



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

μPLAST i spildevand – renseteknologiers tilbageholdelse af mikroplast MUDP-projekt

Februar 2018

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion: Nanna Hartmann (DTU), Jes Vollertsen (AAU) og Aviaja Anna Hansen (Krüger A/S)

Grafiker/bureau: [Firmanavn]

Tryk: [Firmanavn]

Fotos:

[Fotograf/grafiker/bureau]

[Fotograf/grafiker/bureau]

[Fotograf/grafiker/bureau]

Oplag: [xxx]

ISBN: [xxx]

[Ansvarsfraskrivelse - slet felt hvis ingen]

Indhold

Forord	5
Konklusion og sammenfatning	7
Conclusion and summary	10
1. Introduktion	15
1.1 Baggrund for projektet	15
1.2 Overordnet projektindhold	16
1.2.1 Definition af mikroplast i nærværende projekt	16
2. Renseteknologier til tilbageholdelse af mikroplast	17
2.1 Renseteknologier til tilbageholdelse af mikroplast	17
2.1.1 Renseteknologier for mikroplast på renseanlæg	17
2.1.1.1 Skivefiltre	18
2.1.1.2 Membranfiltrering	19
2.1.2 Renseteknologier til regnvandsafstrømning	20
3. Resultater og diskussion	21
3.1 Tilbageholdelse af mikroplast på renseanlæg	21
3.1.1 Prøvetagning	21
3.1.2 Mikroplastanalyse	22
3.1.3 Membranfilters tilbageholdelse af mikroplast på Renseanlæg A	24
3.1.3.1 Resultater	25
3.1.4 Skivefilters tilbageholdelse af mikroplast på Renseanlæg B	29
3.1.5 Tilbageholdelse af mikroplast ved forklaring på Renseanlæg C	32
3.2 Sporbar mikroplast til test af renseteknologier	36
3.2.1 Udvikling af sporbar mikroplast	36
3.2.1.1 Doseringstabletter	36
3.2.2 Test af sporbar mikroplast i lab-skala	38
3.2.2.1 Forklaring og sekundær klaring	38
3.2.2.2 Resultater	40
3.2.3 Test af Hydrotech filtre	41
3.2.3.1 Resultater	42
3.2.3.2 Sammenfatning – lab skala forsøg	43
3.2.4 Pilotforsøg med sporbar mikroplast på Renseanlæg D	44
3.2.4.1 Metodebeskrivelse	44
3.2.4.2 Resultater	45
3.3 Regnvandsbassiners tilbageholdelse af mikroplast	47
3.3.1 Undersøgte regnvandsbassiner	47
3.3.1.1 Resultater	48
3.3.2 Mulige indsatser for tilbageholdelse af mikroplast i regnvandsbassiner	50
4. Perspektivering	51
5. Forkortelser	53

6.	Referencer	54
	Bilag 1.Materialer og metoder	55
Bilag 1.1	Generel fremgangsmåde for mikroplastanalyse	55

Forord

Formål med projektet

Hovedformålet med projektet "µPLAST i spildevand – renseteknologiers tilbageholdelse af mikroplast" har været gennem laboratorieforsøg, pilotforsøg og analyser af fuldskalaanlæg at undersøge og optimere forskellige renseteknologiers evne til at tilbageholde mikroplast på renseanlæg, samt evaluere regnvandsbassiners tilbageholdelse af mikroplast fra regnvand og vejvand.

Projektet er støttet gennem miljøministeriets Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrations Program (MUDP).

Styregruppe

Projektets styregruppe bestod af:

- Dines Tornberg, BIOFOS
- Kristian Pedersen, Møllåværket A/S
- Ole P. Johnsen, Billund Spildevand A/S
- Anders Baun, DTU Miljø
- Jes Vollertsen, Aalborg Universitet, Institut for Byggeri og Anlæg
- Vibeke Borregaard, Krüger A/S

Følgegruppe

Nedenstående følgegruppe af eksperter og interessenter har fulgt projektets gennemførelse:

- Per Helmgaard, Miljøstyrelsen
- Lene Westergaard, Miljøstyrelsen
- Rikke Vienberg Joo, Miljøstyrelsen
- Mathilde Aagaard Sørensen, Miljøstyrelsen
- Christina Busk, Plastindustrien
- Ulla Boje Jensen, NOVAFOS
- Erik Christian Heyer, NOVAFOS
- Artur Mielczarek, BIOFOS
- Ida Marie Knudsen, HOFOR
- Carles Pellicer-Nacher, Veolia Hydrotech

Projektgruppe

Leder af projektet:

- Aviaja Anna Hansen, Krüger A/S

Arbejdspakkeledere:

- Nanna Hartmann, DTU Miljø
- Jes Vollertsen, Aalborg Universitet, Institut for Byggeri og Anlæg

I tæt samarbejde med det dygtige driftspersonale på de undersøgte renseanlæg har følgende projektmedarbejdere stået for den praktiske udførelse af projektet:

- Marta Simon, Aalborg Universitet
- Kristina Borg Olesen, Aalborg Universitet
- Fan Liu, Aalborg Universitet
- Alicja Firlejczyk, Aalborg Universitet
- Joanna Hebel, Aalborg Universitet
- Stine Lykke Tarko, Aalborg Universitet
- Clarice Choo Zhi Xuan, DTU Miljø

- Susanne Kruse, DTU Miljø
- Kamilla Speht Kaarsholm, DTU Miljø
- Henrik Andersen, DTU Miljø
- Ariadni Droumpali, DTU Miljø
- Mikael Sjölin, Veolia Hydrotech
- Petter Olsson, Veolia Hydrotech

Konklusion og sammenfatning

Formålet med nærværende studie har været at evaluere tilbageholdelsen af mikroplast med renseteknologier på renseanlæg og ifbm. regnvandsbassiner. På renseanlæg er tilbageholdelsen af mikroplast ved forklaring, forfiltrering og tertiær rensning evalueret med renseteknologierne skivefiltre og membranfiltre.

Prøver fra tre renseanlæg taget ved indløb, efter forklaring, før og efter tertiær renseteknologi og udløbet er blevet analyseret for indholdet af mikroplast i størrelsesordenen 10-5.000 µm med FT-IR (Fourier Transformeret Infrarød Spektroskopi). Derudover er der i studiet udviklet en ny metode til test af renseteknologier med et bibliotek af sporbar mikroplast i forskellige plastmaterialer, størrelsesfraktioner (63-355 µm) og farvekoder. Således har det været muligt at opnå en større forståelse af mikroplasts skæbne i spildevand og optimere på eksisterende renseteknologier.

Koncentrationen af mikroplast i regnvandsbassiner er målt i vandfasen af 7 bassiner med forskelligt opland (bolig, industri og vej/motorvej) og i sedimentet i et enkelt regnvandsbassin. Dette er det første studie af mikroplast ifbm. regnvandsbassiner og de målte koncentrationer giver dermed et første indblik i regnvandsbassiners rolle i tilbageholdelse af mikroplast fra vandmiljøet.

Mikroplast i spildevand, skæbne og karakteristika

Laboratorieskalaforsøg med spildevand og sporbar mikroplast viste, at plastpartiklernes vægtyfylde og størrelse er afgørende for deres skæbne i renseanlæg, hvor plastmaterialer med en vægtyfylde større end vand udsedimenteres i højere grad end plastmaterialer med en vægtyfylde mindre end vand. Disse lettere materialer forbliver i større grad i vandfasen og skumfasen, men en andel udsedimenteres ifbm. efterklaringsstankene, hvor der er et højt indhold af suspenderet materiale, som ved sedimentation trækker især de små lette partikler med ned i slamfasen. Dette indikerer, at organisk suspenderet materiale formentlig har en afgørende rolle i tilbageholdelsen af mikroplast i slamfasen.

Tilbageholdelse af mikroplast på renseanlæg

Forklaring

Forklaring, det første sedimentationstrin på 2-trins anlæg, viste sig at have en meget væsentlig betydning for tilbageholdelsen af mikroplast i slamfasen på renseanlæg. I primærtrinnet blev 99% af mikroplastpartiklerne og 79-99% af mikroplastmassen tilbageholdt (Tabel 1). Forskellen mellem antal og masse i disse resultater, indikerer, at få store partikler påvirker resultaternes spredning og for at udligne dette bør prøvevolumen derfor være i den samme størrelsesorden prøver imellem, hvis tilbageholdelsesgrader skal kunne beregnes nøjagtigt. I nærværende studie var volumen af indløbsprøverne lav ifht. de andre prøver udtaget på renseanlæggene. Dermed er de beregnede tilbageholdelsesgrader i nærværende studie estimeret.

Tertiær rensning med filterteknologier

Skivefiltre med en dugstørrelse på 18 µm tilbageholdte 85% af mikroplastpartiklerne og 70% af mikroplastmassen i det rensede spildevand (Tabel 1). Partikler mindre end dugstørrelsen blev også delvist tilbageholdt, som et resultat af filterkagen (opbygning af slam på filterdugen). Dermed er skivefilterteknologien effektiv ifht. reduktion af mikroplastudledningen til vandmiljøet.

Tabel 1. Opsummering af målte reduktionsgrader af mikroplast i de enkelte rensetrin på renseanlæggene og de testede renseteknologier. Reduktionen er angivet i både antal partikler og partikel masse, samt både ifht. før rensetrinnet og ifht. indløbet til renseanlægget.

	Reduktion over rensetrin /teknologi		Reduktion af indløbsmængde	
	% af antal	% af masse	% af antal	% af masse
Forklaring	99	79-99		
Tertiær rensning				
- Skivefilter (18µm)	85	69	96	96
- Membranfilter (>0,1µm)	92	96	99	96
Udløb	96-99,95	89-99,95		
Primærfiltrering (100µm)*				
- Skivefilter	45	-		
- Skivefilter med kemi	88	-		

* Evalueret med sporbar mikroplast tilsat spildevandet i pilotforsøg.

Membranfiltre med porestørrelser <0,1 µm tilbageholdte 92% af mikroplastpartiklerne og 96% af mikroplastmassen i spildevandet (

Tabel 1). Dette viser, at membranfiltre er effektive i reduktionen af mikroplastudledningen til vandmiljøet, dog ikke så effektive som forventet. Dette kan dog skyldes kontaminering med mikroplast ved prøvetagningen, da usandsynligt store plastpartikler blev fundet i de membran-filtrerede prøver og disse partikler har stor indflydelse på de beregnede tilbageholdelsesgrader.

Primærfiltrering

I forbindelse med nærværende projekt og i sideløbende projekter er det blevet vist, at danske renseanlæg har en stor tilbageholdelse af mikroplast (>98%, Vollertsen og Hansen, 2017) og betydningen af tertiær rensning er derfor ikke så stor som oprindeligt forventet. Til gengæld forventes overløbshændelser at være vigtig ifbm. udledning af mikroplast fra kloaksystemer og renseanlæg til vandmiljøet. Ved overløbshændelser udledes urensset spildevand til vandmiljøet ifbm. højt vandflow pga. regn. Derfor er primærfiltrering med skivefiltre (100 µm) til rensning af indløbs- og overløbssvand undersøgt nærmere i nærværende studie.

Skivefiltre med dugstørrelse på 100 µm tilbageholdte 45% af den tilsatte sporbare mikroplast og langt størstedelen af partiklerne, der gik gennem dugen var mindre end filterdugen og dermed forventet at gå gennem filteret. Tilbageholdelsen på skivefilteret med 100 µm dugstørrelse blev markant øget til 88% ved tilsætning af koaguleringskemikalier og polymerer (Tabel 1), herunder også mindre plastpartikler, som blev indbygget i slammet pga. kemikalietsætningen.

Disse resultater viser dermed, at tilbageholdelsesgraderne af mikroplast kan øges signifikant udelukkende ved tilsætning af koaguleringskemikalier og polymerer, hvilket fremadrettet vil kunne bruges til at optimere mikroplasttilbageholdelsen generelt eks. ifbm. forklaringstrinnet på renseanlæg uden yderligere investering i renseteknologier.

Plaststørrelser

Størstedelen af den detekterede mikroplast i spildevandsprøverne var mindre end 150 µm og generelt blev der ikke detekteret særligt mange plastpartikler større end 500 µm. Det kan ud fra dette konkluderes, at renseteknologier til fjernelse af mikroplast fra spildevand især skal være effektiv til tilbageholdelse af mikroplast mindre end 150 µm.

I studiet blev der målt på partikler ned til 10 µm, men plastpartiklerne i størrelsen 10-20 µm viste sig at være svære at se ved den anvendte opløsning i µFT-IR-apparatet og denne størrelsesfraktion forventes derfor at være underestimeret i de opnåede resultater.

Plastmaterialer

Polyester viste sig at være den mest udbredte type plastpolymer i spildevandsprøverne. Dette hænger godt sammen med, at polyester er et udbredt materiale ifbm. bl.a. tekstiler og dermed forventelig at finde i byspildevand. Udover polyester blev der også detekteret polystyren, polyetylen og polypropylen i varierende hyppighed. Disse polymerer findes bl.a. ifbm. hverdagsplastemballage og derfor ikke overraskende at finde i spildevandsprøverne.

Det er ud fra resultaterne fra renseanlæggene ikke muligt at generalisere over, hvilke plastmaterialer, der tilbageholdes bedst. Udfra laboratorieanalyserne sås en sammenhæng med plastmaterialernes vægtfylde og deres udsedimentering, hvilket også forventes at gøre sig gældende på renseanlæggene. En dokumentation af dette kræver et mere dybdegående studie med fokus på netop plastmaterialer og tilbageholdelsen af disse.

Regnvandsbassiner

Studiet af regnvandsbassiner er det første af sin art og derfor er de opnåede resultater en første indikation af regnvandsbassiners rolle i tilbageholdelsen af mikroplast og udledningen til vandmiljøet. De målte koncentrationer af mikroplast i vandfasen lå på 0,1-11 mikroplastpartikler/l vand svarende til 0,1-1,2 µg/l (undtaget ét bassin, hvor der var en faktor 100 mere mikroplast i vandfasen). Disse målte koncentrationer er lavere end hvad man oftest måler i udløbsvand fra renseanlæg. Variationen i de målte koncentrationer var stor både mellem forskellige regnvandsbassiner, men også mellem prøvetagninger ved det enkelte bassin. Dette skyldes formentlig variation i belastningen af regnvandsbassinerne, men kræver yderligere studier for at bekræfte dette.

Koncentrationen af mikroplast i et enkelt bassinsediment blev målt til 400.000 partikler/kg tørt sediment (522 mg/kg), hvilket viser, at der tilbageholdes mikroplast i regnvandsbassiner ved sedimentering. Antages det, at der cirka dannes en centimeter sediment per år, fås en samlet tilbageholdelse af mikroplast i størrelsesorden 75% i dette regnvandsbassin. Selvom dette estimat er meget usikkert, giver det dog et fingerpeg i retning af, at våde regnvandsbassiner er i stand til at tilbageholde mikroplast. En mere nøjagtig kvantificering af regnvandsbassiners rolle i tilbageholdelsen af mikroplastudledningen vil kræve studier af flere regnvandsbassiner. Mikroplast udledt fra regnvandsbassiner vil kunne reduceres yderligere ved filtrering gennem eksempelvis mekaniske filtre, som skivefiltre eller jordmatricer.

Generelle overvejelser omkring metoder til mikroplastundersøgelser

I nærværende studie blev det bekræftet at metoderne til bestemmelse af mikroplast er under stadig optimering og at der er usikkerheder ifbm. bestemmelse af mikroplast i miljøprøver. Særligt små partikler < 20 µm kan være svære at se i prøverne og deres synlighed er farveafhængig. Med de eksisterende målemetoder er det ydermere ikke muligt at måle gummi fra bildækafslid, som anses for værende den væsentligste kilde til mikroplastudledning (Lassen m.fl., 2015) og bildækafslid indgår dermed ikke i de opnåede resultater. Desuden har vores studie føjet sig til den lange række af mikroplaststudier, der understreger kontaminering, under prøvetagning og prøvebehandling, som en vigtig faktor. Endelig blev det i studiet klart, at bestemmelsen af tilbageholdelsesgrader i et rensningsanlæg ikke er så simpelt som hidtil antaget. Det afhænger ikke kun af vandvolumen, men også af den hydrauliske opholdstid i anlæget/rensetrinnet, der undersøges. Desuden har sammenhængen mellem suspenderet organisk materiale (SS) og mikroplast vist sig tydelig i vores resultater, og SS-koncentrationen i de enkelte rensetrin er dermed afgørende ifht. beregningen af de rigtige tilbageholdelsesgrader. Det anbefales dermed fremadrettet at holde SS-koncentrationen for øje ifbm. bestemmelsen af reduktionen af mikroplast i renseanlæg.

Conclusion and summary

The aim of the present study was to evaluate the retention of microplastic by different filter and sedimentation technologies at wastewater treatment plants and wet retention ponds. At wastewater treatment plants the retention was evaluated by pre-precipitation, pre-filtration and tertiary filtration with disc filters and membrane filters.

Samples were taken at three different wastewater treatment plants at the inlet, after pre-precipitation, outlet and before and after tertiary treatment. The samples were analyzed for their content of microplastic in the size range 10-5,000 μm by FT-IR (Fourier Transform Infra-red spectroscopy). Moreover, a novel method was developed to test the efficiency of treatment technologies with a library of traceable microplastic containing different plastic polymers and sizes (63-355 μm). From these experiments a greater understanding of the fate of microplastic in wastewater has been gained and optimization of existing treatment technologies has been possible.

The concentration of microplastic in wet retention ponds was measured in the water phase of 7 ponds with different catchment areas (housing, industry and road/highway) and in the sediment of a single pond. The present study is the first to investigate microplastic in wet retention ponds and the results are therefore giving the first insight in the wet retention ponds importance in the retention of microplastic and how they can protect the aquatic environment.

Microplastic in wastewater, fate and characteristics

Labscale experiments with wastewater and traceable microplastic showed that density and size of the plastic particles is determining their fate in the treatment plants. As could be expected, plastic materials with a density larger than water precipitate to a larger extend than plastic materials with a density lower than that of water. The lighter materials are found to a larger extend in the water phase and the foam phase, but a part is precipitated in connection with the clarification step, where the high content of organic suspended material 'drags', especially the smaller lighter particles, into the sludge phase. This indicates that organic suspended material most probably has an important role in the retention of microplastic in the sludge phase.

Retention of microplastic at wastewater treatment plants

Pre-precipitation step

The pre-precipitation step at treatment plants showed to have an important positive effect on the retention of microplastic in the sludge phase. In this step 99% of the microplastic particles and 79-99% of the microplastic mass were retained (Table 2). The difference between number and mass indicates that few large particles affect the variation of the results. Therefore, proper calculation of retention rates necessitates the sample volume of the samples investigated to be in the same range. In the present study the volume of the inlet samples was small compared to the other samples taken at the treatment plants. Therefore, the retention rates calculated in the present study will be approximations.

Tertiary treatment with filter technologies

Disc filters with cloth size of 18 μm retained 85% of the microplastic particles and 70% of the microplastic mass in the outlet water (Table 2). As a result of cake filtration particles smaller than the cloth size were also partially retained (due to sludge build up on the filter cloth). The disc filter technology thereby showed itself efficient in reducing the outlet of microplastic to the water environment.

Table 2. Measured retention of microplastic at the different treatment steps on the treatment plants and by the tested treatment technologies. The retention is given in both number of particles and particle mass compared to before the treatment step and compared to the inlet of the treatment plant.

	Retention of treatment step /technology		Retention of inlet	
	% of number	% of mass	% of number	% of mass
Pre-precipitation	99	79-99		
Tertiary treatment				
- Disc filter (18µm)	85	69	96	96
- Membrane filter (>0.1µm)	92	96	99	96
Outlet	96-99,95	89-99,95		
Pre filtration (100µm)*				
- Disc filter	45	-		
- Disc filter with chemistry	88	-		

* Evaluated by addition of traceable microplastic in pilot scale.

Membrane filters with pore sizes < 0.1 µm retained 92% of the microplastic particles and 96% of the microplastic mass in the outlet water. Membrane filters are thereby efficient in reducing the outlet of the microplastic to the aquatic environment, although not as efficient as anticipated. This difference may be a result of contamination during sampling, as unlikely large plastic particles were detected in the filtrate and these particles had a great impact on the calculated retention rates.

