *Nachr. Chem.* 62(7):759–762
- Schuhen K (2015) Anthropogenic Stressors in the Environment. *GIT Labor-Fachzeitschrift* 9-10(19):22–23
- Schuhen K (2016) Hybridkieselsäurematerial, insbesondere zur Fixierung anthropogener Verunreinigungen aus einem aquatischen Umfeld
WO2016166219 (A1)(WO2016166219 (A1))
- Schuhen K, Herbort AF (2017) Patent pending.
- Spoor H (1984) Synthetische Wasserlösliche Polymere—Stand und Ausblick. *Angew. Makromol. Chemie* 123(1):1–44. doi: 10.1002/apmc.1984.051230101
- (2017) Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV). DüMV
- Wright SL, Kelly FJ (2017) Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science & Technology* 51(12):6634–6647. doi: 10.1021/acs.est.7b00423

Korrespondenzadresse

Jun.-Prof. Dr. Katrin Schuhen
Institut für Umweltwissenschaften
AG Organische und Ökologische Chemie
Fortstraße 7
76829 Landau
E-Mail: schuhen@uni-landau.de
www.wasserdreinull.de