Primary filtration

The Danish wastewater treatment plants have been shown to be efficient in retaining microplastic (>98%, Vollertsen and Hansen, 2017) and the importance of tertiary treatment is therefore not as significant as originally expected. On the contrary, events of combined sewer overflow (CSO) are expected to be significant in terms of outlet of microplastic to the aquatic environment from the wastewater treatment plants. At CSO events untreated wastewater is let into the aquatic environment due to high water flow due to rain. Therefore, primary filtration with disc filters (100 µm) for treatment of inlet and CSO-water was investigated further in the present study.

Disc filters with cloth size 100 µm retained 45% of the traceable microplastic added to the wastewater and the majority of the particles that went through the filter was smaller than the cloth size and therefore expected to pass through the filter. The retention of the disc filter increased significantly by addition of coagulation and flocculation chemicals to 88% (Table 2). Also smaller particles were retained as a result of incorporation into the sludge due to the addition of chemicals.

Thereby, the results showed that the retention rates of microplastic can be increased significantly just by adding coagulation and flocculation chemicals. This knowledge will be valuable in future optimizations of microplastic retention in general and specifically in connection with optimization of the pre-precipitation step at treatment plants without investments in treatment technologies.

Sizes of microplastic

The majority of the detected microplastic in the wastewater samples was smaller than 150 µm and there were generally not detected many particles greater than 500 µm. It can thereby be concluded that treatment technologies for microplastic retention from wastewater should be efficient in retaining microplastic smaller than 150 µm.

In the present study particles down to 10 μm was measured, but the plastic particles in the size range 10-20 μm showed to be difficult to detect at the applied resolution of the $\mu\text{FI-IR}$ machine. This size range is therefore expected to be underestimated in the results reported.

Plastic materials

Polyester was the type of plastic polymer with the highest distribution in the investigated wastewater samples. This is in good alignment with the fact that polyester is a very common material e.g. found in textiles and thereby expected to be present in municipal wastewater. Polystyrene, polyethylene and polypropylene were also detected in the municipal wastewater with different distribution. These polymers are commonly found in household packaging and therefore not surprising to be found in the wastewater samples.

From the results from the wastewater treatment plants it is not possible to generalize whether any of the plastic materials were retained preferentially. Correlation between the density of the plastic materials and their precipitation was found in the lab-experiments, which is expected also to be the case in full scale at the treatment plants. Documentation of this correlation in full scale will however need more thorough studies with focus on the plastic materials and retention of these.

Wet retention ponds

The study of the wet retention ponds are to our knowledge the first ever reported and therefore, the results are a first indication of the role of wet retention ponds in retention of microplastic from stormwater. The concentrations measured in the water phase were in the range of 0.1-11 microplastic particles/l water equivalent to 0.1-1.2 $\mu\text{g/l}$ (except from one pond, where there was a 100 times higher concentration of microplastic in the water phase). The microplastic concentration measured in the pond water was lower than normally measured in outlet samples from treatment plants. The variation of the measured concentrations was large both between the ponds, but also between sampling events at the specific ponds. This is most likely due to variation in the load of the ponds, but this needs further studies to be confirmed.

The concentration of the microplastic in the pond sediment was measured at a single pond to be 400,000 particles/kg dry sediment (522 mg/kg). This illustrates that the wet retention ponds do in fact retain microplastic by sedimentation. Assuming a yearly sedimentation rate of one centimeter gives an estimation of 75% retention of the microplastic coming into the pond. Although this estimate is uncertain, it does give the indication that wet retention ponds are indeed retaining microplastic from stormwater. A precise quantification of the importance of wet retention ponds in reducing the outlet of microplastic to the environment will need further studies of more ponds. Outlet of microplastic from wet retention ponds can be reduced further by filtration with mechanical filters e.g. disc filters or soil matrices.

General considerations of methods for microplastic analysis

In the present study it was confirmed that the methods for analysis of microplastic are continuously under optimization and that there are yet uncertainties in the quantification of microplastic in environmental samples. Especially small particles < 20 μm can be difficult to detect in the samples and their visibility is dependent on their color. It is with the existing methods moreover not possible to detect dust from tires, which is considered as the largest source of microplastic let into the environment (Lassen et al., 2015). Rubber from tires is thereby not included in the results presented here. Our study contributes to previous reports underlining contamination during sampling and sample evaluation as an important factor. Furthermore, it was in the present study realized that calculation of retention rates of a specific treatment step or treatment technology is not as straight forward as originally anticipated. It is not only depended on the volume of water analyzed, but also the hydraulic retention time in the plant or the treatment step under investigation. A correlation between the suspended organic material (SS) and microplastic was seen in our results and the concentration of SS in the specific

treatment step is thereby important when calculating the true retention grades. It is thereby recommended in the future to also sample the SS-concentration when determining the reduction of microplastic in wastewater treatment plants.

1. Introduktion

1.1 Baggrund for projektet

Mikroplast er betegnelsen for små plaststykker, ofte defineret som værende mindre end 1 eller 5 mm. Betegnelsen omfatter således plast partikler fra millimeterstørrelse og ned til nanometerstørrelse (milliontedel mm). Mikroplast inddeles i primær og sekundær mikroplast, hvor primær mikroplast er kommercielt eller industrielt fremstillede og anvendte plastpartikler (dækker eks. råmaterialer anvendt i plastindustrien, gummigranulat anvendt til kunstgræsbaner og plast i kosmetikprodukter). Sekundær mikroplast dannes derimod når større plaststykker over tid nedbrydes, hvorved der frigives mikroplast til miljøet gennem slid eller neddeling (eks. tekstiler, bildæk og emballage).

Den årlige mikroplastudledning til miljøet i Danmark er beregnet til 5.500-13.900 ton/år (Lassen m.fl., 2015), hvor langt størstedelen stammer fra sekundær mikroplast (89%) med dækafslid som den største kilde til mikroplastudledning (56%), Tabel 3.

Udledt mikroplast havner delvist i kloakerne og føres til renseanlæggene, hvilket er estimeret til at være i størrelsesordenen 2.000-5.600 tons/år (Tabel 3), hvilket understøttes af et nyligt studie, som har målt forekomsten til at være mellem 1.000-5.100 tons/år for mikroplast i størrelsen 20-500 µm (Vollertsen og Hansen, 2017). Langt størstedelen af den mikroplast, som når til renseanlæggene bliver tilbageholdt og inkorporeres i slamfraktionen (98-99%), mens 1-2% af mikroplasten udledes til vandmiljøet (Vollertsen og Hansen, 2017).

Mikroplasten i spildevandsslammet bliver enten brændt med slammet og forsvinder eller også spredes det ud på markerne sammen med spildevandsslammet. Miljøeffekten af mikroplasten spredt ud på markerne er ubelyst, men størstedelen vil formentlig forblive i jordmatricen.

Tabel 3. Kilder til mikroplast udledt til miljøet (Lassen m.fl. 2015).

Kilde til mikroplast	Tons/år	% af total (gennemsnit)	I spildevand (tons/år)
Primær mikroplast ialt	460-1.670	11	35-416
- Gummigranulat til sportsbaner		10,5	
- Plastindustrien		0,3	
- Pleje produkter		0,2	
- Maling		0,1	
Sekundær mikroplast ialt	5.000-12.200	89	2.000-5.200
- Dækafslid		56	
- Maling		7,3	
- Tørvask		6,2	
- Slid af fodtøj		5,7	
- Vejmalning		4,1	
- Bygningsmaterialer		2,9	
Totalt	5.500-13.900		2.000-5.600

Mikroplasten i det rensede spildevand består især af små partikler, som svarer til en udledning til det danske vandmiljø på 5-16 tons/år i størrelsen 20-500 µm (Vollertsen og Hansen, 2017). Prøverne fra denne undersøgelse er efterfølgende blevet genanalyseret, og det blev fundet at ovenstående tal er cirka en faktor 4 for højt. Årsagen var, at hovedparten af partiklerne identificeret som nylon (polyamid) var af naturlig oprindelse (naturlige polyamider og stoffer i denne familie). Resultaterne fra genanalysen offentliggøres i løbet af 2018 i et internationalt videnskabeligt tidsskrift.

Formålet med nærværende projekt har været at undersøge forskellige filterteknologiers evne til at tilbageholde mikroplast fra det allerede rensede spildevand, samt muligheden for at optimere driften af renseanlæg, således der tilbageholdes mere mikroplast i spildevandsslammet. Ydermere er udledningen af mikroplast til regnvandsbassiner blevet målt for at få et billede af regnvandsbassiners rolle i tilbageholdelse af mikroplastudledningen til det danske vandmiljø.

1.2 Overordnet projektindhold

I projektet "µPLAST i spildevand – renseteknologiers tilbageholdelse af mikroplast" er tilbageholdelsen af mikroplast ved forklaring, forfiltrering og efterfiltrering undersøgt på forskellige renseanlæg, i det efterfølgende benævnt Renseanlæg A-D.

En ny metode til evaluering af renseteknologier med sporbar mikroplast er blevet udviklet i projektet og testet i laboratorieforsøg og pilotforsøg med råspildevand.

Udover undersøgelser af spildevand er indholdet af mikroplast i 7 regnvandsbassiner blevet undersøgt i vandfasen, samt i sediment fra et enkelt af disse.

1.2.1 Definition af mikroplast i nærværende projekt

Der er ikke nogen universel accepteret definition af hvad mikroplast er, men i litteraturen bliver mikroplast ofte defineret som plastfragmenter i størrelsen fra 1 µm til 5 mm. I nærværende studie er mikroplast defineret som polymerer af syntetisk materiale mindre end 5 mm i alle dimensioner. I analyserne af mikroplastindholdet i spildevandsprøver og regnvandsbassiner har fokus været på partikler i størrelsen 10-500 µm. For nogle af spildevandsprøverne er der endvidere målt på fraktionen 500 µm til 5 mm.

2. Renseteknologier til tilbageholdelse af mikroplast

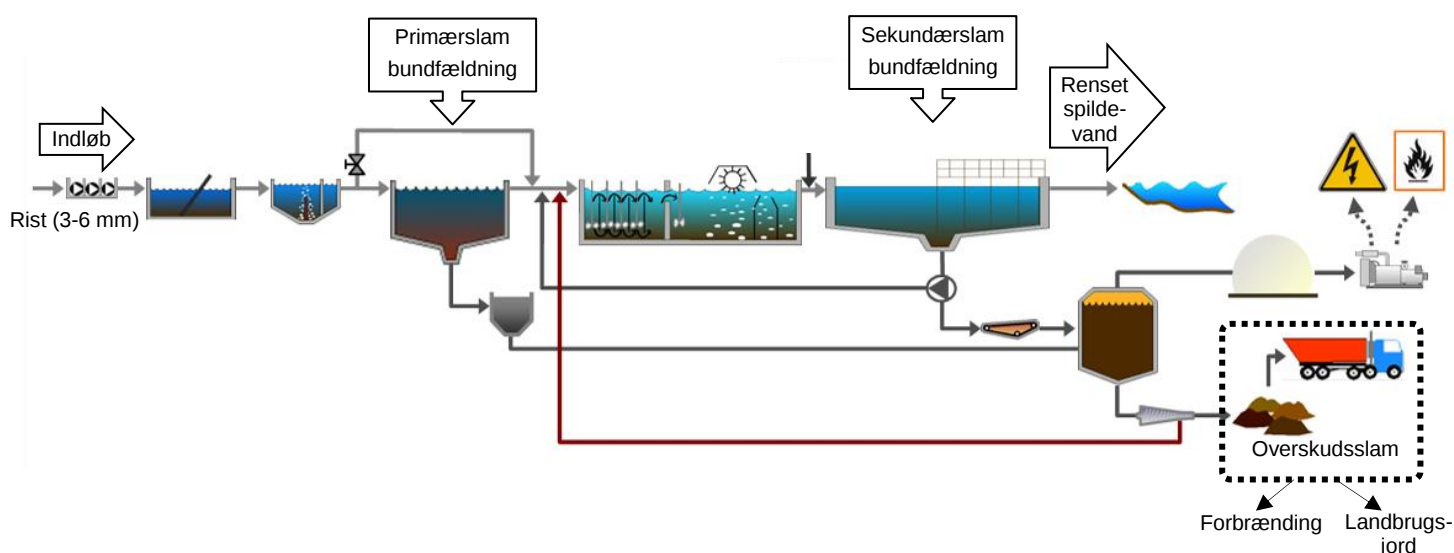
2.1 Renseteknologier til tilbageholdelse af mikroplast

Der findes i dag ikke renseteknologier, som er udviklet særligt til at rense for mikroplast og mindske mikroplastudledningen til miljøet. Derimod findes en lang række allerede anvendte teknologier bl.a. filterteknologier, som forventes at kunne øge tilbageholdelsen af mikroplast fra spildevand og regnvandsafløb.

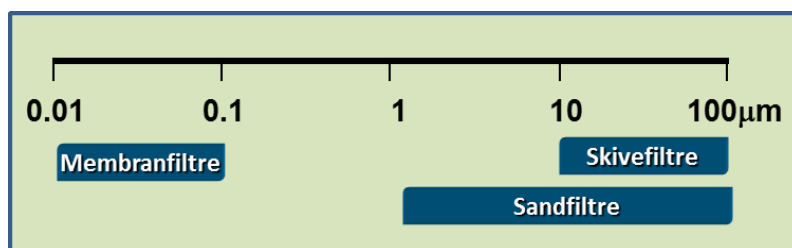
For at kunne evaluere renseteknologiers evne til at tilbageholde mikroplast skal renseteknologierne kunne testes under sammenlignelige forhold. Dette vil kræve en standard testmetode, hvilket endnu ikke eksisterer, og ligeledes vil det kræve en standard sporbar mikroplast, som anvendes ved evalueringen af teknologierne. Udviklingen af en sporbar mikroplast er i nærværende projekt blevet realiseret og er blevet anvendt i både lab skala og pilotskala til at opnå en større viden og forståelse af mikroplasts indbygning i spildevand og spildevandsslam, men også for at kunne evaluere og optimere tilbageholdelsen af mikroplast ved filtrering.

2.1.1 Renseteknologier for mikroplast på renseanlæg

Rensning for mikroplast på renseanlæg vil kunne ske flere steder på renseanlægget, særligt ifbm. slamudtag af primærslam, sekundærslam og ved efterpolering af rensed spildevand (tertiær rensning), Figur 1. I dag anvendes forskellige typer filtreringsteknologier på renseanlæg til især efterpolering af rensed spildevand bl.a. sandfiltre, skivefiltre og membranfiltre, der alle holder mikroplaststykker større end deres porestørrelser tilbage (Figur 2). Jo mindre porestørrelse, jo flere partikler holdes tilbage og dermed også mere mikroplast. Dette betyder, at membranfiltrene vil tilbageholde mere mikroplast end både skivefiltre og sandfiltre. Anskaffelses- og driftsomkostningerne af filtreringsteknologierne er stærkt stigende jo mindre porestør-



Figur 1. Skitse af et typisk dansk 2-trins renseanlæg, hvor der udtages primær- og sekundærslam. Efterpolering vil være ifbm. udløbet af det rensede spildevand.



Figur 2: Porestørrelse af forskellige filterteknologier til efterpolering af rensset spildevand. Skala på akse er µm (1 µm = en tusindedel mm).

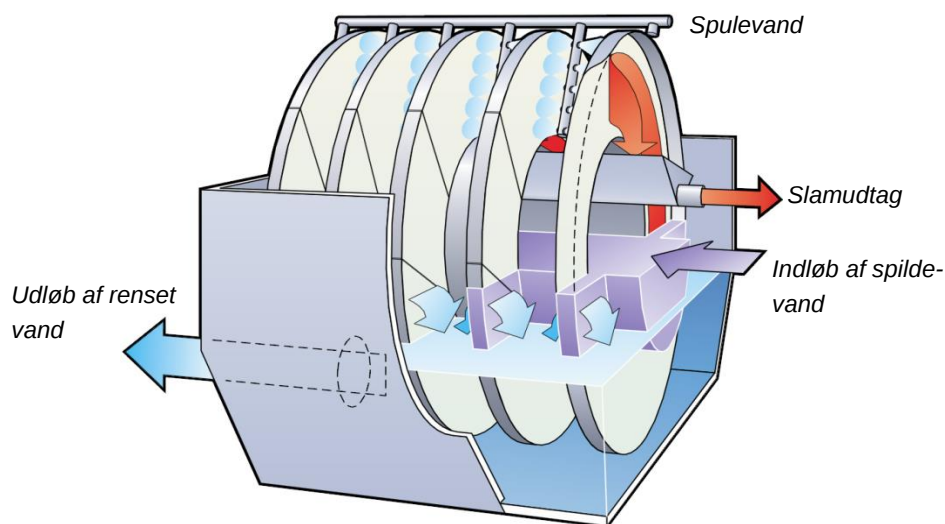
relse filtrene har og membranfiltrene er dermed dyrest. Der eksisterer derudover nanofiltreringsteknologier med endnu mindre porestørrelser, de vurderes dog for dyre til tertiær rensning af byspildevand.

Effekten af tertiær rensning med slutfiltrering på tilbageholdelsen af mikroplast fra rensset spildevand er undersøgt i flere nyere studier, hvor skivefiltre med 10 µm og 20 µm porestørrelse er vist at tilbageholde 98-100% af mikroplasten i det rensede spildevand (Norén m.fl. 2016; Talvitie m.fl. 2017), mens sandfiltre er vist at tilbageholde omkring 97% af mikroplasten (Michielssen m.fl. 2016; Talvitie m.fl. 2017). Den højeste tilbageholdelse er vist i studier af membranfiltre, hvor tilbageholdelsen har været større end 99% af mikroplasten i det rensede spildevand (Michielssen m.fl. 2016; Talvitie m.fl. 2017), hvilket hænger godt sammen med den meget mindre porestørrelse membranfiltre har ifht. de andre filtre (Figur 2). Tilfælles for disse studier er, at mikroplastpartiklerne er blevet kvantificeret vha. mikroskopi som antal partikler. Dette er en fhv. unøjagtig metode, da det er vanskeligt ved lysmikroskopi at verificere om de detekterede partikler reelt er plast og fordi antallet af mikroplastpartikler ikke er et særligt godt mål til sammenligning af resultater prøver imellem. Dette skyldes, at en stor plastpartikel vil tælle det samme som en lille plastpartikel og med resultater angivet som antal partikler vil det dermed ikke være muligt at udarbejde en massebalance for tilbageholdelsesgraden af mikroplasten. For at få mere nøjagtige mål for mikroplastindholdet i miljøprøver er det dermed nødvendigt at anvende mere nøjagtige målemetoder som mikro-Fourier-transform infrarød spectroscopy (µFT-IR spektroskopi – se bilag 1 for nærmere beskrivelse af metoden) og Raman spektroskopi, hvor bestemmelse af partikel-materiale og beregning af partikel-masse er mulig.

I nærværende projekt er primær rensning ved forklaring og tertiær rensning med skivefiltre og membranfiltre blevet evalueret ved analyse af spildevandsprøver med µFT-IR spektroskopi. Desuden er primærfiltrering med skivefiltre blevet evalueret med sporbar mikroplast. Nærmere beskrivelse af de undersøgte teknologier findes i de efterfølgende afsnit.

2.1.1.1 Skivefiltre

Hydrotech skivefiltre er mekaniske filter, med et stort filterareal trods en lille grundplan. Hydrotechs skivefiltre består af en polyesterduk med porestørrelser fra 10 µm op til 800 µm afhængig af filterets formål på anlægget. Hydrotech skivefiltre findes på mange renseanlæg i Danmark og i udlandet, hvor hovedformålet er tilbageholdelse af partikler og partikelbundet fosfor. Skivefiltre anvendes bl.a. til tertiær rensning for partikulært bundet fosfor på Renseanlæg B med en porestørrelse på 18µm og primo 2018 til forfiltrering for suspenderet organisk materiale på Renseanlæg A med en porestørrelse på 100 µm (tromlefiltre). På Figur 3 ses en skitse af et Hydrotech skivefilter, hvor vandets vej gennem filteret er illustreret. Fordelen ved skivefiltre er deres store filterareal ifht. filterhusets størrelse og denne type filtre kan derfor anvendes på mange anlæg, også hvor der er pladsmangel. Skivefiltre er desuden billige og lette at drifte og vedligeholde, da filtreringen er baseret på simpel gravitation.



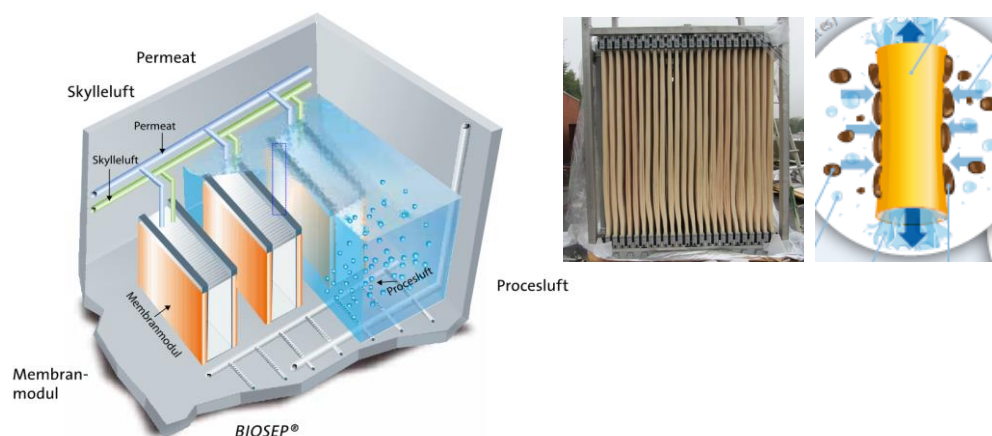
Figur 3: Skitse af Hydrotech skivefilter. Lilla pil viser indløbet af spildevandet, som løber gennem filterkassetterne og det rensede spildevand (blå pil) ledes ud i den modsatte ende. Den tilbageholdte slamfraktion spules af filteret og udtages ved slamudtaget (rød pil).

I nærværende projekt er hydrotech skivefilters tilbageholdelse af mikroplast undersøgt både i lab skala, pilotskala og fuldskala, hvor skivefiltrenes tilbageholdelse af mikroplast ved tertiær rensning er undersøgt, samt ved forfiltrering med sporbar mikroplast.

2.1.1.2 Membranfiltrering

Membranfiltre findes på enkelte renselanlæg i Danmark, hvor der enten er særligt høje krav til udløbskvaliteten eks. på Renselanlæg A eller, hvor membranlægget erstatter en efterklaringskask eks. på KMC Brandes industrirenselanlæg. Membranfiltre findes i forskellige typer filtermateriale og forskellige designs. Typen som er undersøgt i nærværende studie er BIO-SEP® membran bio reaktor (MBR), hvor membranerne består af hule fibre med porestørrelser mellem 0,03 µm og 0,1 µm, som er sænket ned i et aktivslamanlæg og filtrerer spildevandet i proceskassen for partikler større end 0,1 µm (Figur 4).

Membranfiltre er relativt dyre i anskaffelse, vedligeholdelse og drift og er derfor ikke udbredt på danske renselanlæg. Fordelen ved membranfiltre er, at de tilbageholder partikler og molekyler større end 0,1 µm og kan dermed tilbageholde mere mikroplast end Hydrotech skivefiltre. I nærværende studie er BIOSEP® membranfilters tilbageholdelse af mikroplast undersøgt i fuldskala og prøvetagningsteknikker er optimeret i pilotskala.



Figur 4: Skitse af et BIOSEP® MBR-anlæg med tre membranmoduler (orange kasser). Membranerne består af hule fibre (foto) med undertryk inden i fibre, som bevirker, at vand og opløste molekyler trækkes gennem membranen, mens partikler i spildevandet tilbageholdes (skitse til højre).

2.1.2 Renseteknologier til regnvandsafstrømning

Regnvandsafstrømning er nedbør og smeltevand som strømmer på overflader til kloaker eller direkte til vandmiljøet. Der har hidtil ikke været foretaget nogen studier af mikroplast i regnvandsafstrømning. Noget regnvandsafstrømning føres til renseanlæg og renses sammen med spildevand, mens regnvand i separatkloakerede områder føres direkte til vandmiljøet med eller uden yderligere rensning. Den mest almindelige renseteknologi af regnvandsafstrømning er permanent våde sedimentationsbassiner, i det efterfølgende kaldet regnvandsbassiner, hvor vandets opholdstid i bassinet mellem regnhændelser sørger for, at uønskede stoffer tilbageholdes. For eksempel tilbageholdes suspenderet stof generelt mellem 70-90% (Hvitved-Jacobsen et al., 2010) afhængig af partiklernes vægtfylde. Store partikler udsedimenteres, mens de mindre partikler i varierende omfang flokkulerer og bundfældes. En mindre del af de mindste partikler fortsætter i suspension gennem regnvandsbassinerne og udledes til vandmiljøet.

I Danmark udledes omkring 1/3 af det separatkloakerede regnvand via regnvandsbassiner (Lassen m.fl. 2015), som derfor er en vigtig renseteknologi ifht. regnvandsafstrømning i Danmark. Enkelte steder i Danmark anvendes mere avancerede teknologier til rensning af regnvandsafstrømning eks. filterteknologier og udfældningsteknologier, men disse er endnu ikke udbredte i Danmark.

I nærværende studie er mikroplastkoncentrationen i vandfasen af 7 regnvandsbassiner og i sedimentfasen af 1 af disse målt for at få et første mål for regnvandsbassiners rolle ifht. tilbageholdelse af mikroplast fra udledning til vandmiljøet.

3. Resultater og diskussion

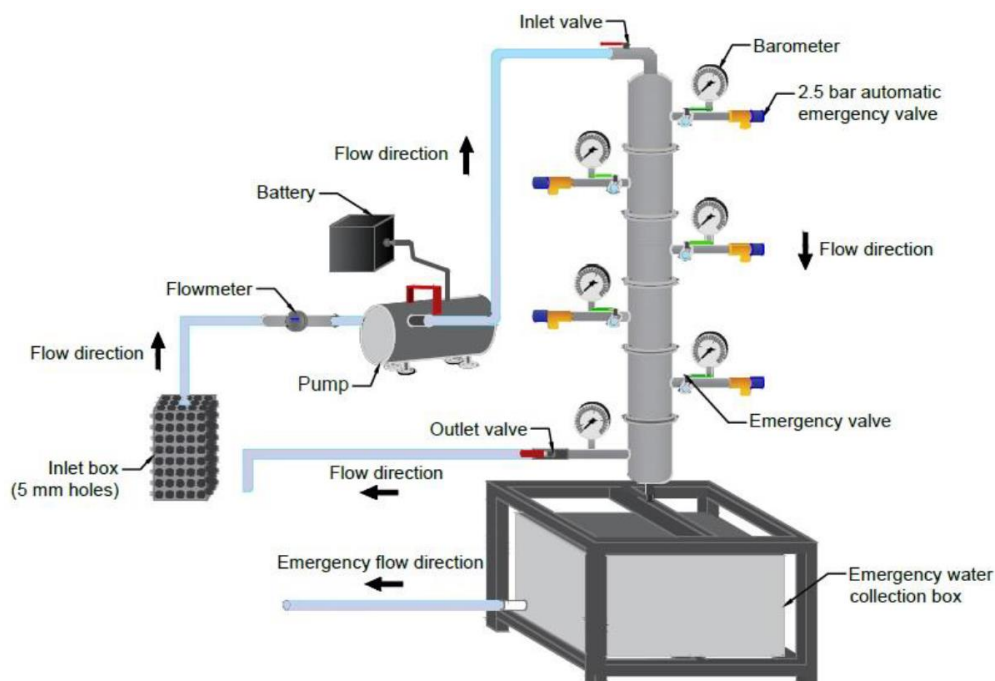
3.1 Tilbageholdelse af mikroplast på renseanlæg

Renseanlæg er én af kilderne til mikroplastudledning til de akvatiske recipienter. Tidligere undersøgelser har samstemmende vist, at traditionelle renseanlæg udstyret med efterklarings-tank og uden efterpolering er ganske effektive til at fjerne mikroplast (eks. Murphy m.fl., 2016; Vollertsen og Hansen, 2016; Talvitie m.fl., 2017). Ikke desto mindre kan der være behov for efterpolering for dels at opnå yderligere fjernelse af mikroplast, og for dels at reducere en lang række andre stoffer før udledning af det rensede spildevand til recipient. I nærværende projekt er tre renseanlæg undersøgt med fokus på mikroplastreduktion i forskellige dele af renseprocessen.

3.1.1 Prøvetagning

Indløbsprøver er udtaget som flow-proportionale døgnprøver på de steder, hvor anlæggets egenkontrol udtages, og med anlæggets eget prøveudtagningsudstyr. Spildevandet er udtaget af anlæggets personale.

Prøver af vand efter forklaringsstanke, udløb af rensat spildevand, og lignende blev udtaget med et filtersystem, hvorigennem der blev pumpet spildevand til der var opnået tilstrækkelig med materiale til efterfølgende analyse (1 m³ vand eller til 3 Ø100 mm filtre var tilstoppede). Filtersystemet, der blev designet til formålet, ses som principskitse i Figur 5 og som foto i Figur 6. Det fungerer ved, at der pumpes vand over et kaskade af filtre, gående fra 5 mm ned til 10 µm. Filtrene udtages efter endt filtrering og analyseres efterfølgende for mikroplast på laboratoriet.



Figur 5. Principskitse af filtertårn til udtagning af prøver fra forklaret spildevand, spildevand før og efter MBR, og rensat spildevand.



Figur 6. Foto af filtertårn og udtagning af ét af stålfilterne fra tårnet.

For udtagning af prøver fra Renseanlæg B blev der anvendt en senere generation af filtersystemet, der alene anvender ét filter på 10 µm maskestørrelse (Figur 7).



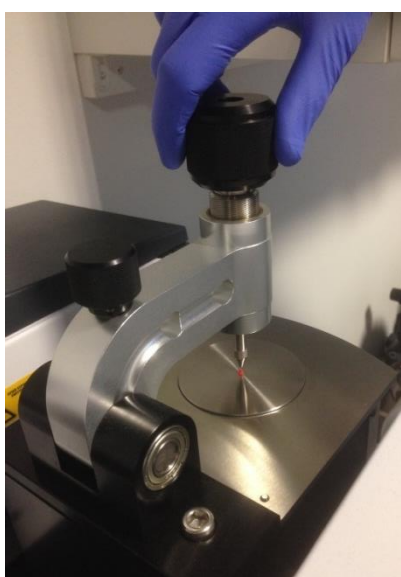
Figur 7. Filtersystemet anvendt ved prøvetagning på Renseanlæg B.

3.1.2 Mikroplastanalyse

En mikroplastanalyse består af en række trin. Først separeres prøven i størrelsesfraktioner med henblik på den efterfølgende identifikation af mikroplastpartikler. Derpå undergår prøven et antal oprensningstrin, der varierer mellem prøvetyper. Oprensningstrinene består af alternerende enzymatiske og oxidative behandlinger, og i nogle tilfælde densitetsseparation. De enzymatiske behandlinger kræves for at reducere mængden af svært nedbrydelig cellulose, protein, med videre. De oxidative behandlinger fjerner hovedparten af det resterende organiske stof af naturlig oprindelse eks. plantefragmenter, hud ol.. Brintoverilte er brugt som oxidationsmiddel, da det har vist sig at være det mest skånsomme af de mulige oxidationsmidler. Det vil sige, det fjerner ikke mikroplast, men alene uønsket organisk materiale. Densitetssepa-

ration i zink klorid opløsninger er anvendt når prøven har indeholdt store mængder uorganisk materiale. Undervejs i projektet er der sket en løbende udvikling og optimering af oprensningsmetodikkerne, og der er derfor ikke anvendt præcist identiske protokoller til alle prøver. Dette forventes dog ikke at kunne påvirke de endelige konklusioner af nærværende studie.

Efter oprensning og koncentration analyseres 'store' og 'små' mikroplastpartikler på hver deres vis. De store partikler ($>500\text{ }\mu\text{m}$) sorteres manuelt ud af prøverne og analyseres en for en på ATR-FTIR (Attenuated total reflectance - Fourier-transform infrared spectroscopy) (Figur 8). De opnåede spektre sammenlignes med et spektrabibliotek for identifikation af plastpartikler. De små partikler analyseres på μFTIR imaging (Figur 9). Efterfølgende behandles de opnåede spektre ved hjælp af infrarød spektroskopi billedanalyse for at identificere mikroplastpartikler, deres størrelse og materiale. De opnåede spektre sammenlignes med et spektrabibliotek for identifikation af plastpartikler. Det anvendte FTIR analyseudstyr er Agilent Cary 620/670 μF -TIR med 128 pixel FPA. Der er typisk scannet $10\times 10\text{ mm}$ af en ZnSe vindue med en pixelopløsning på $5,5\text{ }\mu\text{m}$.



Figur 8. ATR-FTIR udstyr anvendt til analyse af mikroplastpartikler $>500\text{ }\mu\text{m}$.



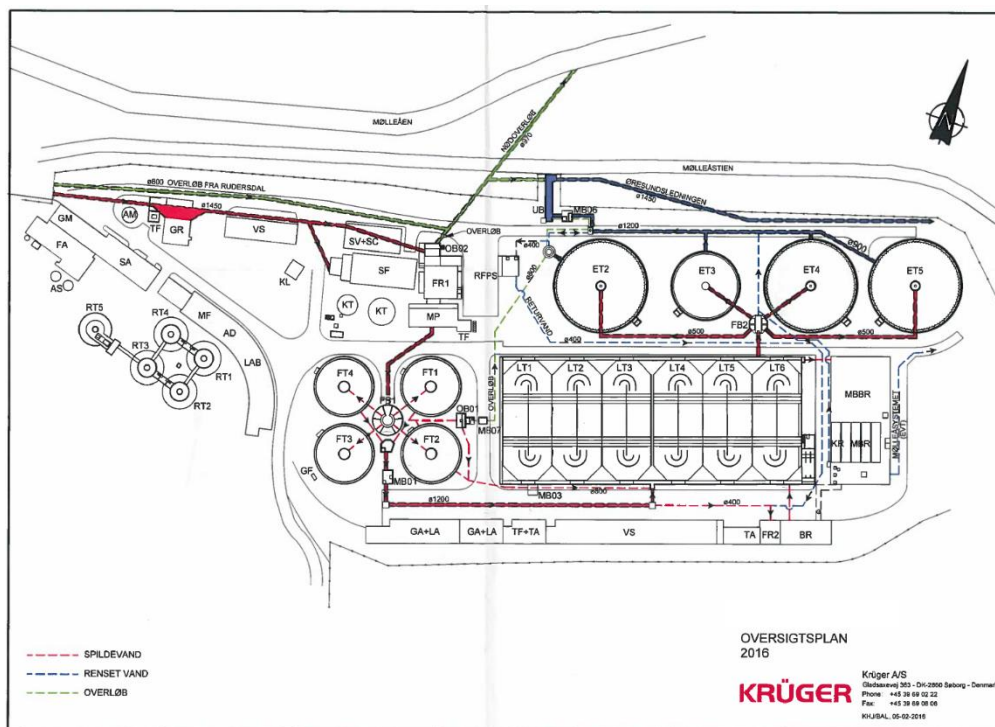
Figur 9. μFTIR imaging udstyr anvendt til mikroplast partikler $<500\text{ }\mu\text{m}$.

3.1.3 Membranfilters tilbageholdelse af mikroplast på Renseanlæg A

Renseanlæg A er i sin grundsubstans et aktiv slam ringkanalanlæg med forklaringstanke og efterklaringstanke (Figur 10). Før spildevandet ledes til aktiv slam tankene (LT1-6, Figur 11) passerer spildevandet en forklaringstank (FT1-4), hvor en væsentlig del af det partikulære organiske materiale udskilles og føres til rådnetank. Fra aktiv slam tankene løber en delstrøm gennem et MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) anlæg og derpå gennem et MBR (Membrane Bio Reactor) anlæg.



Figur 10. Ortofoto af Renseanlæg A (billede fra Danmarks Miljøportal).



Figur 11. Procesdiagram og spildevandets vej gennem Renseanlæg A.

Under projektet er der udtaget prøver som følger:

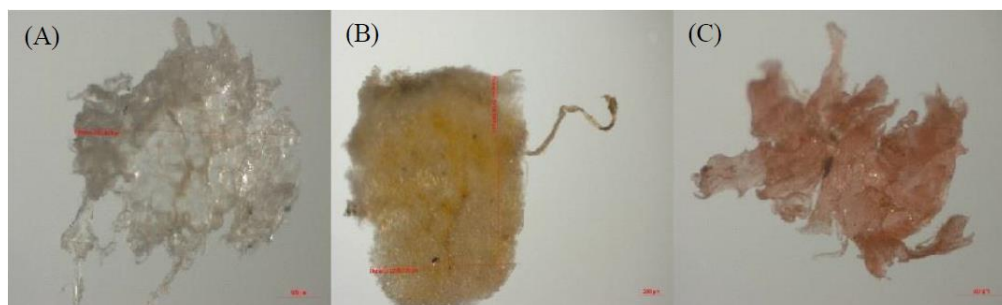
- Indløb
- Efter forklaringstankene
- Mellem MBBR og MBR
- Udløb fra MBR
- Samlet udløb fra renseanlægget

Indløbsprøver er udtaget af anlæggets eget personale. Andre prøver er udtaget af Aalborg Universitet. Renseanlæg A har anvist prøvetagningsstedet.

3.1.3.1 Resultater

Undersøgelserne blev opdelt i målinger af partikler $>500\text{ }\mu\text{m}$ og $<500\text{ }\mu\text{m}$, jf. beskrivelsen af analysemetode tidligere i afsnittet.

For mikroplastpartikler $>500\text{ }\mu\text{m}$ blev der kun fundet få stykker mikroplast, og det gav derfor ikke mening at tale om fjernelsesgrader og fordelinger gennem anlægget for denne størrelsesfraktion. Figur 12 viser eksempler på nogle af de fundne partikler.



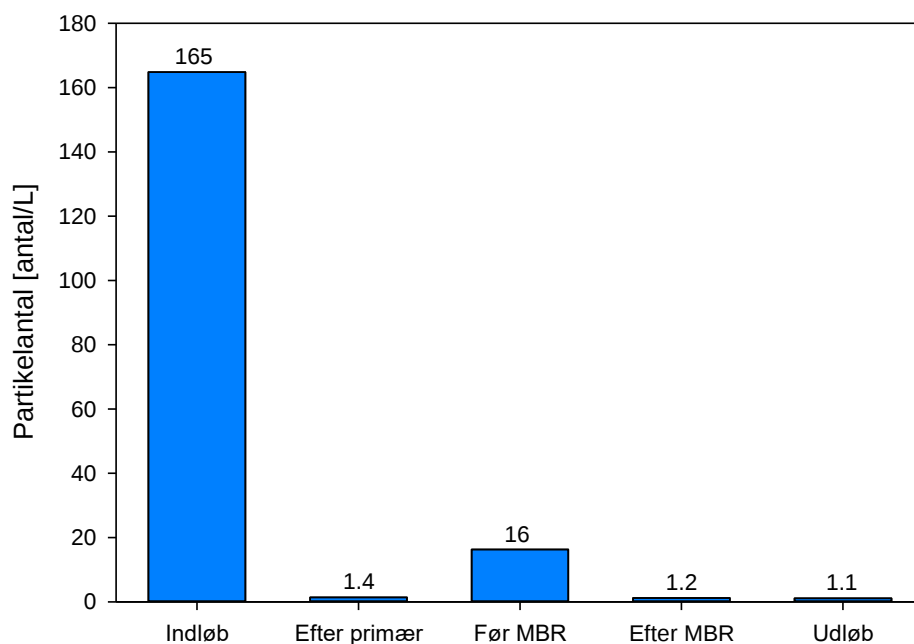
Figur 12. Mikroskopibilleder af (A) polyetylen, (B) polystyren og (C) polypropylen.

For mikroplast partikler $<500\text{ }\mu\text{m}$ blev der identificeret sammenlagt 119 partikler. De fundne koncentrationer er i Figur 13 vist som antal partikler per volumen og i Figur 14 som masse af mikroplast per volumen. Tabel 4 viser de samme resultater i tabuleret form. Vær opmærksom på, at data ikke kan sammenlignes på tværs af anlægget, idet der er tale om forskellige elementer i renseprocessen. De tal der med nogen rimelighed kan sammenlignes er:

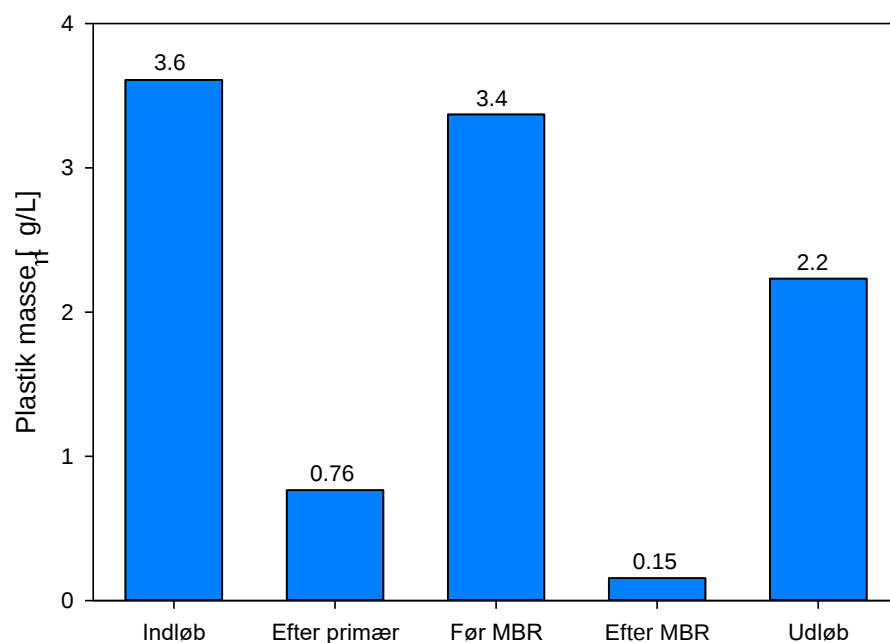
- Indløb versus udløb fra forklaringstank. Forklaringstanken ser ud til at tilbageholde en væsentlig andel mikroplast. Dette skal dog tages med varsomhed, idet indløbsprøven er taget som en flowvægtet døgnprøve, og udløb fra efterklaringstanken er taget efterfølgende over cirka 1 time. Der er derfor ikke tale om præcist samme vand der måles på. Antages for eksemplets skyld, at indløb og udløb kan sammenholdes, fås en renseseffekt for forklaringstanken på 78,8% i forhold til tilbageholdt masse og 99,2% i forhold til tilbageholdt antal af partikler. Den store forskel i renseseffekt målt som masse og antal partikler skyldes, at der forekom enkelte store partikler, og at en partikels volumen, og herved også dens masse, afhænger af partikelstørrelsen i tredje potens.
- Før MBR versus efter MBR. MBR anlægget burde tilbageholde al mikroplast, idet anlæggets porestørrelse på $0,03\text{--}0,1\text{ }\mu\text{m}$ er væsentlig under de $10\text{ }\mu\text{m}$, der er grænsen for partikelstørrelse målt i nærværende projekt. De fundne koncentrationer (dog meget lave; $1,4\text{ partikler/l}$) efter MBR kan skyldes egen kontaminering af prøverne under prøvetagningen, eller kontaminering af prøvetagningsstedet. Det kan dog ikke udelukkes, at plastet kan skyldes defekter i MBR membranen.

Indløb og udløb kan ikke umiddelbart sammenlignes, idet der dels ikke er målt på samme vandvolumen, og dels at mikroplast knytter sig til slammet snarere end vandet, og slammets opholdstid i anlægget er i størrelsesorden en måned. For at kunne lave egentlig sammenlig-

ning mellem indløb og udløb kræves måling af en længere tidsserie, således at naturlig variabilitet udjævnes.



Figur 13. Koncentration af mikroplast målt som antal partikler per liter vand på Renseanlæg A.



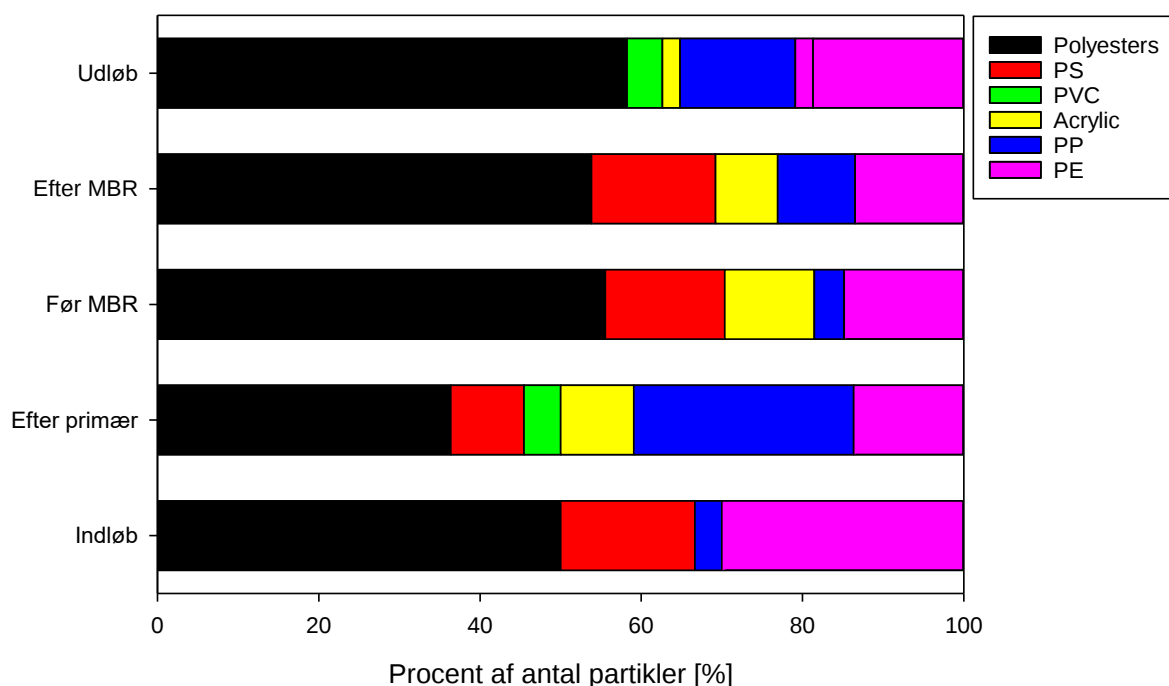
Figur 14. Koncentration af mikroplast målt som plast masse per liter vand på Renseanlæg A.

Materialesammensætningen af mikroplastet fremgår af Figur 15. Det ses, at polyester er den mest hyppige plasttype ved alle fem målesteder. Polyester indgår i en række plastbaserede produkter, heriblandt en række tekstiler. Polystyren (PS), polyetylen (PE) er også hyppigt forekommende, mens indholdet af polypropylen (PP) er noget varierende. MBBR anlægget på Renseanlæg A benytter bærematerialer af PE (verificeret med ATR-FTIR på Aalborg Universi-

tet). En bekymring har været, om disse bærematerialer kunne afgive mikroplast i mærkbare mængder. Dette er der dog intet der tyder på, da det relative indhold af PE er stabilt gennem renseanlægget, og især at der ikke er et forhøjet indhold af PE før MBR (dvs. efter MBBR, jf. Figur 11).

Tabel 4. Koncentration af mikroplast målt som plast masse og antal per liter vand i Renseanlæg A.

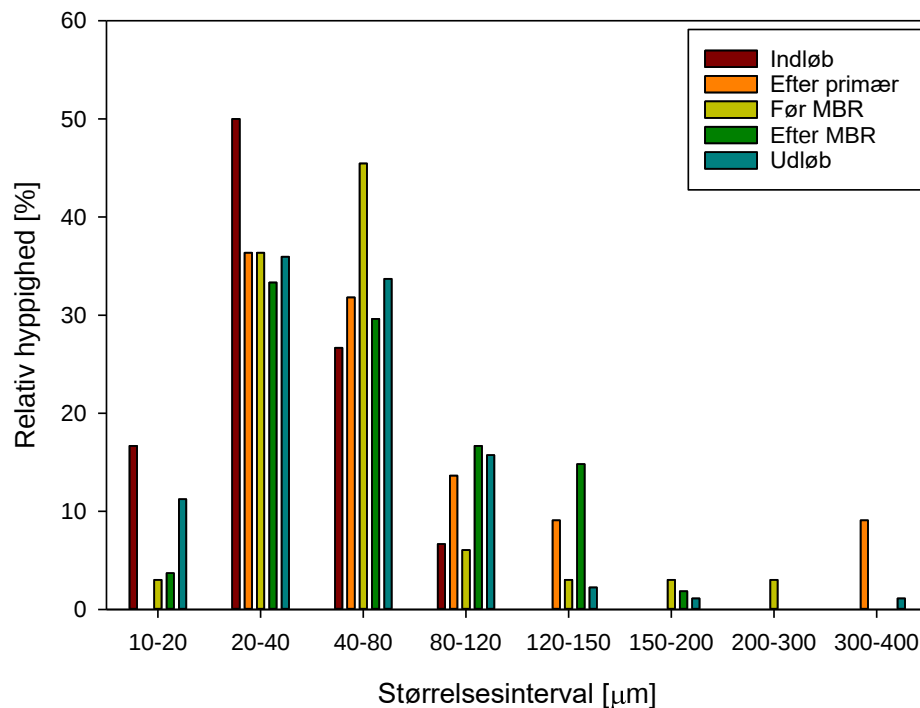
	Indløb	Efter primær	Før MBR	Efter MBR	Udløb
Partikel antal [no/L]	165	1,4	16,3	1,2	1,1
Partikel masse [µg/L]	3,6	0,8	3,4	0,2	2,2



Figur 15. Materialesammensætning, partikler <500 µm.

Størrelsessammensætningen af mikroplastpartiklerne ses i

Figur 16. Det ses, at antallet af partikler stiger med faldende størrelse. Faldet i relativ hyppighed for intervallet 10-20 µm skyldes sandsynligvis, at den anvendte opløsning i µFTIR analysen (5,5 µm per pixel) gør det vanskeligt at se de helt små partikler, når disses mindste dimension (længde * bredde) er under 5-10 µm. Det ses af analysen, at partikelstørrelsesfordelingen ikke ændres markant for de forskellige trin i renseprocessen. Dette er noget uventet, idet det ville have været nærliggende at antage, at indløbet indeholdt de største partikler og at disse ville blive udsedimenteret i primærtanken.



Figur 16. Størrelsessammensætning af mikroplast ved de forskellige rensetrin.

Sammenfattende kan man sige om Renseanlæg A, at det i prøveperioden tilbageholdt mikroplast i det samlede udløb på 99,3% målt som antal af partikler og 89% målt som masse af partikler. Den store forskel i de to tal skyldes fundet af enkelte store partikler, og at volumen, og dermed masse, kommer i tredje potens af størrelsen. Udløbskoncentrationen fra Renseanlæg A svarede til medianværdien for de 10 danske renseanlæg rapporteret i Vollertsen og Hansen (2017) (3,7 $\mu\text{g/L}$ hhv. 54 partikler/L) og senere korrigeret som beskrevet i afsnit 1.1. Mikroplastmassen i udløbet fra membranlægget var 0,2 $\mu\text{g/l}$ og lå dermed under den laveste værdi for de 10 anlæg undersøgt i Vollertsen og Hansen (2017). Alt i alt indikerer dette, at membranfilteret er en effektiv efterpoleringsteknologi.

3.1.4 Skivefilters tilbageholdelse af mikroplast på Renseanlæg B

Renseanlæg B er et aktiv slam anlæg med forklaringstank og efterklaringstank. Endvidere modtager anlægget husholdningsaffald til udrådning, og rektvandet fra udrådningen føres tilbage til renseanlægget efter rektvandsbehandling. På anlægget blev der udtaget prøver følgende steder:

- Indløb
- Før skivefilter til efterpolering af vand fra efterklaringstanke
- Efter skivefilter

Indløbsprøver er udtaget af anlæggets eget personale. Andre prøver er udtaget af Aalborg Universitet. Renseanlæg B har anvist prøvetagningsstedet.



Figur 17. Ortofoto af Renseanlæg B (billede fra Danmarks Miljøportal).

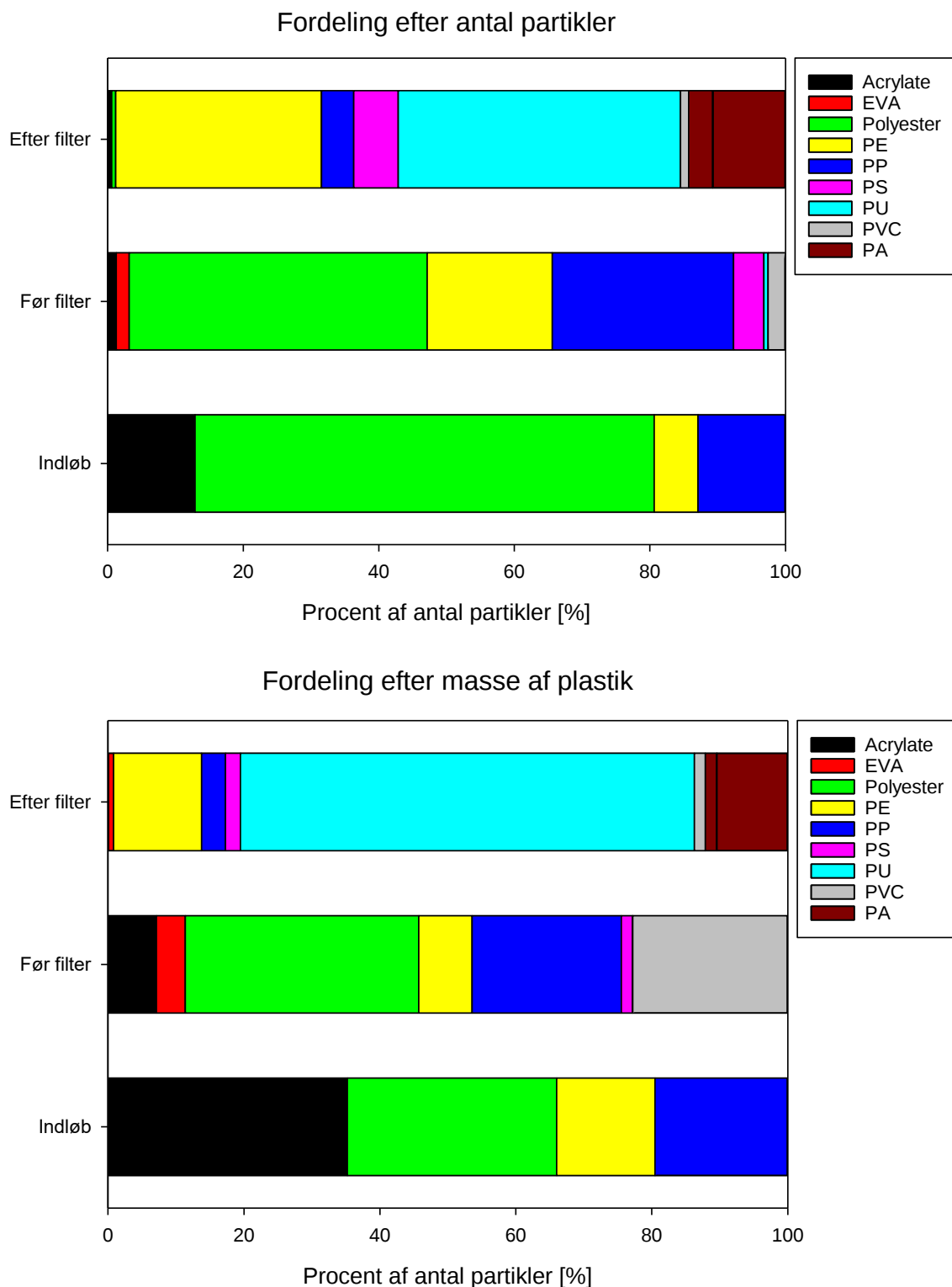
Koncentrationer af mikroplast målt i indløb, før skivefilteret placeret efter efterklaringstanke og efter skivefilteret ses i Tabel 5. Der blev alene målt på mikroplast <500 µm i disse prøver.

Tabel 5. Koncentration af mikroplast målt som antal partikler per liter vand og som masse per liter vand på Renseanlæg B.

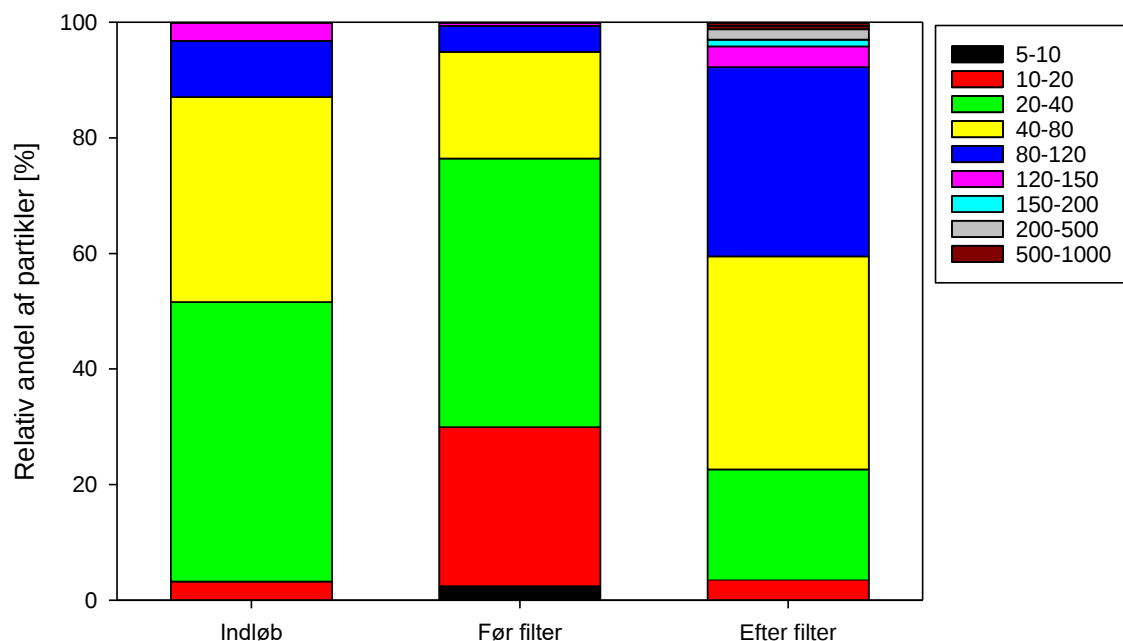
	Indløb	Før skivefilter	Efter skivefilter
Antal [no/L]	98	25	4
Masse [µg/L]	1,99	0,26	0,081

Sammensætningen af plastet på Renseanlæg B ses af Figur 18. Der ses en vis variabilitet af materialerne gennem anlægget, men polyester var gennemgående til stede i alle trin. Polystyren dominerede efter skivefilteret. Fordelingen af partikelstørrelse ses i Figur 19. Der ser ikke ud til at være nogen systematisk forskel i partikelstørrelsesfordelingen ned gennem anlægget.

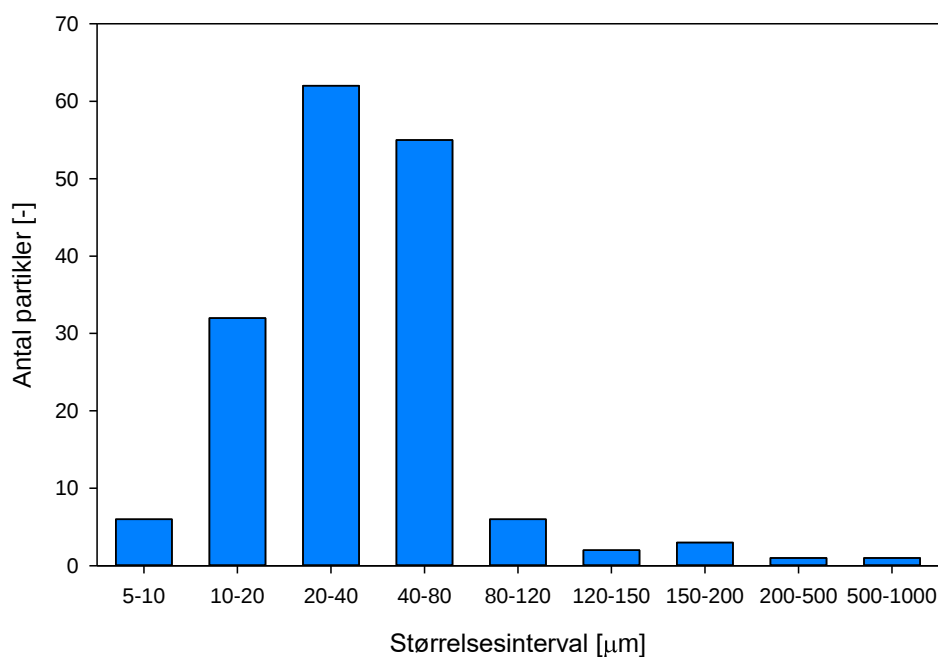
Dette er uventet, idet dugen i skivefilteret er 18 μm , og det derfor skulle forventes, at de større partikler ikke passerer gennem dugen. Dette skyldes formentlig at partiklerne ikke er ensformede, og i et vist omfang kan orientere sig og derved blive presset gennem dugen. Der er zoomet ind på fordelingen efter filteret i Figur 20. Forekomsten af partikler over 80 μm må dog skyldes enten forurening af prøvestedet (det var åbent til omgivelserne), eller egen kontaminering under analysen.



Figur 18. Fordeling af plastmaterialer i spildevandet i forhold til antal partikler og plast masse.



Figur 19. Størrelsessammensætning af mikroplast i Renseanlæg B ved de forskellige renses trin. Størrelse angivet i µm.



Figur 20. Partikelstørrelsesfordeling for mikroplast efter skivefilter på Renseanlæg B.

Sammenfattende kan man sige om Renseanlæg B, at det i prøveperioden tilbageholdt mikroplast i det samlede udløb før skivefilter på linje med de laveste udløbskoncentrationer for de 10 danske renselanlæg rapporteret i Vollertsen og Hansen (2017) og senere korrigeret som beskrevet i afsnit 1.1. Skivefilteret fjernede yderligere 70% af det resterende indhold mikroplast, og bragte derved udløbskoncentrationen væsentligt under den laveste værdi for de 10 anlæg undersøgt i Vollertsen og Hansen (2017), som var 0,5 µg/l. Alt i alt indikerer dette, at skivefilteret er en effektiv efterpoleringsteknologi.

3.1.5 Tilbageholdelse af mikroplast ved forklaring på Renseanlæg C

Renseanlæg C er et aktiv slam renselanlæg med forklaringstank (Figur 21). Her blev der udtaget prøver følgende steder:

- Indløb
- Efter forklaringstank
- Udløb

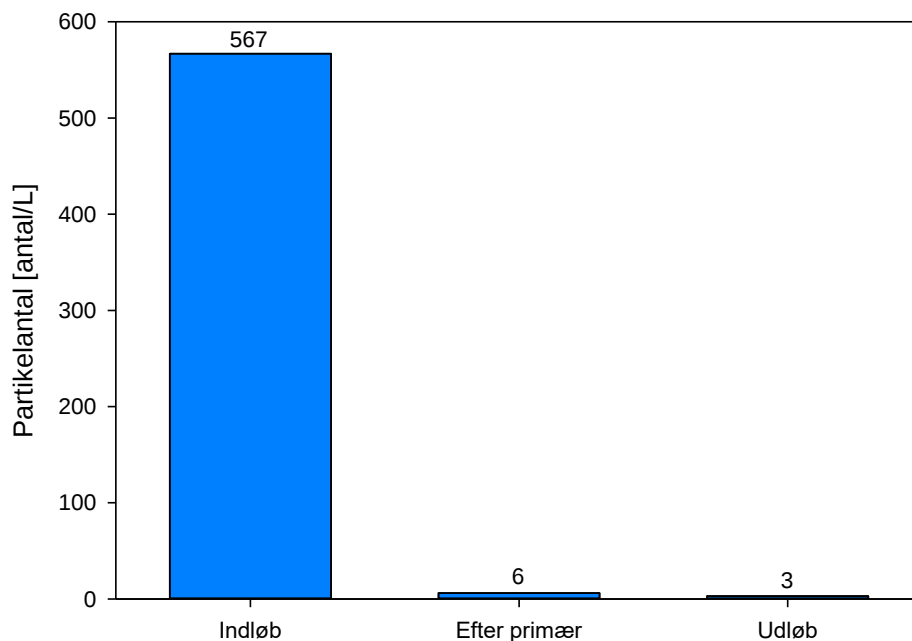
Indløbsprøver er udtaget af anlæggets eget personale. Andre prøver er udtaget af Aalborg Universitet. Renseanlæg C har anvist prøvetagningsstedet.

For mikroplast partikler $>500\ \mu\text{m}$ blev der kun fundet få stykker mikroplast, og det gav derfor ikke mening at tale om fjernelsesgrader og fordelinger gennem anlægget af denne størrelsesfraktion.

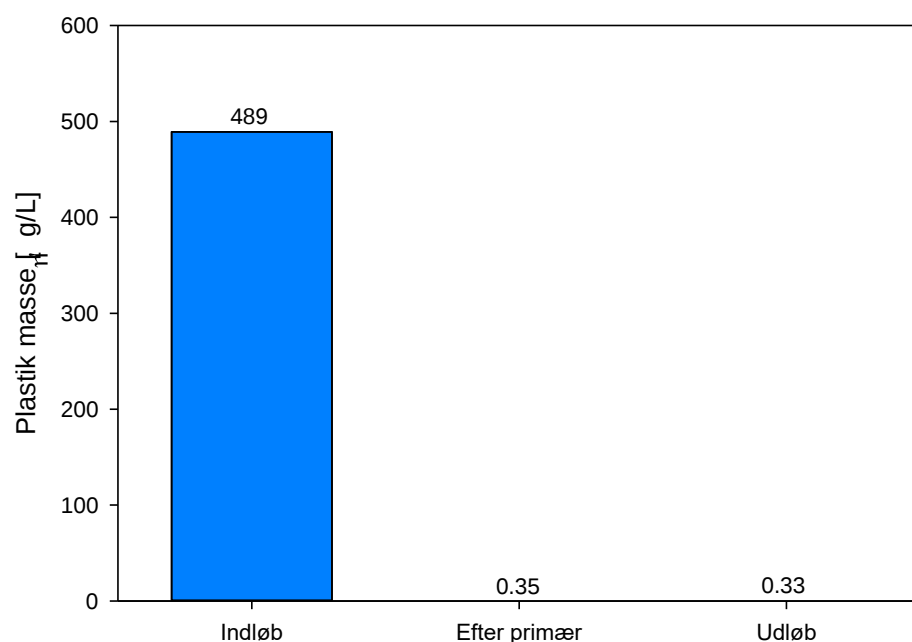
Koncentrationer af mikroplast $<500\ \mu\text{m}$ i indløb, efter forklaringstank og udløb ses i Figur 22 og Figur 23. Tabel 6 viser de samme resultater på tabelform. I forhold til sammenligning mellem indløb, efter primær tank, og udløb gælder samme forbehold som diskuteret for Renseanlæg A, altså at der ikke er tale om målinger på samme vandstrøm og sammenligning af tallene derfor skal tages med varsomhed. Ikke desto mindre viser undersøgelsen klart, at fjernelsen af mikroplast i forklaringstankene er væsentlig. Antages for eksemplets skyld at prøven fra indløbet og udløbet kan sammenholdes, fås en renseeffektivitet i forklaringstanken på 99,9% for mikroplast masse og 98,9% for antal af mikroplast partikler.



Figur 21. Ortofoto af Renseanlæg C (billede fra Danmarks Miljøportal).



Figur 22. Koncentration af mikroplast målt som antal partikler per liter vand på Renseanlæg C.



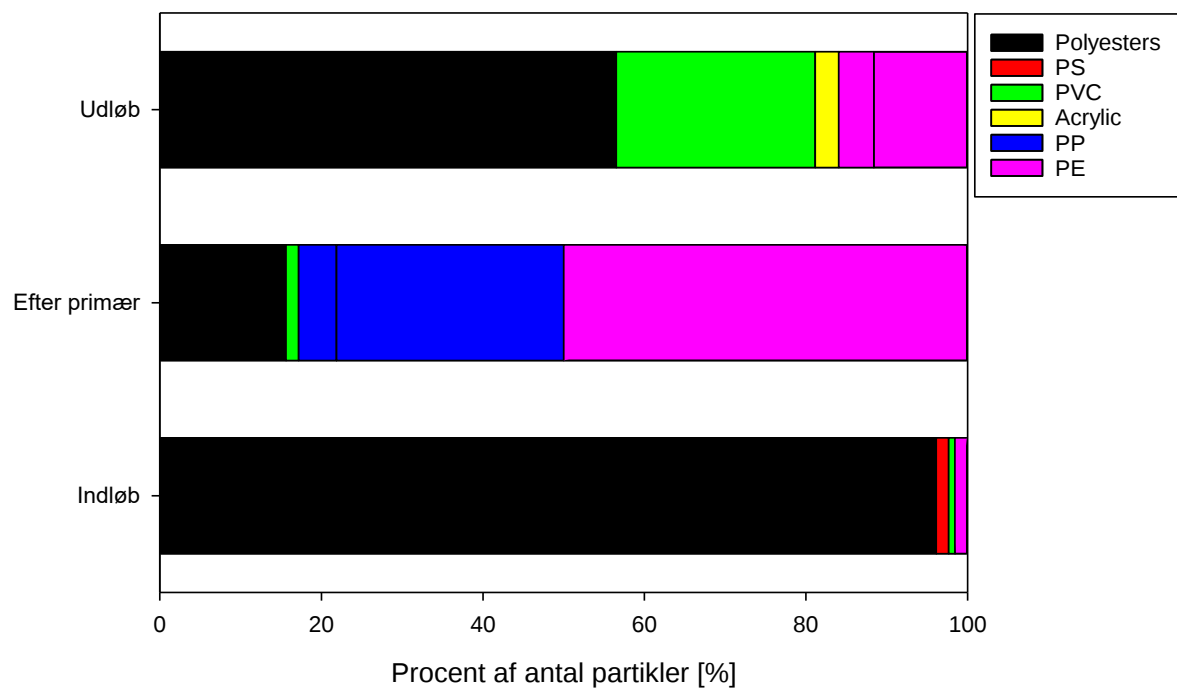
Figur 23. Koncentration af mikroplast målt som masse per liter vand på Renseanlæg C.

Materialesammensætningen for Renseanlæg C's indløbsspildevand viser meget højt relativt indhold af polyester. Dette ændrer sig markant over forklaringstanken, mens der igen ses væsentlige mængder i udløbet – om end ikke så dominerende som i indløbet. Den mest sandsynlige forklaring for variabiliteten i materialesammensætning er, at der alene er tale om et øjebliksbillede, og en egentlig kvantificering vil kræve måling af en lang tidsserie.

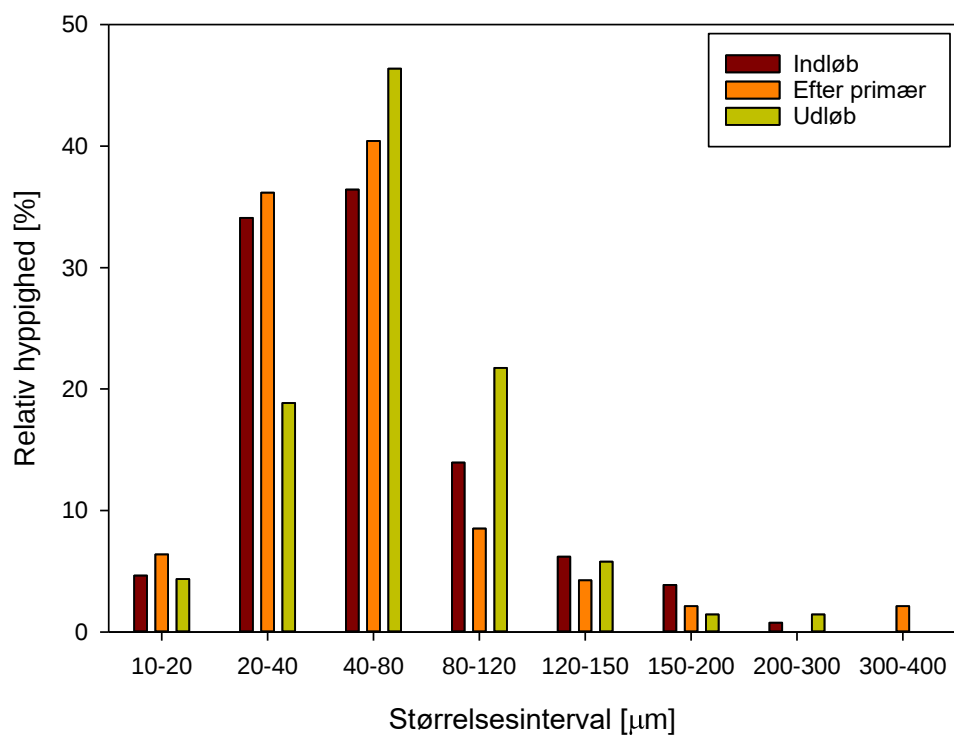
Partikelstørrelsesfordelingen ses i Figur 25. Som for Renseanlæg A er der ikke nogen entydig ændring af partikelstørrelsesfordelingen gennem anlægget. Faldet i den mindste fraktion skyldes også her, at analysemetoden kommer tæt på den valgte detektionsgrænse for partikelstørrelse.

Tabel 6. Koncentration af mikroplast målt som masse og antal per liter vand på.

	Indløb	Efter primær	Udløb
Partikel antal [no/L]	567	6,14	2,90
Partikel masse [µg/L]	489	0,35	0,33



Figur 24. Materialesammensætning, partikler < 500 µm på Renseanlæg C.



Figur 25. Størrelsessammensætning af mikroplast ved de forskellige rensetrin på Renseanlæg C.

Sammenfattende kan man sige om Renseanlæg C, at det i prøveperioden tilbageholdt mikroplast i det samlede udløb på linje med de laveste udløbskoncentrationer for de 10 danske renseanlæg rapporteret i Vollertsen og Hansen (2017) og senere korrigeret som beskrevet i afsnit 1.1. Forklaringstanken tilbageholdt langt hovedparten af plastet og må derfor betragtes som et væsentligt rensetrin for fjernelse af mikroplast.

3.2 Sporbar mikroplast til test af renseteknologier

3.2.1 Udvikling af sporbar mikroplast

Som et supplement til målinger af mikroplast på renseanlæg, kan der udføres forsøg i laboratoriet samt på pilotanlæg, for at opnå en bedre forståelse af de processer, som foregår, og som er ansvarlige for fjernelse af mikroplast. Til sådanne forsøg er det nødvendigt at anvende mikroplast, som kan tilsættes til forsøget og genfindes efter renseprocessen har fundet sted. I den forbindelse havde projektet det formål, at fremstille sporbar mikroplast. Sporbarhed kan principielt opnås ved at udnytte en række forskellige karakteristika, herunder radioaktiv eller fluorescerende mærkning. Med henblik på at udvikle en metode, som ikke kræver adgang til avanceret analyseudstyr valgte vi her at basere sporbarhed på farve-kodning, hvilket vil blive beskrevet nærmere nedenfor.

Baseret på resultater fra et tidligere studie (Vollertsen og Hansen, 2017) blev det besluttet at fremstille sporbar mikroplast af typerne polyetylen (PE) og polyamid/nylon (PA), da disse var fundet at være de mest hyppigt forekomne polymer typer i dansk spildevand. Det har senere vist sig, at forekomsten af nylon blev overestimeret i dette tidligere studie, idet naturlige polyamider (såsom protein, uld og silke) fejlagtigt blev målt som nylon. Dog vurderes det, at PE og nylon stadig er velegnede til test af renseteknologier, idet de har forskellige vægtylde på $0,917 - 0,965 \text{ g/cm}^3$ for PE og $1,02 - 1,05 \text{ g/cm}^3$ for nylon. Dette gør dem repræsentative som polymerer, der er hhv. lettere og tungere end vægtylden af vand, hvilket er væsentligt i forhold til deres skæbne i renseprocesser.

Den sporbare mikroplast blev fremstillet ud fra kommercielt tilgængeligt plastmateriale, hhv. plastperler (PE) og kabelbindere (nylon). Kabelbindere blev manuelt neddelte til mindre stykker inden den videre neddeling til mikroplast.

Denne neddeling foregik ved 1) at overhælde plastmaterialet (PE eller nylon) med flydende kvælstof, for at gøre plasten mere hård/sprød og derved nemmere at neddele. Materialet blev efterfølgende kværnet (A 11 basic Analytical mill, IKA) og sigtet gennem et sigtetårn (Retsch, amplitude 1 mm/g , 25 min), hvorved mikroplasten blev inddelt i udvalgte størrelsesfraktioner fra 63-355 μm .

Mikroplast blev fremstillet i forskellige farver, således at polymertype og partikelstørrelse kunne 'farve-kodes', dvs. således at man ved simpel lysmikroskopi relativt nemt kan få information om plasttype og størrelser i en prøve.

3.2.1.1 Doseringstabletter

Med formålet at opnå en homogen dosering af mikroplast til testsystemer fremstillede vi doseringstabletter, bestående af mikroplast, flormelis og æggehvite. Til laboratorie-skala forsøg blev der fremstillet individuelle tabletter med enten PE eller nylon, i begge tilfælde med partikler i tre størrelsesfraktioner, mens der til pilot-skala forsøg blev fremstillet tabletter bestående af både PE og nylon i to størrelser. En oversigt over indholdet af doseringstabletterne ses i Tabel 7 nedenfor.

Tabel 7. Oversigt over det tilsatte mikroplast (polymer, farver og størrelser) i doseringstabletter til laboratorie-skala forsøg og pilot skala forsøg.

Lab skala tests			
Materiale	63-90 µm	125-250 µm	250-355 µm
PE	Blå	Pink	Blå
PA (nylon)	Orange	Blå	Grøn

Pilot skala tests		
Materiale	63-125	125-355
PE	Blå	Pink
PA (nylon)	Grøn	Orange

For at bestemme indholdet af mikroplast per doseringstablet, blev én tablet (å 1 g for lab skala forsøg og 0,5 g for pilotskalafor søg) opløst i MilliQ vand natten over, ultralydsbehandlet og filtreret over på et ternet filter (Durapore PVDF Membran Filter, porestørrelse: 5 µm). Antallet af partikler på filtret blev talt ved brug af lysmikroskopi (Leica MZ6 stereomikroskop). Dette blev udført på 7 replikater (tabletter). Resultatet ses i Tabel 8.

Tabel 8. Oversigt antallet af mikroplast i doseringstabletter til laboratorie-skala forsøg og pilot skala forsøg.

Lab skala tests – partikler pr. 1 g doseringstablet						
Materiale	63-90 µm	125-250 µm	250-355 µm	Total antal	SD	CoV (%)
PE	188	136	408	733	19-28	7-14
PA (nylon)	178	127	281	594	16-34	12-16

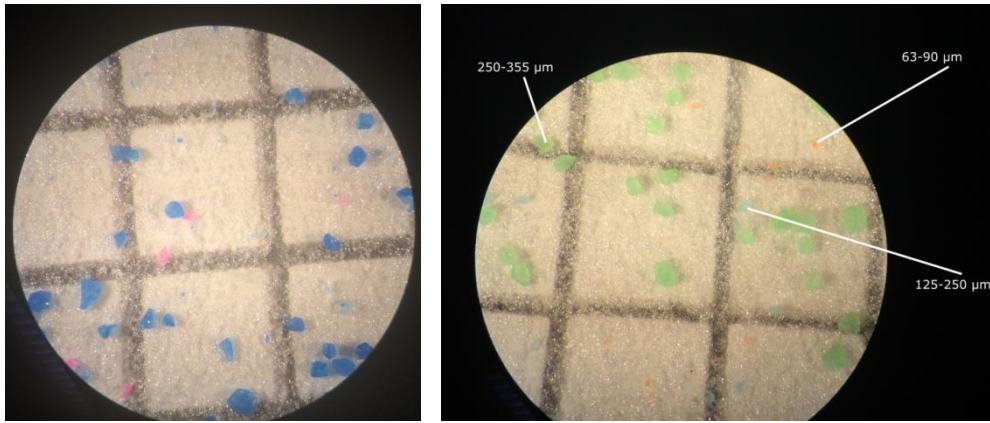
Pilot skala tests– partikler pr. 0,5 g doseringstablet					
Materiale	63-125	125-355	Total antal	SD	CoV (%)
PE	477	643	1793	26-51	5-8
PA (nylon)	211	462		22-37	5-18

På baggrund af disse resultater kan det konkluderes, at spiking-metoden med tilførsel af sporbar mikroplast i doseringstabletter, samt tællemetoden ved brug af lysmikroskopi er pålidelige metoder med en god reproducerbarhed. Generelt blev der opnået en lavere varians for PE end for nylon, da PE-partiklerne var stærkere farvede, hvilket hjælper til visuel identifikation. Generelt blev den farve, der var til stede i nylonpartiklerne mindre tydelig ved reduktion af partikelstørrelsen. For fremtidige projekter anbefales det derfor at anvende plast med stærkere farver, for at lette visuel analyse.

Variationskoefficienten (CoV) faldt generelt med stigende partikelstørrelse, idet det var lettere at identificere og tælle større mikroplast.

Ud fra de opnåede målinger af mikroplast i doseringstabletter kan det estimeres, at der tilsættes ca. 700 PE-partikler eller 600 nylon partikler til en lab skala test, mens der tilsættes ca. 108.000 mikroplastpartikler (6 x 5g pellet) til pilotskalafor søget.

Til test af Hydrotech membranfiltre med finere filterdug blev anvendt 20 µm Fluorophorex™ fluorescerende PS-partikler fra Phosphorex (Cat. No. 2106Q, Lot No. 8220D). Cirka 225 af disse partikler blev tilsat til hver test.



Figur 26. Lysmikroskopi af opløste doseringstabletter indeholdende hhv. PE-partikler (til venstre) og nylonpartikler i størrelsesfraktioner fra 63-355 µm (til højre), som beskrevet i Tabel 7 og Tabel 8.

3.2.2 Test af sporbar mikroplast i lab-skala

3.2.2.1 Forklaring og sekundær klaring

For at simulere processerne i hhv. primær og sekundære klaringstanke blev sedimentations-tests udført i Imhoff kegler.

Metodebeskrivelse

For simulering af den primære klaringstank anvendtes indløbsvand uden yderligere behandling. For simulering af den sekundære klaringstank blev der anvendt aktivt slam fortyndet med udløbsvand til en koncentration på 3 g TSS /L. Denne fortynding var nødvendig for at opnå TSS indenfor intervallet af typiske værdier (Metcalf & Eddy, 2004; Cooper, 2015). Både indløbsvand, aktivt slam og udløbsvand blev hentet på Renseanlæg A og målte parametre kan ses i tabellen nedenfor (Tabel 9). Alle TSS og VSS målinger blev udført efter Standard Methode (APHA, 2012). VSS (som% af TSS) og PH ligger indenfor typiske intervaller (Metcalf & Eddy, 2004; Cooper, 2015).

Tabel 9. Oversigt over målte parametre for det anvendte spildevand hentet fra Renseanlæg A.

Type	Dato	TSS (g/L)	VSS (% af TSS)	pH	Konduktivitet µS/cm@18°C
Aktivt slam	3/3-3/4 - 2017	6,83-9,53	70,4-77,4	7,14-7,5	-
Indløb	27/3-8/5 - 2017	0,32-0,4	85,4-91,7	7,8-7,94	1798
Udløb	14/3-8/5 - 2017	0,01	-	7,15-7,6	-

Begge eksperimenter (simulering af hhv. primær og sekundær klaringstanke) blev udført i triplikat for både PE og nylon.



Figur 27. Forsøgsopsætning for lab-skala simulering af primær og sekundær klaringstank.

Doseringstabletterne, indeholdende mikroplast, blev tilføjet 50 mL demineraliseret (DI) vand og opløst natten over i 1L bluecap glasflasker på svag magnetomrøring. Forud for testen blev der tilsat 950 mL indløbsvand eller fortyndet aktivt slam. Herefter blev prøven omrørt 2 timer ved en hastighed på ca. 100-200 rpm. Denne kontaktid mellem mikroplast og vand/slam blev valgt ud fra en overvejelse om, at der vil være en kontakt allerede i kloaksystemet og gennem renseanlægget. Herefter bliver prøverne overført til Imhoff kegler, forsøgsopsætningen ses i Figur 27. For at minimere tab af mikroplast blev glasflaskerne skyllet med DI vand (<50 mL for at minimere reduktion i TSS).

Efter 45 min blev siderne af Imhoff keglene skrabet med en glaspind for at re-suspendere slamflokke og mikroplast, som havde sat sig fast på siderne af keglen. Prøver for den primære klaringstank (indløbsvand) havde en sedimentationstid på 2 timer, mens prøver for sekundær klaring stod i 3 timer. Disse tider blev valgt ud fra litteraturen og samtaler med forsyningerne i forhold til typiske opholdstider på danske renseanlæg. Efter hhv. 2 eller 3 timer blev følgende separate faser af prøven udtaget til analyse for mikroplast:

- Skum: Den øverste 1cm af prøven
- Vandfase. Fjernet via en sifon (hævert)
- Slam: Den sedimenterede del (+ ca. 1 cm vandfase)

Hver enkelt fase (skum, vand, slam) blev kemisk oxideret ved brug af H_2O_2 ved $60^\circ C$ i 24 timer, hvilket ud fra præliminær forsøg havde vist sig at være en effektiv metode til prøvebehandling (Choo, 2017). Forskellige mængder af H_2O_2 blev anvendt. En detaljeret oversigt over anvendte mængder ses i Choo (2017). H_2O_2 blev tilsat gradvist under en inkubationsperiode på 24 timer. Denne gradvise tilsætning skyldes både hensyn til sikkerhed og for at undgå tab af prøve ved skumdannelse, da der er tale om en ganske voldsom oxidationsreaktion.

Efter denne oxidationsproces blev prøverne filtreret over på et $50\ \mu m$ filter af rustfrit stål (Al-SI316, Filtartek) og sidenhen gensuspenderet i DI vand, for endelig at blive filtreret over på et ternet filter papir (Durapore® membran filter, pore størrelse= $5\ \mu m$). Mellem hvert trin blev prøverne behandlet i ultralydsbad i 10 min for yderligere at nedbryde slamflokke, løsne partik-

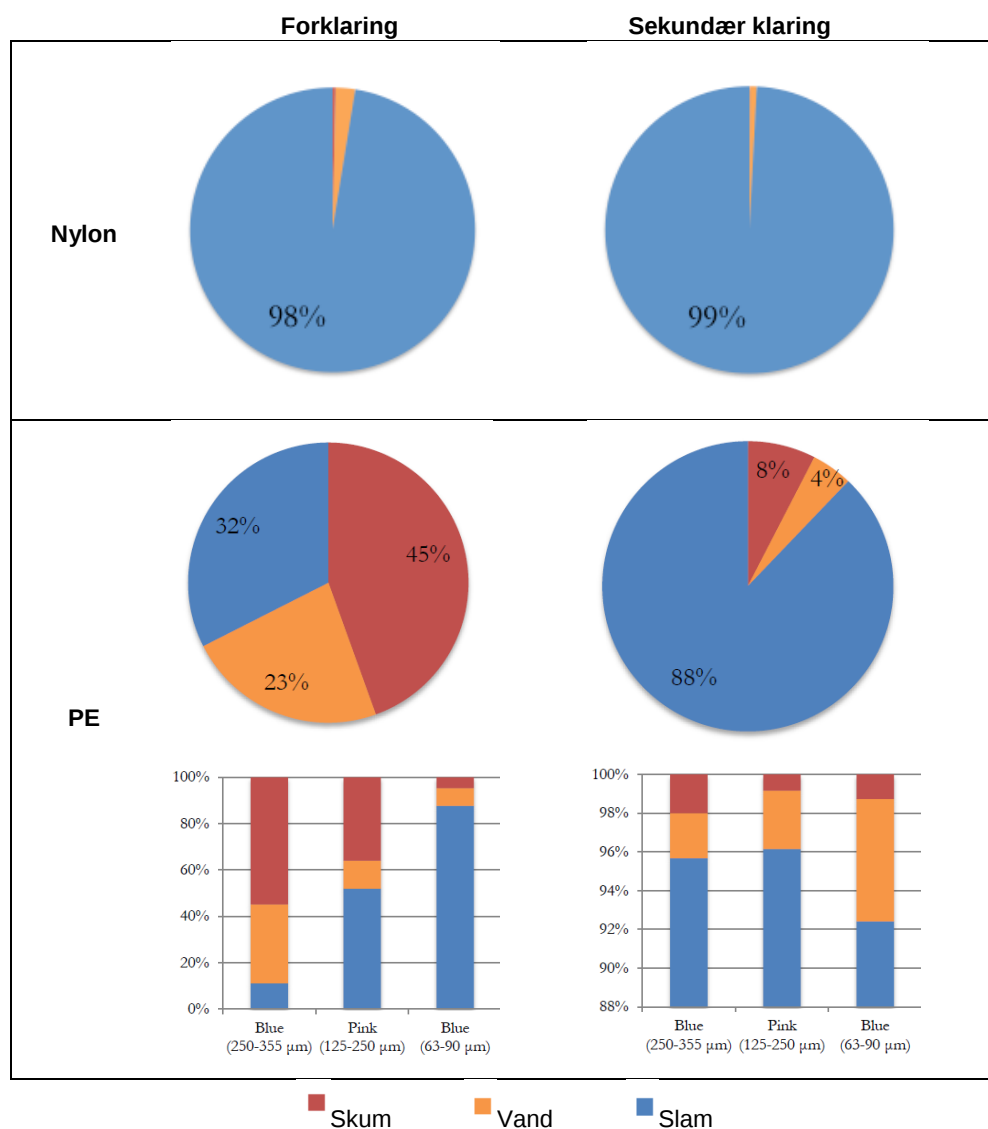
ler som måtte have sat sig på glasudstyret og for at lette identifikation af mikroplast ved at fjerne belægninger på partiklernes overflade. Alt udstyr blev visuelt undersøgt for at minimere tabet af mikroplast ved overførsel af prøver.

De ternede filtre blev efterfølgende undersøgt ved lysmikroskopi, og antallet af mikroplast-partikler i hver fraktion blev kvantificeret.

3.2.2.2 Resultater

Resultaterne viste en god genfindning af de tilsatte sporbare mikroplastpartikler, på nær de mindste nylon partikler (63-90 µm), som grundet deres orange farve og lille størrelse var svære at se i de behandlede prøver med lysmikroskopi. Genfindingen var >95% for nylon-partikler >125 µm og >70% for alle PE-partikler.

Forsøgene viste, at stort set al nylon mikroplast, i alle tre størrelsesfraktioner, sedimenterede med slammet under både primær og sekundær klaring. Dette ses af Figur 28 nedenfor. Dette var forventet grundet vægtykden af nylon (1,02-1,05 g/cm³) som er tungere end vand.



Figur 28. Resultater af lab-skala forsøg med simuleret forklaring og sekundær klaring.

For PE var resultaterne ganske anderledes. I forklaringen fandtes størstedelen (45%) i skumfasen, mens en tredjedel fandtes i slamfasen (32%) og det resterende var i vandfasen (23%). Dette var forventeligt ud fra vægtylde af PE ($0,917 - 0,965 \text{ g/cm}^3$) som er lettere end vand, og derved vil PE have en tendens til at flyde ovenpå.

Ser man derimod nærmere på forskellene i opførslen af de forskellige partikelstørrelser, så ses det, at det især var de større partikler, som flød ovenpå (i skummet), og at der var en negativ korrelation mellem partikelstørrelse og sedimentation i slam. Dette kan skyldes, at de mindre partikler lettere 'fangedes' af den nedadgående bevægelse af slamflokke. For de større partikler vil en sådan dannelse af biofilm have langt mindre betydning for den samlede densitet, og dette kan forklare at disse primært fandtes i skummet på overfladen samt i vandfasen.

I den sekundære klaring fandtes langt størstedelen af PE i slamfasen, hvilket kan forklares med en større mængde slamflokke, som ved processer beskrevet ovenfor, lader til effektivt at gavne udfældningen af mikroplast.

Overordnet set viser resultaterne af disse laboratorieforsøg, at størstedelen af det undersøgte sporbare mikroplast fjernes ved processer som sker under forklaring og sekundær klaring. Nylon fjernes, grundet højere massefylde og dermed sedimentation, i en højere grad end PE. Sedimentation af PE er i højere grad afhængig af partikelstørrelse og er sandsynligvis afhængig af mængden af suspenderet materiale i vandet. Denne teori underbygges af, at mindre PE-partikler i højere grad end større partikler, sedimenterer under forklaring, samt at sedimentationen er mere effektiv under sekundær klaring, hvor der er en højere mængde af biomasse.

3.2.3 Test af Hydrotech filtre

Formålet med disse forsøg var at undersøge tilbageholdelsen af sporbar mikroplast ved filtrering. For en generel beskrivelse af Hydrotech filtre henvises til afsnit 2.1.1.1.

Metodebeskrivelse

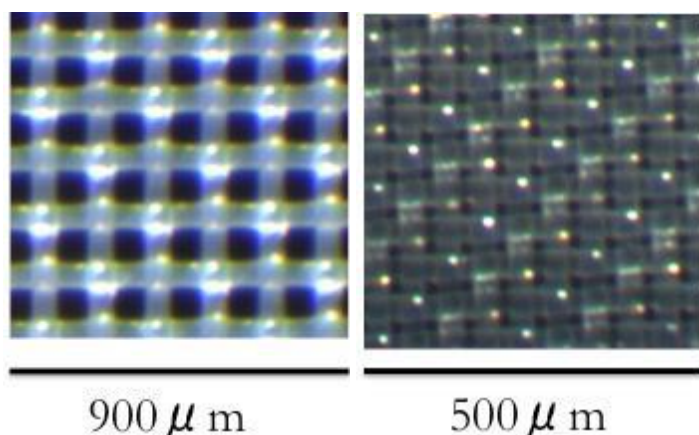
Der blev udført to typer lab-skala tests med hydrotech filtre: én test af 100 μm membran (til simulering af overløbshændelser og forfiltrering) og én test af 25 μm membran (anvendes til efterpolering: tertiær mikro-filtrering). Testudstyr (se Figur 29) blev lejet af Hydrotech og består af (Hydrotech, 2012):

- Et PVC testrør, diameter ca. 67,8 mm.
- En klemme med gummipakning for at sikre montering af filter til enden af røret.
- Filterskiver med polyester dug med forskellige porestørrelser. Kun 100 μm og 25 μm filter blev anvendt i disse lab-skala tests.



Figur 29. Hydrotech udstyr til test af membranfiltre.

Filterdugenes struktur kan ses i billedet nedenfor (Figur 30).



Figur 30. Nærbilleder af de to anvendte Hydrotech polyester filterduge. Til venstre ses 100 µm filterdugen og til højre ses 25 µm filterdugen. Under hvert billede er størrelsen af feltet angivet.

For at efterligne typiske overløbshændelser blev 850 ml opsamlet regnvand blandet med 150 mL indløbsvand fra Renseanlæg A. Dette svarer til 15% primær indløbsvand som foreslået af Chhetri m.fl. (2014). Regnvand blev opsamlet fra 26. april til 1. maj 2017 og filtreret gennem et Whatman™ glasfiber filter (934-AH™) for at fjerne partikulært materiale. Tilsætningen af sporbart mikroplast (1 g doseringstablet) foregik i dette forsøg som beskrevet ovenfor i afsnit 3.2.2.1. Der blev kun anvendt PE til forsøget.

Fluorescerende PS-partikler blev tilsat sideløbende for at teste genfindelse. Dette drejede sig om ca. 225 stk. Fluorophorex™ PS partikler med en diameter på 20 µm, produceret af Phosphorex (Cat. No. 2106Q, Lot No. 8220D).

Blandingen af PE- og PS-partikler, suspenderet i det simulerede overløbsvand, blev derefter hældt hurtigt igennem testrøret, med et 100 µm membranfilter monteret på enden. Antallet af sporbar PE mikroplast i filtratet samt tilbageholdt på filterdugen blev talt ved brug af lysmikroskopi. Fluorescerende PS-partikler blev talt ved brug af fluorescens mikroskopi (Zeiss Axio-skop, blå filter, 10x forstørrelse).

For at undersøge tilbageholdelsen af partikler ved tertiær mikro-filtrering blev en lignende metode anvendt. Til forskel fra testen beskrevet ovenfor blev der her kun anvendt 20 µm fluorescerende PS-partikler og vandet var udløbsvand fra Renseanlæg A.

3.2.3.1 Resultater

Generelt var resultaterne for simuleret overløb (CSO) som forventet. Partikler >125 µm tilbageholdtes af en 100 µm filterdug, mens størstedelen (93%) af partikler mellem 63-90 µm gik gennem filtret og fandtes i filtratet. Årsagen til de 7% tilbageholdelse af disse små partikler kan skyldes partiklernes orientering. Partiklerne blev fremstillet ved neddeling efterfulgt af størrelsesfraktionering ved sigtning. En fraktion af disse fremstillede partikler kan, grundet denne fraktioneringsmetode ved sigtning, have haft størrelser >100 µm i én dimension, så længe de har været <90 µm i de to øvrige dimensioner. Derved har de kunnet passere gennem en 90 µm sigte under fremstillingen, men er, grundet en ændring i orientering, efterfølgende blevet tilbageholdt af en 100 µm filterdug.

Med hensyn til test af 25 µm membranfilter til efterpolering, så viser resultaterne her, at på trods af en membran-porestørrelse på 25 µm, så var membranen i stand til at tilbageholde

30,1% (SD: 7.21, CoV: 11.27%) af PS-partiklerne med en diameter på 20 µm. Dette skyldes sandsynligvis tilstedeværelsen af alger i udløbsvandet som satte sig på filteret og derfor kunne tilbageholde de små partikler.

Da det behandlede spildevand har en vis opholdstid i den sekundære klaringstank inden det udledes til recipienten er der basis for lidt algevækst i vandet op ad tankkanterne. Dannelsen af alge-mikroplast agglomerater medfører således en tilbageholdelse af disse partikler (se Figur 31).



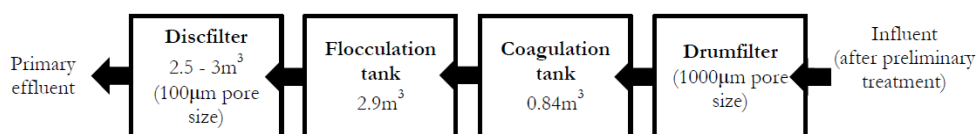
Figur 31. 20 µm membranfilter efter filtrering af udløbsvand fra **Renseanlæg A**. Der ses en forekomst af alger på filtret, som vurderes at påvirke tilbageholdelsen af 20 µm PS partikler.

3.2.3.2 Sammenfatning – lab skala forsøg

Generelt har resultater fra lab skala forsøg demonstreret anvendeligheden af sporbar mikroplast som et redskab til at opnå en bedre forståelse af skæbnen af disse partikler under forskellige renseprocesser. Det har været muligt at opnå en høj genfinding af partiklerne. Brugen af sporbar mikroplast kan anvendes til at optimere renseprocesser f.eks. i forhold til dugstørrelse. I fremtidige forsøg bør det overvejes at fremstille og anvende mikroplast med andre former som f.eks. fibre. Disse er dog vanskeligere at fremstille i standardiserede størrelser (længder), og udgør derved en metodemæssig udfordring.

3.2.4 Pilotforsøg med sporbar mikroplast på Renseanlæg D

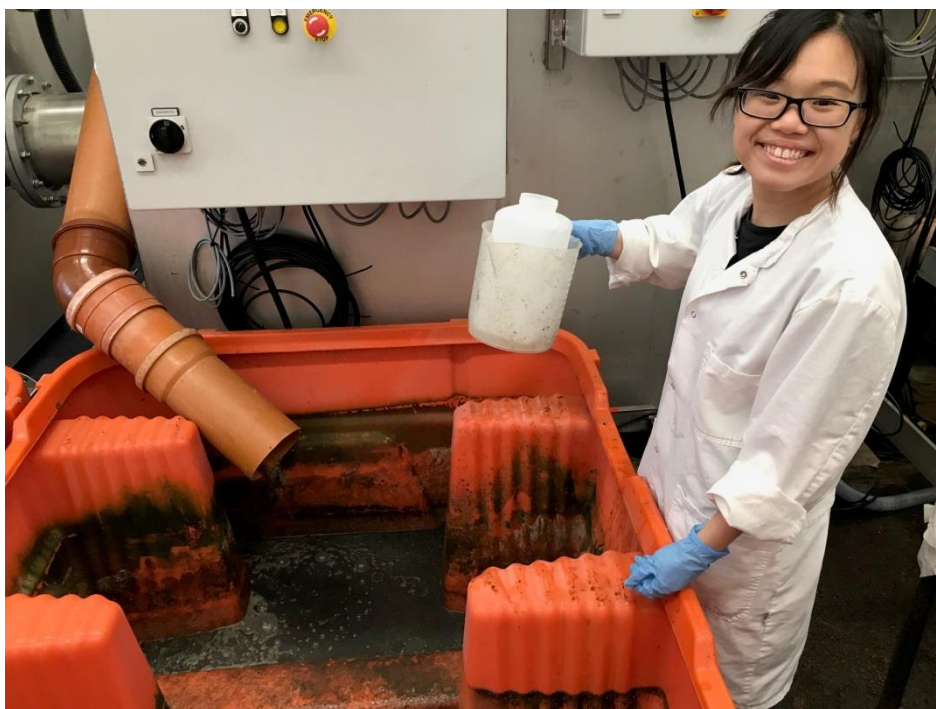
Hydrotech skivefilter pilotanlæg er af typen HSF2204/1 med ét skivefilter, og er opstillet på Renseanlæg D (Figur 32). Totalt installeret filterareal er på 5.6 m². Forskellige typer filterpaneler med forskellige porestørrelser kan anvendes. Til disse forsøg var et 100 µm skivefilter monteret. Pilotanlægget er desuden udstyret med et tromlefilter (1000 µm), samt doseringssystemer for koagulant og polymer. Vandet pumpes direkte ind til tromlefiltret og passerer derefter gennem både koagulerings- og flokkuleringstank. Vandet kan ikke pumpes direkte ind til skivefiltret i pilotanlægget, der var opstillet på Renseanlæg D. Koagulerings- og flokkuleringstankens volumen er 0,84 m³ og flokkuleringstankens volumen er 2,9 m³. I koagulerings- og flokkuleringstank tilsættes koagulant (12 mg Al³⁺/L) og i flokkuleringstanken tilsættes polymer (5 mg/L).



Figur 32. Hydrotech skivefilter pilotanlæg opstillet på Renseanlæg D, samt skematisk oversigt over anlæggets forskellige komponenter.

3.2.4.1 Metodebeskrivelse

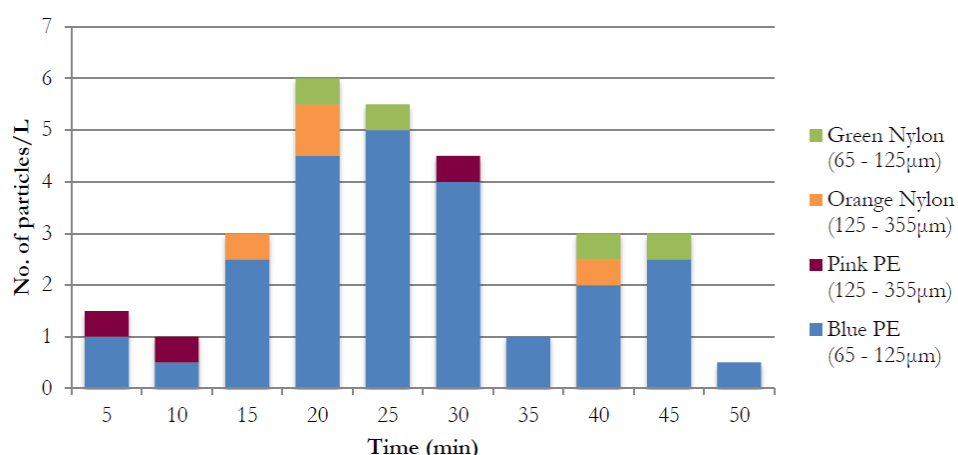
Der blev udført to pilotskala tests på dette anlæg: hhv. med og uden koagulation/flokkulant. I eksperimenterne blev slamprøver fra 'backwashing' af filtre i skivefilteret (se Figur 33) og udløbsprøver fra spildevandet efter filtrering i skivefilteret opsamlet. Udløbsprøver og slamprøver (2 L hver) blev opsamlet med 5 minutters intervaller i 50 minutter efter tilsætning af det sporbare mikroplast (tilsat til enten koaguleringsbassin (i første forsøg uden koagulanter + polymerer), eller ved udgangen fra tromlefiltret (i andet forsøg med koagulanter + polymerer)). I alt blev 10 prøver opsamlet for hver prøvetype (hhv. udløb og slam). Der blev også samlet 5 samleprøver (2 L hver) fra slambeholderen efter hver prøveudtagningsrunde. Slam i bassinet blev blandet ved hjælp af en kombination af en blandebor og manuel blanding. Alle prøver blev opsamlet i rene plastflasker på 2 liter og opbevaret ved 10° C på DTU indtil videre prøvebehandling.



Figur 33. Udtagning af slamprøver fra 'backwashing' af filtre.

3.2.4.2 Resultater

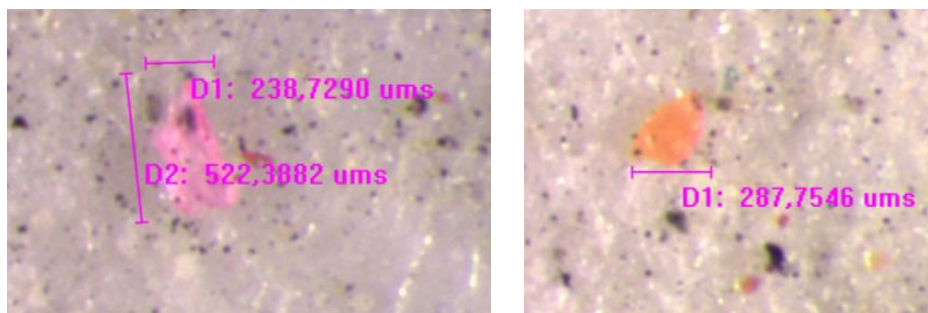
Resultater af den første prøveudtagningsrunde (uden tilsætning af koagulanter og polymerer) er vist i Figur 34. Som forventet var de fleste partikler, der blev fundet i udløbsvandet, de små PE-partikler (65-125 μm). På grund af deres positive opdrift i spildevand er PE-partikler mere tilbøjelige til at fortsætte gennem denne primære behandlingsinstallation end i forhold til nylonpartikler. Desuden er disse små partikler også mere i stand til at undslippe porerne i skivefilteret end i sammenligning med større partikler.



Figur 34. Antal mikroplastpartikler i udløbsvand udtaget hver 5. min efter tilsætning af sporbar mikroplast til pilot-anlægget. Der blev i alt tilsat ca. 108.000 partikler til forsøget.

Som det ses i Figur 34, så blev der observeret en stigning i antallet af mikroplastpartikler i udløbsvandet med tid. Denne mængde toppede 20 min efter tilsætningen af partiklerne til anlægget, efterhånden som mikroplast blev transporteret til skivefiltret med strømmen af spildevand. Efterfølgende, i takt med at mikroplast blev skillet ud af systemet, enten i udløbsvand eller via slam, faldt koncentrationen af mikroplast i udløbsvandet.

Partikler større end 100 µm blev også fundet i udløbsvandet (se Figur 35) til trods for at passere gennem skivefiltret med en porestørrelse på 100 µm.



Figur 35. Pink PE (til venstre) og orange nylon (til højre) i størrelsen 125–355 µm fundet i udløbsvand fra pilotskala skivefilter.

Som også observeret i andre undersøgelser har partikler større end den fastsatte filterporestørrelse evnen til at undslippe filtrering. F.eks. fandt Ziajahromi m.fl. (2017) mikroplast i størrelsesområdet 100-190 µm i udløb fra omvendt osmose, og tilskriver dette den mulige forekomst af større porer i membranen og andre membranfejl.

Ved at anvende disse resultater samt en flowrate på 25 m³/h kan der laves et groft estimat af, at ca. 60.000 partikler (af de tilsatte 108.000 partikler) i alt vil forlade anlægget via udløbsvandet. Dette svarer til ca. 55,5% af de tilførte partikler. Hvis det antages, at der ikke sker en opbygning af mikroplast i anlægget vil dette betyde, at de øvrige partikler (44,5%) vil ende i slamfasen. 81% af de partikler, som fandtes i udløbsvandet, var små (63-125 µm) PE-partikler, og yderligere 7% var små partikler (63-125 µm) af nylon. Grundet deres størrelse var det forventeligt at en del ville undslippe opsamling på filtret. I udløbsvandet bestod 12% af partiklerne af større partikler (125-355 µm), som dermed er større end den anvendte filterdug (100 µm), som beskrevet ovenfor.

På grund af analytiske vanskeligheder ved oxidation af slamfraktionen, i en sådan grad at sporbar mikroplast kunne identificeres, var det imidlertid ikke muligt at verificere denne massebalance.

I anden prøvetagningsrunde, hvor polymerer og koaguleringsmidler blev tilsat til behandlingen, blev der kun fundet i alt 7 partikler (i 20 L udløbsvand), hvoraf de var alle PE-partikler i størrelsesområdet 63-125 µm. Sammenlignet med prøver fra runde 1 (ingen polymerer og koaguleringsmidler) repræsenterer dette en yderligere forbedring i tilbageholdelse af mikroplast, hvorved der nu ses en samlet fjernelse på ca. 88% (mod de 44,5% uden koagulering). Dette viser, at virkningen af polymerer og koagulanter på tilbageholdelse af mikroplast er signifikant, og påpeger vigtigheden af koagulations- og flokkulerings behandlingstrin i renseteknologier med fokus på fjernelse af mikroplastpartikler.

3.3 Regnvandsbassiners tilbageholdelse af mikroplast

Et af formålene med projektet var at undersøge regnvandsbassiner for mikroplast. Forståelsen af mikroplastudledningen i Danmark såvel som internationalt er meget sparsom og undersøgelser af regnvandsafstrømninger er ikke eksisterende. Denne undersøgelse er dermed den første i verden, der viser målte data for udledninger fra regnvandssystemer.

I projektet har vi kortlagt mikroplastforekomsten og tilbageholdelsen i regnvandsbassiner. Vi har kortlagt forekomsten i bassiner med forskellig opland, herunder vejvand og separatkloakerede byområder. Resultaterne fra denne undersøgelse giver indsigt i, hvor meget mikroplast, der ender direkte i vandmiljøet uden om renseanlæggene og mulige indsatser for øget tilbageholdelse af mikroplast i regnvandsbassiner.

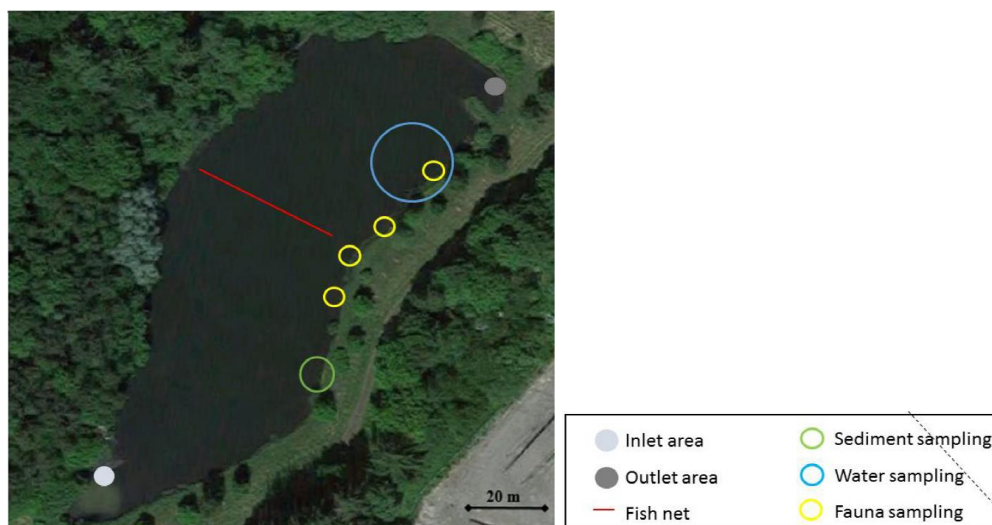
3.3.1 Undersøgte regnvandsbassiner

Der er i projektet blevet undersøgt 7 regnvandsbassiner med forskellig oplandstype (Tabel 10). Bassinerne er anonymiserede, idet de alene er eksempler på en given bassintype og undersøgelsen ikke har intention om at vurdere hvorvidt ét konkret bassin er mere effektivt end et andet. Bassin 19 er blevet undersøgt ad 2 gange. Den første gang for mikroplast i vandfase, sedimentfase, fisk samt visse invertebrater; den anden gang for vandfase alene. Alle andre bassiner er alene undersøgt for mikroplast i vandfasen.

Tabel 10. Oversigt over undersøgte regnvandsbassiner.

ID	Overfladeareal	Opland
6	6.400 m ²	Beboelse (højhuse) og shopping center
10	10.800 m ²	Blandet industri og bolig (villa)
11	11.000 m ²	Bolig (villa) med lidt industri
14	7.000 m ²	Primært industri
15	4.000 m ²	Bolig (villaer) og dele af en større vej
19	6.500 m ²	Industriområde samt lidt beboelse
23	5.200 m ²	Motorvejsbassin

Den første undersøgelse blev gennemført i efteråret 2016 og var en bestemmelse af mikroplast i bassin 19. Bassinet blev prøvetaget for vand, sediment, fisk og invertebrater (Figur 36). Bassinet er et af de ældste i Danmark, mere end 30 år gammelt.



Figur 36. Bassin 19 for den første analyse af mikroplast i regnvandsbassiner.

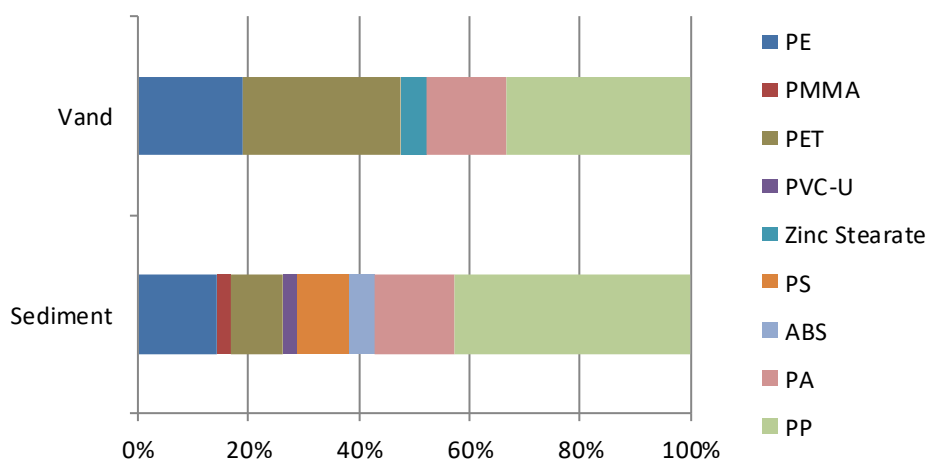
I perioden 20. september til 1. december 2016 blev der udtaget 5 vandprøver á 10 L. Prøverne blev hjemtaget og filtreret på laboratoriet, og derpå behandlet som overordnet beskrevet i Bilag 1. Sediment blev udtaget én gang med Ø50 mm glasrør, fisk (hundestejler) én gang med net og invertebrater (igler) blev samlet 3 gange.

Prøveforberedelsen blev valideret ved at spike med kendt antal af Ø 100 µm røde polystyren kugler. Efter at prøverne var koncentreret og klar til FT-IR, blev genfinding af polystyrenkuglerne bestemt ved manuel tælling under lysmikroskop. Genfinding i vandprøver var 97%, 64% i sedimentprøver og 75% i prøver af fisk.

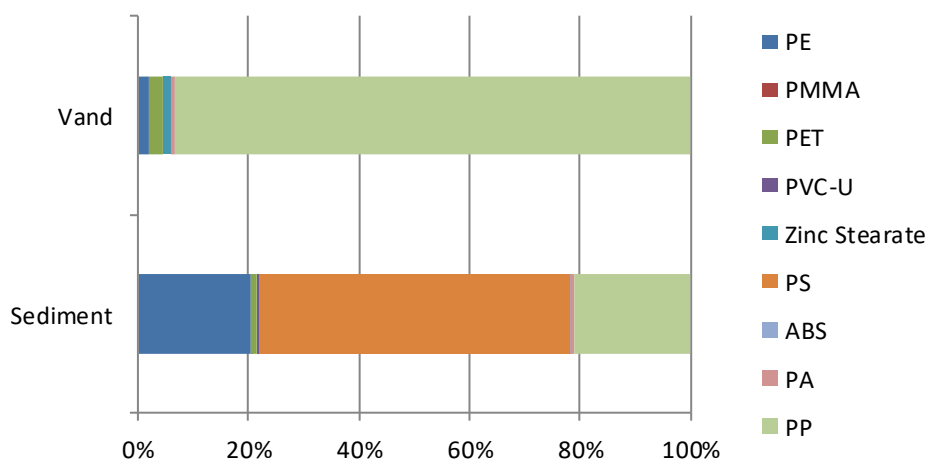
3.3.1.1 Resultater

Samlet blev der i vandfasen fundet 206 partikler/L, svarende til 35 µg/L. I sedimentet blev der fundet 406.000 partikler/kg, svarende til 522 mg/kg tørt sediment. I fiskene blev der kun fundet en enkelt plast partikel og koncentrationer blev derfor ikke bestemt. I iglerne blev der ikke fundet noget plast. Materialesammensætningen af plasten i prøverne ses i Figur 37. Yderligere information om dette studie kan findes i Olesen m.fl. (2017).

Numerisk partikelfordeling



Massefordeling



Figur 37. Plastsammensætning i sediment og vand.



Figur 38. Udstyr til udtagning af vandprøver fra regnvandsbassiner.

Et groft overslag over mikroplasttilbageholdelsen i bassinet kan gøres ved at estimere mikroplast massebalancen. Antages at ovennævnte mikroplastkoncentration er repræsentativ for dette bassin, og at der dannes cirka en centimeter sediment per år, fås at den samlede tilbageholdelse af mikroplast er i størrelsesorden 75%. Selvom dette estimat er meget usikkert, giver det dog et fingerpeg i retning af, at våde regnvandsbassiner er i stand til at tilbageholde mikroplast på linje med en række andre forureninger associeret med partikulært stof.

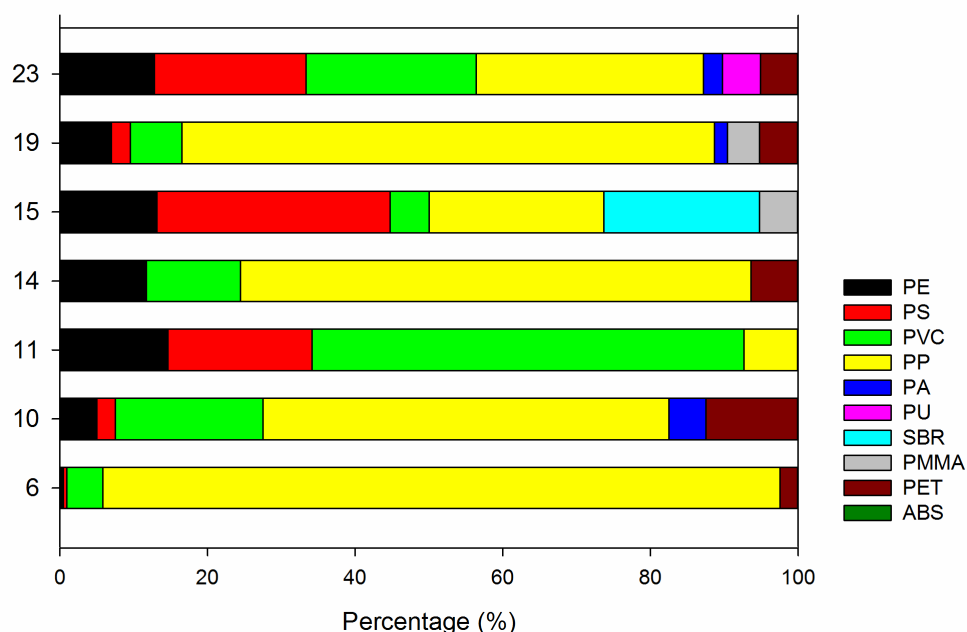
Den næste prøvetagning blev udført i sommeren 2017 og bestod af måling i vandfasen af de 7 regnvandsbassiner listet i Tabel 10. Vandprøverne blev udtaget fra bassinerne ved hjælp af et specialkonstrueret filtersystem, hvor cirka 1 m³ bassinvand blev filtreret over 10 µm stålfiltre på Ø100 mm diameter. Der blev taget prøver over tre gange med cirka 3 ugers mellemrum. Figur 38 viser udstyret i brug ved et regnvandsbassin. Selve filteret ses på trækvognen, pumpen til højre for trækvognen, og sugeslangen er placeret ved bøjnen ude i bassinet. Efter prøveudtagning blev filtrene behandlet og analyseret som beskrevet i Bilag 1.

De målte koncentrationer af mikroplast i de 7 regnvandsbassiner ses i Tabel 11. Der ses en væsentlig variation mellem de 7 bassiner, med motorvejsbassinerne som et af bassinerne med relativt lidt mikroplast. Det ses endvidere, at målingerne på bassin 19 udført i efteråret 2016 og sommeren 2017 udviser ret stor forskel (faktor 100). Det formodes at dette skyldes varierende belastninger på bassinet. Variationer i denne størrelsesorden kendes også fra en lang række andre organiske miljøfremmede stoffer. Alt i alt er det derfor ikke umiddelbart klart, om variationerne i Tabel 11 skyldes, at der vitterlig er forskel på udledningen fra bassinerne, eller blot er et udtryk for, at mikroplast varierer på linje med, hvad der kendes fra andre organiske miljøfremmede stoffer.

Plastmaterialerne fundet i de 7 bassiner varierede ligeledes meget bassinerne imellem (Figur 39). I adskillige bassiner udgjorde PP hovedparten af plasten, men billedet var ikke entydigt. For eksempel var bassin 11 domineret af PVC, og i bassin 15 var PS den største fraktion. PS blev modsat ikke detekteret i bassin 14, og kun i meget lille mængde i bassin 6.

Tabel 11. Indhold af mikroplast målt i bassinvand.

Bassin no.	6	10	11	14	15	19	23
Opland	Bolig	Industri +Bolig	Bolig	Industri	Bolig +Vej	Industri	Motor-vej
Partikler/L	10,75	1,04	0,72	2,45	0,78	2,02	0,07
µg/L	0,35	0,07	0,14	0,40	1,20	0,06	0,19



Figur 39. Plastsammensætning (masse) i vandfasen i de 7 bassiner (Tabel 10).

3.3.2 Mulige indsatser for tilbageholdelse af mikroplast i regnvandsbassiner

Nærværende undersøgelse giver et første indblik i, hvor meget mikroplast der forekommer i regnvand udledt fra regnvandsbassiner. Det giver et indblik i, at der er stor variation i såvel koncentrationsniveauer som sammensætningen af plastmaterialet. Undersøgelsen tyder endvidere på, at våde regnvandsbassiner er i stand til at tilbageholde en ikke uvæsentlig del af det mikroplast, der afstrømmer med regnvandet. Der er dog fortsat store usikkerheder i denne forbindelse. Det skal her fremhæves, at undersøgelsen med sikkerhed underestimerer gummi fra bildæk, idet den anvendte analyseteknik ikke er velegnet til bestemmelse af gummi indeholdende carbon black. Lassen m.fl. (2015) vurderer at godt halvdelen af mikroplast emissionen i Danmark kommer fra bildæk gummi.

I fald der vurderes et behov for yderligere tiltag for at nedbringe udledningen af mikroplast fra separate regnvandsudledninger, vil forskellige almindeligt anvendte teknologier kunne bringes i spil. Da mikroplast i sin natur er en gruppe af partikulære materialer, vil teknologier der fjerner partikler også være effektive overfor mikroplast.

De undersøgte bassiner implementerer bundfældning som fjernelsesproces, og nærværende undersøgelse peger i retning af, at våde regnvandsbassiner kan fjerne en del af mikroplast emissionen. Præcist hvor effektiv denne rensemetodik er, kræver en del mere undersøgelse.

Filtrering er en gruppe af teknologier, der er velegnet til at fjerne mikroplast. Det kan her være teknologier som filtrering i en porøs matrix (eks. jord), eller en mekanisk filtrering på en filterdug (eks. skivefiltre). Det skal dog holdes for øje, at filtermaterialet, hvad enten det er en dug eller en jord eller noget helt andet, skal have en porestørrelse noget mindre end den partikelstørrelse, der ønskes fjernet.

4. Perspektivering

Sundhedsskadelige- og miljøskadelige effekter af mikroplastudledning til miljøet er endnu ubelyst og forståelsen heraf er derfor mangelfuld og bør undersøges nærmere for at få sat mikroplastproblematikken i kontekst. Det er dermed endnu ikke muligt at lave konkrete anbefalinger omkring rense- og tolerance-grader af mikroplastudledning fra renseanlæg og regnvandsafstrømning. Nærværende studie belyser rensemetoder, der er til rådighed og hvad der bør undersøges nærmere, hvis mikroplastudledning ønskes reduceret fra renseanlæg og regnvandsafstrømning.

Spildevand

Resultaterne fra nærværende studie af renseteknologiers tilbageholdelse af mikroplast i rensed spildevand har vist, at både skivefiltre og membranfiltre tilbageholder en betydelig andel af mikroplasten i det allerede rensede spildevand. Et typisk dansk renseanlæg med efterklaring eller filtrering har imidlertid allerede en høj tilbageholdelse af mikroplast, hvilket betyder, at kun en lille andel af mikroplasten i indløbsspildevandet følger ud med det rensede spildevand (<1% af massen i indløbet; Vollertsen og Hansen, 2017). Andelen af mikroplast, som kan yderligere tilbageholdes i det rensede spildevand synes dermed ubetydelig ifht. andre kilder til mikroplastudledning til vandmiljøet, herunder overløbsvand og regnvandsafstrømning. Sempel sedimentering af sedimenterbare stoffer i forklaringsstrinnet på renseanlæg viste sig meget effektiv til tilbageholdelse af mikroplast. Det anbefales derfor i fremtidige studier at undersøge optimeringsmulighederne af dette rensetrin ifht. opholdstiders og kemikaliedoserings effekt på mikroplasttilbageholdelsen.

En betydelig kilde til mikroplastudledning fra renseanlæg kan formentlig være oversløbshændelser ved megen regn. Nærværende studie indikerer, at forfiltrering kombineret med dosering af flokkulanter og koagulanter vil kunne tilbageholde mikroplast inden udledning af overløbsvandet til vandmiljøet. Det anbefales derfor, at fremtidige studier kvantificerer vigtigheden af mikroplast i overløbsvand ifht. udledning af mikroplast til vandmiljøet.

Bestemmelse af tilbageholdelsesgrader af rensetrin og renseteknologier er kompliceret af den, i nærværende studie, fundne sammenhæng mellem suspenderet organisk materiale (SS) og mikroplast. Organisk materiale har en længere opholdstid i renseanlæggene end renseanlæggenes hydrauliske opholdstid. Dette komplicerer beregningen af de rigtige tilbageholdelsesgrader og det anbefales derfor fremadrettet, at have fokus på sammenhængen med SS-koncentrationen i rensetrinnene for evt. bestemmelse af reduktionen af mikroplast i renseanlæg, samt at foretage analyser over længere tidsperioder, så variationer udlignes. I denne sammenhæng vil sporbar mikroplast være et meget anvendeligt redskab til at få en dybere forståelse for mikroplasts vej gennem renseanlæg og sammenhængen med SS-koncentrationen i rensetrinnene.

Regnvandsafstrømning

Forståelsen af mikroplast i regnvandsafstrømning og signifikansen heraf ifht. udledning af mikroplast til miljøet er meget sparsom. Resultaterne i nærværende studie er første indikationer af, at der er mikroplast i regnvandsafstrømninger og at regnvandsbassiner tilbageholder en vis andel af dette mikroplast. Flere studier af regnvandsafstrømning og regnvandsbassiner er nødvendige for at kunne skabe overblik over konsekvensen af bl.a. separatkloakering og udledning af mikroplast til vandmiljøet og om nødvendigheden af renseløsninger i separatkloakerede systemer.

Analysemetoder

Måling af mikroplast i miljøprøver er stadig kompliceret og er en analyse, der kræver meget tid og kostbart udstyr. Desuden er der mange udfordringer i at lave nøjagtige målinger af mikroplast, hvor kontaminering under prøvetagning og af prøvetagningsstedet kan være signifikant ifht. de opnåede resultater. Dette understreger, at der fremadrettet fortsat skal investeres i ressourcer til at udvikle en god, robust og anvendelig analysemetode, som giver pålidelige resultater. Især problematikken omkring måling af dækafslid er vigtig at adressere, da der endnu ikke eksisterer målinger af dækafslids vigtighed ifht. udledning af mikroplast til miljøet og dets vej gennem vandkredsløbet.

5. Forkortelser

ABS	Akrylonitril butadien styren
CoV	Variationskoefficienten
CSO	Overløb af spildevand til recipient uden rensning (combined sewer overflow)
EVA	Etylen vinyl acetat
PA	Polyamid (Nylon)
PE	Polyetylen
PET	Polyetylen terephthalat
PMMA	Polymetylmethakrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PU	Polyureten
PVC	Polyvinylklorid
PVC-U	Polyvinyl klorid unplasticised
SBR	Styren butadien gummi
SD	Standardafvigelse (standard deviation)

6. Referencer

- Chhetri, R. K., Thornberg, D., Berner, J., Gramstad, R., Öjstedt, U., Sharma, A. K. & Andersen, H. R. (2014) Chemical disinfection of combined sewer overflow waters using performic acid or peracetic acids. *Science of the Total Environment*, 490, 1065-1072.
- Choo, C., (2017). Microplastics in wastewater, Mikroplast i spildevand. Kandidatspeciale, DTU Miljø. URL: <https://findit.dtu.dk/en/catalog/2372438101>
- Cooper, C. D. (2015). Introduction to environmental engineering. Waveland Press, Long Grove, Illinois, USA.
- Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J., Nielsen A. H. (2010). Urban and Highway Stormwater Pollution – Concepts and Engineering. CRC Press/Taylor & Francis Group, pp 347, ISBN: 978-1-4398-2685-0
- Hydrotech. (2012). Guidelines for carrying out pre-tests with the bench-scale test-tube filtration unit. Veolia Water Technologies, Hydrotech Technologies, Vellinge, Sweden.
- Lassen C., Hansen S.F., Magnusson K., Norén F., Hartmann N.I.B., Jensen P.R., Nielsen T.G., Brinch A. (2015). Microplastics - Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark. The Danish Environmental Protection Agency, Environmental project No. 1793
- Metcalf og Eddy, Inc. (2004) Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th Edition. McGraw-Hill, Boston, USA.
- Michielssen, M.R., Michielssen, E.R., Ni, J., Duhaime, M.B. (2016) Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environmental Science and Technology*, 2, 1064-1073.
- Murphy F., Ewins C., Carbonnier F., Quinn B. (2016). Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science and Technology*, 50(11): 5800–5808.
- Norén, K., Magnusson, K., Westling, K., Olshammar, M. (2016) Report concerning techniques to reduce litter in wastewater and stormwater. SMED Report No 193 IVL Svenska Miljöinstitutet for Swedish Agency for Marine and Water Management.
- Olesen K.B., van Alst N., Simon M., Vianello A., Liu F., Vollertsen J. (2017). Analysis of Microplastics using FTIR Imaging. Application Note, Environmental, Agilent Technologies, pp. 6
- Talvitie J., Mikola A., Koistinen K., Setälä O. (2017). Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*, 123: 401-407
- Vollertsen, J. og A. Hansen (2017) Microplastic in Danish wastewater – Sources, occurrences and fate. The Danish Environmental Protection Agency, Environmental Project No. 1906.
- Ziajahromi, S., Neale, P. A., Rintoul, L., & Leusch, F. D. L. (2017). Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Research*, 112, 92-99.

Bilag 1. Materialer og metoder

Bilag 1.1 Generel fremgangsmåde for mikroplastanalyse

I undersøgelsen har der været analyse af mikroplast $>10\text{ }\mu\text{m}$. Partikler under $300\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$ er undersøgt med $\mu\text{FT-IR}$ spektroskopi med billedanalyse på en Agilent Cary 620 FT-IR-mikroskop med 128×128 pixel FPA koblet til et Agilent Cary 670 IR spektroskop. Partikler over dette interval er undersøgt med ATR på samme Agilent Cary 670 IR spektroskop (Figur 40). AAU har i dag 2 styk af disse maskiner Figur 44. Den tilhørende ATR-FT-IR ses på Figur 43. Der findes ingen standardiseret metode til analyse af mikroplast, og en stor del af arbejdet har derfor været fokuseret på at udvikle og validere analysemetoder. Da projektet har strakt sig over 2 år, og der har været en rivende udvikling i analysemetoderne, er prøverne ikke forberedt, analyseret og fortolket på præcis samme vis. De er dog alle analyseret med ovenstående instrumenter.

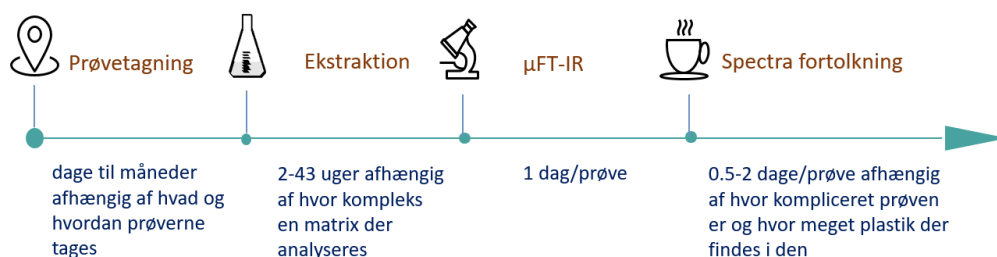


Figur 40. Oversigt over størrelsesområder og hvilken analysetype der har været anvendt.

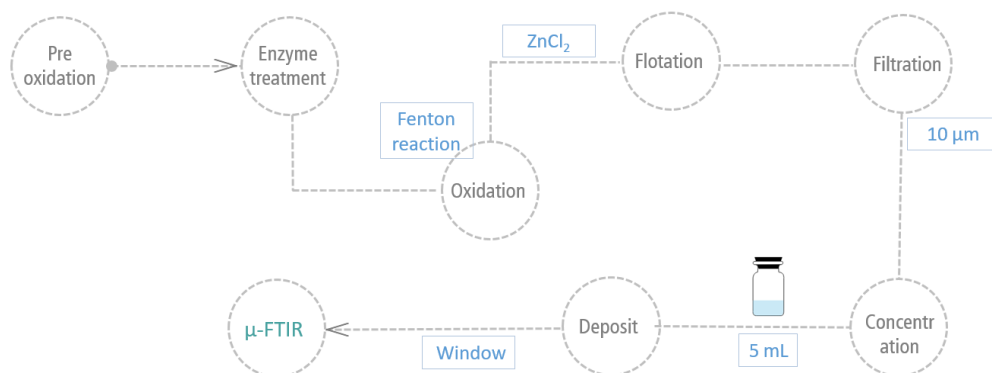
Arbejdsgangen i en mikroplastanalyse for partikler $<300\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$ er illustreret i Figur 41. For partikler større end dette er $\mu\text{FT-IR}$ erstattet med ATR-FT-IR. Her tages hver enkelt partikel individuelt og analyseres, på en bænk, og analysetiden afhænger derfor fuldstændig af antallet af analyserede partikler. Sådant analyse kan vare adskillige dage.

Figur 42 viser fremgangsmåden i lidt større detalje for analyse af en regnvandsprøve.

Analyse med FT-IR kan som udgangspunkt benyttes til at bestemme alle plast typer. Den væsentligste undtagelse er at $\mu\text{FT-IR}$ i transmissions og refleksion (transfleksion) ikke eller kun i beskedent omfang er i stand til at se gummi fra bildæk, idet dette indeholder carbon-black, der absorberer IR lyset. Det er kun i ATR-modus, at FT-IR kan måle gummi fra bildæk. De undersøgte prøver kan derfor meget vel have indeholdt mikroplast fra bildæk, der ikke er blevet detekteret. Et andet problem med gummi fra bildæk er, at det formentlig i overvejende grad findes som partikler finere end $10\text{ }\mu\text{m}$ og derfor ligger under den størrelsesgrænse som nærværende projekt har adresseret.



Figur 41. Generel fremgangsmåde i en mikroplast analyse for partikler $<300\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$.



Figur 42. Fremgangsmåde ved analyse af vandprøver fra regnvandsbassiner

Det meste arbejde i en mikroplastanalyse går i at forberede prøven til analyse på μ FT-IR og ATR-FT-IR. Den konkrete prøveforberedelse afhænger af hvilken matrix der ses på og er dermed forskellig for råspildevand, rensed spildevand, slam, jord, sediment, dyr, osv. I Tabel 12 er fremgangsmåden illustreret for en sedimentprøve. Andre prøvetyper har lighed hermed, men for eksempel en spildevandsprøve undergår ikke trin 5 da denne ikke indeholder store mængder sediment. Til gengæld indeholder den alternerende trin af enzymbehandling og oxidation med brintoverilte.

Tabel 12. Oversigt over fremgangsmåde ved analyse af en sediment prøve

1) Prøve tørres ved lav varme (50°C) 	2) Vådsigtning med SDS vand for at opdele i fraktioner > 500 µm og < 500 µm 
3) Prøven sedimenteres cirka 1 uge for at fjerne overskydende vand 	4) Prøven dekanteres og vandet filtreres på 10 µm filter. Filtratet føres tilbage til prøven 

5) Sedimentet (0,5-1 kg) floter 2 gange i en ZnCl opløsning med densitet cirka 1,7 g/cm³



6) Flotatet udtages og floter igen i ZnCl i en fin-flotation enhed



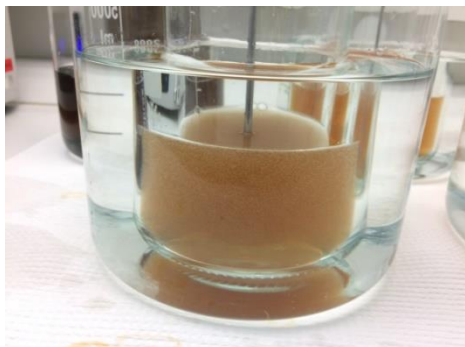
7) Sedimentet tørres i frysetørrer



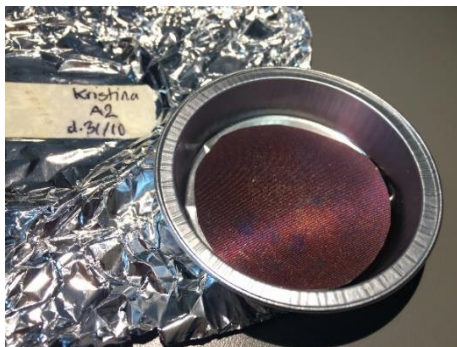
8) Sedimentet inkuberes med SDS og enzymer



9) Sedimentet oxideres med brintoverilte katalyseret med ferro jern (Fenton oxidation)



10) Prøverne filtreres på et 10 µm stålfilter



11) Prøverne overføres til 50% etanol



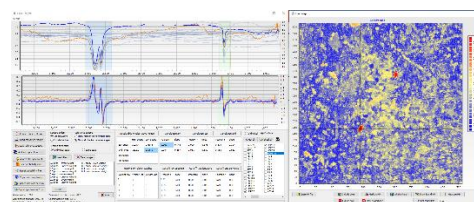
12) Koncentratet inddampes på et reflektionslide eller et transmissions vindue



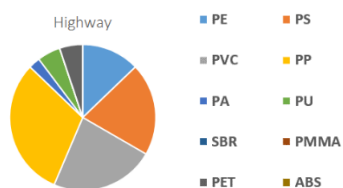
13) Vinduet eller sliden scannes med μ FT-IR med 128x128 FPA



14) Der fås per scan godt 3 millioner spektre, der derpå analyseres med MPhunter



15) Data behandles og præsenteres i form af antal partikler, partikel størrelse, materiale-sammensætning og et estimat på partikel-masse



Figur 43. ATR-FT-IR til analyse af større mikroplast partikler (>300-500 μ m).

Figur 44. AAUs to Agilent Cary 620 FT-IR-mikroskoper hvert med 128x128 pixel FPA koblet til Agilent Cary 670 IR spektroskoper.

[Bagside Overskrift]

[Bagside Tekst]



Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk