



Udvikling af teknologi til fjernelse af mikroplast fra regnvandsbetingede udledninger

MUDP rapport

December 2020

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Michelle Lison Rebsdorf, Teknologisk Institut
Morten Bormann Nielsen, Teknologisk Institut
Jeanette Schjøth-Eskesen, Teknologisk Institut
Peter Rosborg, Teknologisk Institut
Niels Vestergaard, Grimstrup Maskinforretning
Anja Friis-Christensen, Novafos
Kathrine Eduard, Syddjurs Spildevand

ISBN: 978-87-7038-252-6

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

1.	Forord	5
2.	Summary and conclusion	6
3.	Sammenfatning og konklusion	8
4.	Introduktion	10
4.1	Baggrund for projektet	10
4.2	Formål	10
4.3	Udvikling af analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi	10
4.3.1	Krav til den udviklede analysemetode	11
4.4	Udvikling af filterteknologi målrettet rensning for mikro-plast og mikrogummi i regnvandsbetingede udledninger	12
4.4.1	Krav til den udviklede filterteknologi	12
5.	Prøveoprensning	13
5.1	Oprensningsproceduren trin for trin	13
5.1.1	Kemisk oxidation	14
5.1.2	Enzymatisk behandling	14
5.1.3	Densitetsseparation	14
5.2	Udvikling af oprensningsmetoden	14
5.2.1	Test af reaktionslængden til fjernelse af organisk stof	14
5.2.2	Test af alternative oxidationsmidler	15
6.	Analyse af mikroplast og mikrogummi med Raman-spektroskopi	17
6.1	Ramanspektroskopi til materialebestemmelse	17
6.1.1	Ramanspektroskopi til karakterisering af dækgummi	18
6.2	Den udviklede målemetode trin for trin	20
6.2.1	Valg af måleområde og fotografering under mikroskop (Trin 1-2)	23
6.2.2	Billedbehandling for at fastlægge centrum af partiklerne (Trin 3)	25
6.2.3	Ramanmåling af alle partikler (Trin 4-5)	27
6.2.4	Bestemmelse af plasttype ud fra målte Ramandata (Trin 6a)	29
6.2.5	Identifikation af dækgummi ud fra målte Ramandata (Trin 6b)	30
6.2.6	Bestemmelse af partikelstørrelse (Trin 7)	33
6.2.7	Estimat af masser og total mikroplastkoncentration (Trin 8-10)	34
7.	Udvikling og demonstration af renseteknologi til fjernelse af mikroplast og mikrogummi i regnvandsbetingede udledninger	36
7.1	Rensebehov og erfaringer med teknologien	36
7.2	Videreudvikling af renseteknologi målrettet rensning for mikroplast og -gummi	37
7.2.1	Udvælgelse og test af filtervæv	37
7.2.2	Optimering af renholdelsessystem	37
7.2.3	Konstruktion af pilotanlægget	38
7.2.4	Performancetest af pilotanlægget	38
7.3	Demonstration af den udviklede løsning	39
7.3.1	Pilotforsøg i Pindstrup	40

7.3.1.1	Resultater for fjernelse af mikroplast og -gummi	42
7.3.2	Pilotforsøg i Bagsværd	43
7.3.2.1	Resultater for fjernelse af mikroplast og -gummi	46
7.3.2.2	Tilbageholdelse af partikler generelt	47
8.	Den udviklede filterteknologis potentielle anvendelse i praksis	49
8.1	Etablerings- og driftsomkostninger	49
8.2	Installering og drift af den udviklede teknologi	49
8.3	De miljømæssige gevinster	50
8.4	Markedspotential	50
9.	Referencer	52

1. Forord

Dette er slutrapporten for projektet *"Udvikling af teknologi til fjernelse af mikroplast fra regnvandsbetingede udledninger"* under Miljøstyrelsens tilskudsordning MUDP 2016. Projektet er gennemført i perioden november 2016 til oktober 2019 i et samarbejde mellem Grimstrup Maskinforretning ApS, Nordvand A/S, Syddjurs Spildevand A/S og Teknologisk Institut.

Hovedformålet med projektet var dels at udvikle en filterteknologi til fjernelse af mikroplast i afstrømmet regnvand, herunder især gummipartikler, og dels at videreudvikle eksisterende analysemetoder til måling af mikroplast til også at inkludere mikrogummi.

I projektet blev enkeltpartikler karakteriseret med henblik på at bestemme partikelstørrelser og beregne koncentrationer af både mikroplast og -gummi i regnvandsbetingede udledninger, og der blev udviklet en filterteknologi til fjernelse af mikroplast og -gummi. Teknologien blev først udviklet på laboratorieniveau, hvorefter teknologiens anvendelighed i praksis blev demonstreret ved pilotforsøg. Baseret på de opnåede resultater blev der afslutningsvis foretaget en vurdering af det miljømæssige, økonomiske og tekniske potentiale ved implementering af filterenheden på regnvandsbetingede udledninger. Denne rapport giver et overblik over det arbejde, der er udført i projektet.

Projektets styregruppe bestod af:

- Niels Vestergaard, Grimstrup Maskinforretning
- Anja Friis-Christensen, Novafos
- Kathrine Eduard, Syddjurs Spildevand
- Michelle Lison Rebsdorf, projektleder, miljøingeniør, Teknologisk Institut.

Øvrige aktive projektdeltagere:

- Ronni Jørgensen, Grimstrup Maskinforretning
- Arne Kristensen, Novafos
- Morten Køcks, fagleder, cand.scient., Teknologisk Institut
- Morten Bormann Nielsen, konsulent, ph.d., Teknologisk Institut
- Jeanette Schjøth-Eskesen, specialist, civilingeniør i kemi og bioteknologi, Teknologisk Institut
- Peter Rosborg, konsulent, civilingeniør i kemi og bioteknologi, Teknologisk Institut
- Alice Thoft Christensen, konsulent, ph.d., Teknologisk Institut
- Hanne Løkkegaard, tidligere seniorprojektleder ved Teknologisk Institut
- Peder Maribo, lektor, Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet
- Alissa Jørgensen, masterstuderende, Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet
- Anne Jørgensen, masterstuderende, Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet
- Jonas Arpe, miljøteknologstuderende, Erhvervsakademi Aarhus.

Aarhus november 2019

2. Summary and conclusion

Today, separate sewerage systems for wastewater and stormwater is becoming more and more common, and as consequence runoff stormwater is no longer treated at wastewater treatment plants. Instead it is discharged to aquatic environments without being treated. Calculations based on data from the Danish Environmental Agency report *"Microplastics - Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark"* from 2015 show that the microplastic emissions from stormwater discharges constitute 1000 tons/year as the average value – out of which 160 tons are microplastic and 840 tons are micro-rubber. This means that stormwater is the greatest source of microplastic discharges into aquatic environments. Car tyres is the greatest source of microplastic pollution, which is problematic on its own, but it also contributes to the pollution with heavy metals and environmentally harmful substances in aquatic environments.

The aim of this project was to develop a robust, reliable and efficient filter technology which could remove microplastic and micro-rubber with a particle size down to 10 µm from stormwater discharges. The project has also focused on developing a valid measuring method for quantification and characterization of microplastic and micro-rubber in stormwater. The goal was to develop a method which could measure plastic and rubber particles down to the size of 10 µm and characterize particle type and number.

The developed method for quantification and characterization of microplastic and micro-rubber was based on Raman-spectroscopy, which is a non-destructive spectroscopic technique commonly used in chemistry to provide a structural fingerprint by which molecules (hence materials) can be identified. The developed measuring method consists of a wide range of analyses steps - each with its own unique challenges that had to be addressed and solved during the development work. This project has resulted in a successful development of a significantly improved measuring method for microplastic and micro-rubber down to the size of 10 µm, where both type and mass can be determined for a great number of particles – typically between 10,000 and 30,000 particles in one sample. The method allows identifying all main types of commonly used plastic and tire rubber, and at the same time separating other undesirable materials such as sand and asphalt. At the same time, this optimized measuring method can convert these measurements into an estimate of the total mass of rubber and plastic types in the specific sample.

To provide the most favorable conditions for Raman- spectroscopy, an effective sample purification procedure was developed as well. The purification procedure must ensure that organic residue matter is removed from the sample while microplastic and micro-rubber particles remain intact. During this project, the purification procedure was optimized in order to reduce the overall time consumption. Originally the procedure took a total of 9 days and nights, but due to optimization of the protocol, achieved in this project, this could be reduced to 6 days and nights without compromising organic matter removal rates.

In order to ensure that the chemical treatment applied for the removal of organic matter did not degrade microplastic and micro-rubber, the loss of mass of rubber and four different types of plastic was investigated for different oxidizing agents. However, it was not possible to perform a suitable purification of rubber and plastic with the same oxidizing agent. As a result, two parallel purification methods was developed: For the purification of micro rubber, it is recommended to use potassium hydroxide, while hydrogen peroxide is recommended for the purification of microplastics.

The development of a filter technology for removal of microplastic in stormwater was based on filtration units provided by Grimstrup Maskinforretning. Based on laboratory tests a pilot plant was designed for on-site application and tested using runoff stormwater in Pindstrup and Bagsværd.

The results from Pindstrup showed that the filter technology was able to reduce the total contents of microplastic and micro-rubber by 69%. Similarly, the pilot tests in Bagsværd showed a reduction rate of 60%. The results obtained indicates great environmental benefits related to the implementation of filter technologies aimed at microplastic and micro-rubber in stormwater discharges. Even though the practical implementation may involve a range of challenges related to the application and operation of the developed filter technology, the achieved results provide a clear incentive to work with the opportunities and perspectives.

3. Sammenfatning og konklusion

I dag bliver separatkloakering til hhv. spildevand og regnvand mere og mere udbredt, og afstrømmet regnvand behandles således ikke længere på rensningsanlæggene, men udledes mere eller mindre direkte til vandmiljøerne uden forudgående behandling. Beregninger med baggrundstal fra Miljøstyrelsens rapport *"Microplastics – Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark"* fra 2015 viser, at udledningen af mikroplast fra de regnvandsbetingede udledninger som middelværdi udgør 1000 tons/år – heraf 160 tons mikroplast og 840 tons mikrogummi. Afstrømmet regnvand er dermed langt den største kilde til mikroplast i vandmiljøerne. Dækslid er den store synder, når det kommer til udledning af mikrogummi. Dette er i sig selv problematisk, men herudover bidrager udledningen af mikrogummi også direkte til belastningen med tungmetaller og miljøfremmede stoffer i vandmiljøerne.

I dette projekt er der blevet arbejdet på at udvikle en driftssikker filterteknologi, som kan fjerne mikroplast og mikrogummi med en partiklestørrelse ned til 10 µm fra regnvandsbetingede udledninger. Herudover har projektet haft til formål at udvikle en valid målemetode til kvantificering og karakterisering af mikroplastik og -gummi i afstrømmet regnvand. Her var målet, at metoden skulle kunne måle plast- og gummipartikler ned til 10 µm i størrelse samt karakterisere type og mængde af partikler.

Udviklingen af en analysemetoden til måling af mikroplast og -gummi tog i projektet udgangspunkt i eksisterende analysemetoder baseret på Ramanspektroskopi til måling af mikroplast og i den metode, der blev udviklet i VTUF-projektet *"Udvikling af valide analysemetoder og screening af mikroplast i spildevandsanlæg"* (2015), samt i MUDP-projektet *"Båndfilterteknologiens potentiale for at fjerne mikroplast i kombination med organisk stof i renseanlægs primærdele"* (2015). Der er i dette projekt især lagt vægt på metodens anvendelighed i forhold til at karakterisere mikroplast i regnvandsbetingede udledninger, hvorfor der blev stillet krav til metodens evne til også at kunne karakterisere partikler af dækgummi.

I forhold til at kunne opfylde de opstillede krav til analysemetoden er der i projektet blevet arbejdet med dels at forbedre prøveoprensningen med henblik på at reducere støjsignaler fra organiske rester i prøven, og dels at fintune måleudstyret og udvikle en række algoritmer, som kunne forbedre målepræcisionen. Der er i den forbindelse gjort mange overvejelser i forhold til at minimere usikkerheder og samtidig effektivisere hvert enkelt trin i metoden, således at analysemetoden samlet set både leverer et korrekt resultat, og samtidig ikke bliver for omkostningstung.

Det er i dette projekt lykkedes, at udviklet en markant forbedret metode til måling af mikroplast og -gummi ned til 10 µm i størrelse, hvor både type og masse kan bestemmes for et stort antal partikler - typisk mellem 10.000 og 30.000 partikler i én prøve. Metoden er i stand til at identificere alle de almindelige typer brugsplast samt dækgummi, og samtidigt frasortere andre uvedkommende materialer såsom sand og asfalt. Desuden kan den optimerede målemetode omsætte disse målinger til et estimat af den samlede masse af gummi og plasttyperne i en given prøve.

For at sikre de bedste betingelser for Raman-spektroskopimålingerne blev der i projektet også udviklet en effektiv prøveoprensningsprocedure. Oprensningsproceduren skal sikre, at organisk restmateriale fjernes fra prøven, mens partikler af mikroplast- og mikrogummipartikler forbliver intakte. Under dette projekt blev rensningsproceduren optimeret med henblik på at reducere det samlede tidsforbrug. Oprindeligt tog proceduren i alt 9 døgn, men optimeringen af

metoden foretaget i dette projekt har resulteret i, at det samlede tidsforbrug nu er reduceret til 6 døgn uden at der er gået på kompromis med fjernelse af organisk materiale.

For at sikre, at den kemiske behandling, der blev anvendt til fjernelse af organisk materiale, ikke nedbrød mikroplast og mikrogummi i prøverne, blev massetab af gummi og fire forskellige typer plast undersøgt ved brug af forskellige oxidationsmidler. Det var imidlertid ikke muligt at pege på ét oxidationsmiddel, der var velegnet til oprensning af både mikroplast og -gummi. Derfor blev der udviklet to parallelle oprensningsmetoder, således at der ift. oprensning for mikrogummi anbefales at benytte kaliumhydroxid, mens der til oprensning af mikroplast anbefales at anvende hydrogenperoxid som kemisk oxidationsmiddel.

Det overordnede mål med projektet var også at udvikle en effektiv og driftssikker renseløsning målt efter fjernelsen af mikroplast og -gummi fra regnvandsbetingede udledninger. Renseløsningen skulle desuden have en høj hydraulisk kapacitet samt med minimalt behov for tilsyn og vedligeholdelse. Grimstrup Maskinforretning tilbyder allerede effektive mikrotromlesigte med høj hydraulisk kapacitet skræddersyet til dambrug. Udviklingen af en filterteknologi til fjernelse af mikroplast fra afstrømmet regnvand tog derfor først og fremmest udgangspunkt i Grimstrup Maskinforretnings velafprøvede teknologi.

I projektet blev der gennemført en række laboratorietests med henblik på at finde et velegnet filtervæv (10 µm) og udvikle et renholdelsessystem, som var i stand til at kontinuerligt at renholde filterdugen og dermed opretholde den hydrauliske kapacitet af mikrotromlesigten. Baseret på resultaterne fra arbejdet i laboratoriet blev der designet og bygget et pilotanlæg, som efterfølgende blev testet på afstrømmet regnvand ved pilotforsøg i Pindstrup og Bagsværd. Resultaterne fra Pindstrup viste, at filterteknologien var i stand til at reducere det samlede indhold af mikroplast og mikrogummi i det afstømmede regnvand med 69%. Tilsvarende viste pilotforsøgene i Bagsværd en reduktionsgrad på 60%. De opnåede resultater indikerer, at der kan opnås store miljømæssige gevinster ved at implementere filterteknologier målrettet fjernelsen af mikroplast og mikrogummi i regnvandsbetingede udledninger.

Selvom den praktiske anvendelse kan indebære en række udfordringer relateret til etablering og drift af den udviklede filterteknologi, giver de opnåede resultater et klart incitament til at arbejde med de muligheder og perspektiver, som der forligger.

4. Introduktion

4.1 Baggrund for projektet

Både nationalt og internationalt er der kommet stor fokus på udledningen af mikroplast til vandmiljøet. Debatten har i høj grad drejet sig om mikroplast i spildevand og udledningen fra rensningsanlæggene, men de nyeste teoretiske undersøgelser i Danmark og Norge viser, at gummi fra bildæk er den væsentligste kilde til mikroplast i vandmiljøet (Miljøstyrelsen, 2015). Undersøgelserne har også vist, at udledningen af mikrogummi fra bildæk i Danmark anslås at udgøre 60 % af den samlede mikroplastbelastning af vandmiljøet. Den største bidragsyder til udledningen af mikroplast fra dæk er de regnvandsbetingede udledninger. Kun ca. 1/3 af regnvandet i Danmark ledes gennem regnvandsbassiner inden udledning til vandmiljøet. Her skønnes der at være en rensegrad for mikroplast på 15 %. De resterende 2/3 af regnvandet ledes direkte ud i vandmiljøet uden forudgående rensning. Den utilstrækkelige rensning af afstrømmet regnvand er et problem set i forhold til mikroplastbelastningen af vandmiljøet, og metoder til rensning af regnvand for mikroplast er stadig under udvikling.

Forudsætningen for at kunne udvikle en teknologi til fjernelse af mikroplast og -gummi er et bedre vidensgrundlag. Derfor skal først og fremmest mængder og størrelser af mikroplast i regnvandsbetingede udledninger bestemmes. Der er kun i mindre grad foretaget målinger af mikroplast i denne typer prøver, og disse er behæftet med væsentlige usikkerheder, da der endnu ikke findes valide metoder til måling af mikrogummi.

Dette projekt er direkte udsprunget af et ønske om at adressere udfordringen omkring fjernelse af mikroplast fra regnvandsbetingede udledninger ved at udvikle en teknologi til at fjerne mikroplast, inklusive mikrogummi. En sådan nyudviklet filterteknologi vil være interessant for både den nationale og den internationale spildevandsbranche, da større viden om potentialerne for fjernelse af mikroplast i regnvand vil kunne initiere en mere kvalificeret dialog om mulighederne for at fjerne mikroplast og samtidig vil kunne åbne for, at der kan indføres politiske krav om rensning for mikroplast i bl.a. regnvandsbetingede udledninger.

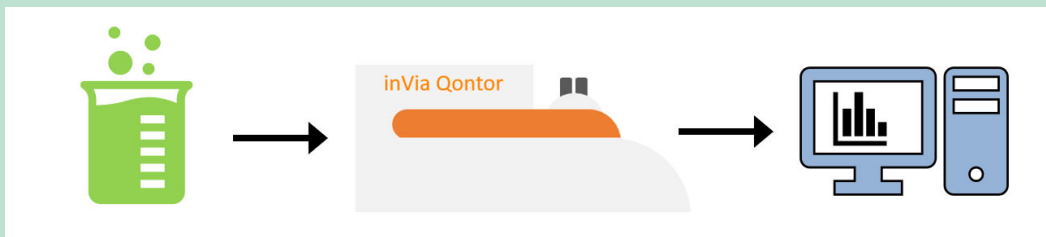
4.2 Formål

Formålet med dette projekt var dels at udvikle en metode til måling af mikroplast og mikrogummi i spildevand og afstrømmet regnvand, og dels at udvikle en driftssikker filtreringsenhed, som kunne rense regnvandet for mikroplast og mikrogummi inden udledning til recipient.

4.3 Udvikling af analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi

Udviklingen af en analysemetode til måling af mikroplast og -gummi tog i projektet udgangspunkt i eksisterende analysemetoder baseret på Ramanspektroskopi til måling af mikroplast og i den metode, der blev udviklet i VTUF-projektet "Udvikling af valide analysemetoder og screening af mikroplast i spildevandsanlæg" (2015), samt i MUDP-projektet "*Båndfilterteknologiens potentiale for at fjerne mikroplast i kombination med organisk stof i renseanlægs primærudel*" (2015).

Analysemetoden til måling af mikroplast og mikrogummi i vandprøver kan overordnet set opdeles i tre faser som illustreret i Figur 1: Først oprenses prøven, således at mikroplasten isoleres fra "resten" af prøveindholdet (fase 1). Herefter lokaliseres og karakteriseres hver enkelt plastpartikel ved brug af Ramanspektroskopi (fase 2), som i samspil med digitale værktøjer (fase 3) dels giver information om den enkelte partikel, dels beregner mikroplastindholdet i den oprindelige prøve.



Figur 1. Den udviklede metode til måling af mikroplast og mikrogummi kan overordnet opdeles i tre faser: Prøveoprensning, Ramanspektroskopimåling og kompleks databehandling.

Metoden var ved projektets start i langt overvejende grad ikke automatiseret. Dette betød i praksis, at en operatør først skulle finde en partikel, placere denne under spektroskopets laser og indsamle data for derefter at finde en ny partikel og gentage processen. Med denne tilgang var det muligt at måle omkring 30 partikler i timen eller omkring 240 partikler på en arbejdsdag. Taget i betragtning hvor mange partikler der må forventes at forekomme i en repræsentativ prøve af spildevand eller afstrømmet regnvand, er dette antal alt for lavt til at sikre valide målinger af mikroplast.

De målte data blev efterfølgende sammenlignet med referencedatabaser for at identificere, hvilket materiale hver enkelt partikel bestod af. Men metoden var ikke i stand til samtidig at bestemme den individuelle partikels størrelse. En partikel med en diameter på 200 μm blev således talt på lige fod med en partikel med en diameter på 20 μm , selvom den store partikel indeholder 1000 gange så meget plast som den lille. I forhold til at vurdere miljøeffekter var dette ekstremt uhensigtsmæssigt, da store partikler må forventes at blive nedbrudt til mindre partikler over tid og dermed blive til mange små partikler. De potentielle miljøeffekter bør derfor også vurderes i forhold til massen (volumen) af plastpartikler og ikke nødvendigvis i forhold til antallet af partikler.

Den eksisterende metode var ved projektets start udelukkende i stand til at identificere almindelige plasttyper, som f.eks. polyethylen eller polyester, men kunne ikke påvise gummi fra dæk eller skelne entydigt mellem asfalt og dækgummi.

4.3.1 Krav til den udviklede analysemetode

Der er i dette projekt især lagt vægt på metodens anvendelighed i forhold til at karakterisere mikroplast i regnvandsbetingede udledninger, hvorfor der blev stillet krav til metodens evne til også at kunne karakterisere partikler af dækgummi. En betydelig del af det mikroplast, der udledes til vandmiljøet, kan netop tilskrives gummipartikler fra dækafslid. Men da dæk indeholder store mængder carbon black, som absorberer det lys, der benyttes ved spektroskopiske analysemetoder, var der ved projektets start en række analysetekniske udfordringer, som skulle adresseres. I dette projekt blev analysemetoden derfor videreudviklet med henblik på a) entydigt at kunne detektere, måle og karakterisere forskellige typer mikroplast, herunder også gummipartikler fra dæk indeholdende carbon black, b) at kunne karakterisere enkeltpartikler helt ned til 10 μm og baseret på partiklens størrelse beregne dens individuelle masse, og c) at kunne anvende dette til at bestemme koncentrationer af mikroplast og mikrogummi i både regn- og spildevandsprøver.

I forhold til at kunne opfylde de opstillede krav til analysemetoden er der i projektet blevet arbejdet med dels at forbedre prøveoprensningen med henblik på at reducere støjsignaler fra organiske rester i prøven, og dels at finetune måleudstyret og udvikle en række algoritmer, som kunne forbedre målepræcisionen. Der er i den forbindelse gjort mange overvejelser i forhold til at minimere usikkerheder og samtidig effektivisere hvert enkelt trin i metoden, således at analysemetoden samlet set både leverer et korrekt resultat, og samtidig ikke bliver for omkostningstung.

Parallelt med dette projekt har Teknologisk Institut deltaget i MUDP-projektet *"Bæredygtig og decentral rensning af vaskerispildevand, herunder fjernelse af mikroplast"* (2017-2019). Dette

søsterprojekt har i langt overvejende grad haft de samme metodebehov, hvilket har medført at metodeforbedringer udført i det ene projekt med det samme er kommet det andet til gavn og omvendt. Af samme årsag giver det ikke mening at lave en kunstig opdeling der skelner mellem, hvilke metodeforbedringer der er fremkommet i hvilket projekt, og derfor vil metodekapitlerne i udgangspunktet være næsten ens for begge projektrapporter. Der vil dog være små forskelle, der relaterer sig til fokusområderne i de to individuelle projekter. Udviklingsarbejdet for metoden beskrives således som én sammenhængende proces i de følgende kapitler.

4.4 Udvikling af filterteknologi målrettet rensning for mikroplast og mikrogummi i regnvandsbetingede udledninger

Mikroplast i regnvandsbetingede udledninger udgør en væsentlig del af den samlede belastning af mikroplast til vandmiljøet. Der er således et behov for at udvikle renseløsninger, som kan fjerne mikroplast i regnvand, og som samtidig kan håndtere meget store og varierende vandmængder.

Udviklingen af en filterteknologi målrettet tilbageholdelse af mikroplast i regnvandsbetingede udledninger har i dette projekt taget udgangspunkt i Grimstrup Maskinforretnings velafprøvede filterenheder (tromlesigte), som især anvendes i dambrug, hvor der er krav til effektiv rensning og høj hydraulisk kapacitet.

4.4.1 Krav til den udviklede filterteknologi

For at opnå en effektiv rensning af mikroplast vurderes en filterteknologi med høj hydraulisk kapacitet at være velegnet. Tidligere undersøgelser af dækstøv viser, at partikler ligger i størrelsen 10-20 µm (Councell et al., 2004). Det vurderes derfor, at en filtreringsenhed ned til 10 µm vil kunne opfange hovedparten af den udledte mikrogummi. Grimstrup Maskinforretnings mikrotromlesigte til dambrug kan filtrere partikler ned til 40 µm ved høj hydraulisk kapacitet. De teknologiske udfordringer i projektet har været at bibeholde en høj hydraulisk kapacitet, selvom filterdugens vandgennemstrømning nedsættes pga. lavere porestørrelse – og samtidig opnå en effektiv renholdelse af filtret. Den traditionelle returspuling, der normalt sikrer en effektiv renholdelse, vanskeliggøres, når filterdugen kommer ned på 10 µm.

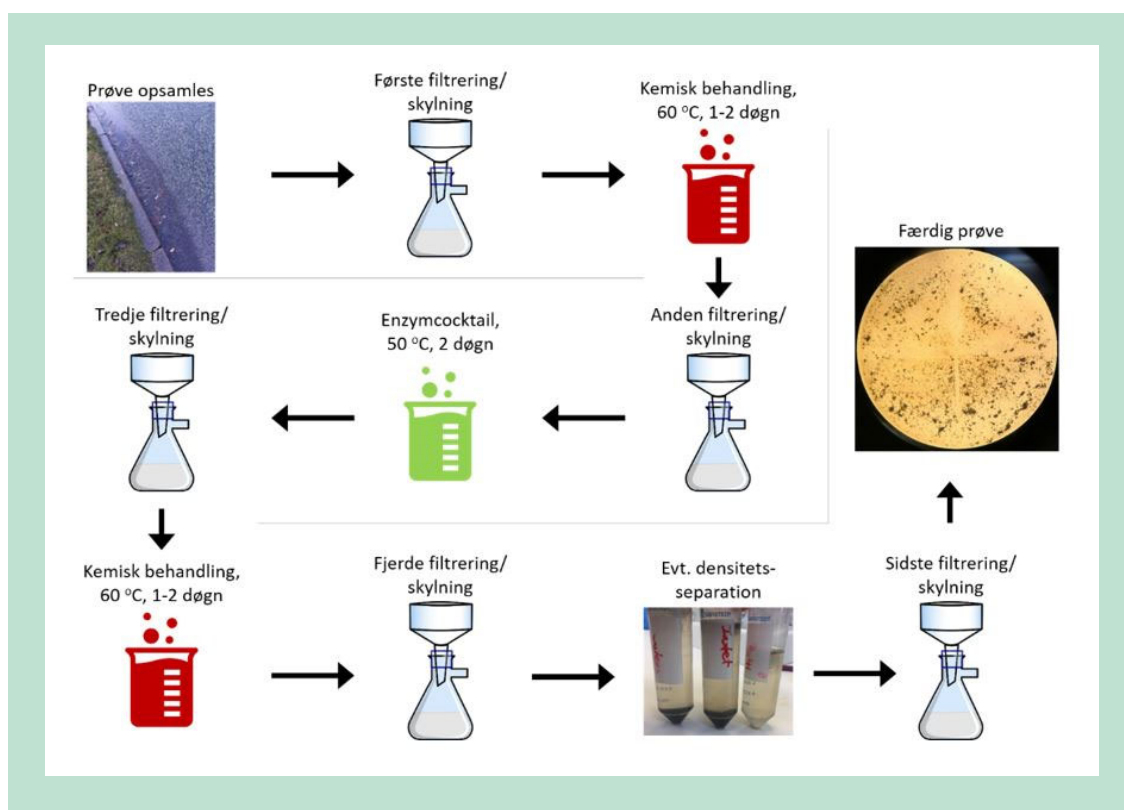
Filterteknologiens effekt blev i projektet dokumenteret ved pilotforsøg og bl.a. vurderet på baggrund af målinger af mikroplast og mikrogummi foretaget med den udviklede analysemetode.

5. Prøveoprensning

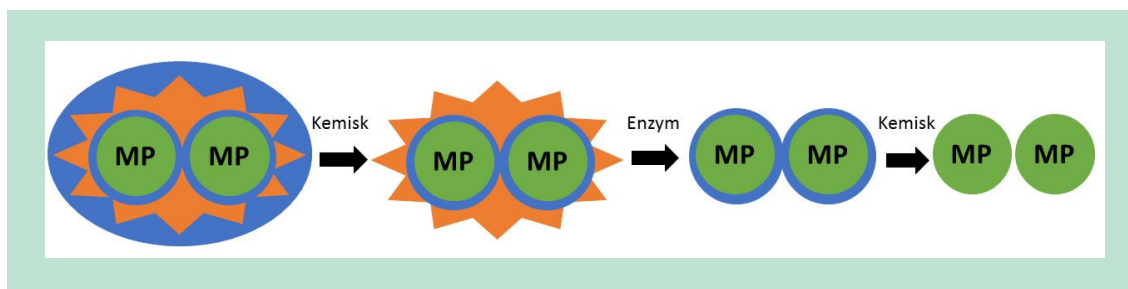
En effektiv oprensning af prøven forud for selve analysen skal sikre, at organiske og uorganiske restmaterialer fjernes fra prøven, mens mikroplastpartiklerne bliver tilbage. Oprensningen skal samtidig være så skånsom, at plastpartiklerne ikke risikerer at blive ødelagt. Der findes dog ikke en standardiseret oprensningsmetode til behandling af vandprøver med henblik på analyse for mikroplast og mikrogummi (Nielsen, M. et al., 2018). I dette projekt er der derfor taget udgangspunkt i og videreudviklet på en oprensningsprocedure anvendt på spildevandsprøver. Der er på baggrund heraf blevet udviklet en oprensningsprocedure, som består af kemiske og enzymatiske behandlinger efterfulgt af densitetsseparation.

5.1 Oprensningsproceduren trin for trin

Oprensningsproceduren foregår i flere trin, som er illustreret i den skematiske oversigt i Figur 2. Først udtages en repræsentativ delmængde af prøven, som overføres til et 10 µm stålfilter. Herefter følger den første kemiske behandling, efterfulgt af enzymbehandling og dernæst endnu en kemisk behandling (Figur 3). Om nødvendigt afsluttes oprensningsproceduren med en densitetsseparation af de tilbageværende partikler. Mellem hvert oprensningstrin tilbageholdes prøvematerialet på et 10 µm stålfilter, og til slut overføres det oprensede prøvemateriale til et 5 µm sølvfilter, som benyttes til den efterfølgende Ramanspektroskopianalyse.



Figur 2. Oprensningsproceduren trin for trin.



Figur 3. Kemisk og enzymatisk oprensning af mikroplast (MP) i vandprøve. Den kemiske behandling (trin 1) har til formål at oxidere let nedbrydeligt organisk materiale (illustreret med blåt), mens enzymerne (trin 2) kløver en række specifikke kemiske bindinger i organiske materialer, som er svært nedbrydelige, f.eks. stivelse (illustreret med orange). Når de kemiske bindinger er brudt kan den afsluttende kemiske behandling (trin 3) færdiggøre arbejdet med at oxidere det tilbageværende let nedbrydelige organiske materiale.

5.1.1 Kemisk oxidation

Formålet med den kemiske behandling er, at den skal nedbryde organisk materiale, men samtidig være så skånsom som muligt over for de forskellige plasttyper, som findes i prøven. Den oprensningsprocedure, der her tages udgangspunkt i, anvender hydrogenperoxid til den kemiske behandling. Men da hydrogenperoxid kan risikere at nedbryde gummipartikler, er det ikke hensigtsmæssigt at benytte dette oxidationsmiddel til oprensning af regnvandsbetingede udledninger. I forhold til at optimere på oprensningsproceduren var det primære fokus i projektet derfor at undersøge alternative oxidationsmidler, som kunne sikre en effektiv fjernelse af organiske restmaterialer uden at nedbryde gummipartiklerne i prøven. I projektet blev tre reagenser testet og evalueret i henhold til nedbrydningen af udvalgte plasttyper, hvilket er nærmere beskrevet i afsnit 5.2.2.

5.1.2 Enzymatisk behandling

Til den enzymatiske behandling af prøven blev der anvendt en enzymblanding fra Novozymes bestående af lipase, protease, cellulase, mannanase og alfaamylase. Enzymerne blev udvalgt med henblik på til at nedbryde rester af organisk materiale, som kunne forventes at være til stede i spildevand og regnvandsbetingede udledninger: protease, lipase og cellulase nedbryder hhv. proteiner (cellerester), lipider (fedtstoffer) og cellulose (f.eks. rester af toiletpapir), mens amylase og mannanase nedbryder stivelses- og sukkerstoffer.

5.1.3 Densitetsseparation

I regnvandsbetingede udledninger forekommer en stor del af de suspenderede stoffer i form af sand, småsten og asfalt. Mens de største partikler kan fjernes ved filtrering af prøven forud for selve oprensningen, kan en densitetsseparation af det oprensede prøvemateriale adskille de tilbageværende mindste uorganiske partikler fra mikroplast og mikrogummi. Til dette formål benyttes en opløsning af zinkklorid, der med en densitet på $1,6 \text{ g/cm}^3$ gør det muligt at adskille de to fraktioner. Prøvematerialet suspenderes i opløsningen, som centrifugeres, og derved opdeles partiklerne i en tydelig top- og bunfraktion af hhv. mikroplast/mikrogummi og sand.

5.2 Udvikling af oprensningsmetoden

Med henblik på at videreudvikle på oprensningsmetoden og optimere den ift. dens anvendelse i på regnvandsprøver, blev der i projektet primært fokuseret på dels at reducere det samlede tidsforbrug for hele oprensningsproceduren, og dels at finde alternative oxidationsmidler, som sammenlignet med hydrogenperoxid er mere skånsom over for gummipartikler.

5.2.1 Test af reaktionslængden til fjernelse af organisk stof

Oprensningsproceduren, som der i dette projekt tages udgangspunkt i, tager samlet set ni døgn at gennemføre, hvilket primært skyldes at både den kemiske oxidation og den enzymatiske behandling er særdeles tidskrævende. I projektet blev det derfor undersøgt, om det var muligt at reducere varigheden af disse trin uden at kompromittere fjernelsesgraden af orga-

nisk materiale. Hvert enkelt trin tog i udgangspunktet tre døgn, dvs. ni døgn i alt for hhv. to kemiske behandlinger og en enkelt enzymatisk behandling. I projektet blev effekten af at reducere behandlingstiden til hhv. to og et enkelt døgn pr. behandlingstrin undersøgt.

Ved testen blev hydrogenperoxid benyttet som oxidationsmiddel i de kemiske oprensningstrin, og fjernelsen af organisk materiale blev vurderes på baggrund af målinger af det kemisk iltforbrug i prøven (COD), hvilket svarer til organisk materiale. Oprensningen blev udført på regnvandsprøver, og resultaterne ses i Tabel 1.

Tabel 1. Fjernelsesgraden af organisk materiale i regnvandsprøver ved forskellige behandlingstider.

Reagens	Tid [døgn]	Fjernelse af organisk materiale [%]
$H_2O_2 \rightarrow$ Enzymcocktail $\rightarrow H_2O_2$	3 $\rightarrow$ 3 $\rightarrow$ 3	96 $\pm$ 3
$H_2O_2 \rightarrow$ Enzymcocktail $\rightarrow H_2O_2$	2 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 2	94 $\pm$ 1
$H_2O_2 \rightarrow$ Enzymcocktail $\rightarrow H_2O_2$	1 $\rightarrow$ 1 $\rightarrow$ 1	90 $\pm$ 1

Af resultaterne i Tabel 1 fremgår det, at der ved en oprensningsprocedure baseret på kun et enkelt døgn pr. trin blev fjernet 90% af det organiske materiale. Ved i stedet at benytte to døgn pr. trin kunne der opnås en fjernelsesgrad på 94 %, mens tre døgn varighed pr. trin ikke gav anledning til en nævneværdig forbedring af fjernelsesgraden (96 %). Baseret på disse tal kunne den samlede varighed af oprensningsproceduren altså reduceres fra ni til seks døgn, uden at dette havde en betydelig indvirkning på fjernelsen af det organiske materiale.

5.2.2 Test af alternative oxidationsmidler

Da det er erfaret at hydrogenperoxid kan nedbryde mikrogummi, blev kaliumhydroxid og fentonreagens undersøgt ift. at deres anvendes som alternative oxidationsmidler. Kaliumhydroxid (KOH) benyttes allerede til oprensning af plastik i havmiljøprøver (Kühn, S. et al., 2017), hvorfor dette oxidationsmiddel også kunne være et godt bud som oxidationsmiddel til oprensning af regn- og spildevandsprøver. Fentonreagens blev udvalgt som et muligt alternativ til hydrogenperoxid, da den forkorter oprensningstiden uden at gå på kompromis med høj fjernelsesgrad af organisk materiale. Fentonreagens består af en blanding af hydrogenperoxid og jernioner, som virker som katalysator og dermed får oxidation af organisk materiale til at ske hurtigere (Babuponnusami og Muthukumar, 2014). Fordelen ved at tilføje jernionerne er en hurtig reaktionstid, hvorved man muligvis undgår nedbrydning af plastpartikler hen over længere tid. Dog er reaktionen eksotermisk, dvs. varmedannende, og kræver derfor konstant køling for at sikre, at temperaturen ikke overstiger 60 °C, da nogle plasttyper risikerer at smelte over denne temperatur.

Med henblik på at optimere den kemiske oprensning blev det undersøgt om de tre oxidationsmidler, helt eller delvis ville nedbryde forskellige plasttyper. Reagenserne blev testet på kunstige vandprøver med gummi og fire plasttyper udvalgt fra deres forskelligartede kemiske sammensætning og struktur. De testede plasttyper er listet i Tabel 2. Effekten af den kemiske oprensning blev vurderet ud fra massetabet på gummi og de fire plasttyper.

Kunstige prøver med kendt indhold af gummi og de fire typer plast blev oprenset som foreskrevet med de tre forskellige oxidationsmidler og enzymcocktailen. De samlede masser af de forskellige plasttyper hhv. før og efter oprensningen blev bestemt og massetabet blev beregnet. Af resultaterne, som er vist i Tabel 3, fremgår det, at oprensningen med Fentonreagens førte meget høje massetab, hvorfor det blev vurderet, at dette reagens ikke var velegnet som oxidationsmiddel i den pågældende anvendelse. Hydrogenperoxid var det mest skånsomme oxidationsmiddel over for de fire plast typer, hvorimod at gummi blev kraftigt nedbrudt. Oprensning med kaliumhydroxid var den mest skånsomme over for gummipartiklerne, men dog ikke så skånsom over for plasttypen polyester. Baseret på disse resultater blev det besluttet at benytte kaliumhydroxid som oxidationsmiddel til oprensningen af regnvandsprø-

verne i dette projekt. Dette skyldes en forventning om, at prøver udtaget fra afstrømmet regnvand i sagens natur vil indeholde betydelige mængder mikrogummi og kun meget lidt polyester.

Tabel 2. De fire udvalgte plasttyper og gummi anvendt til test af oxidationsmiddel.

Kemiske navn	Struktur	Densitet	Eksempel på anvendelse
Isopren(2-methyl-1,3-butadien) (gummi)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{---}_n$ (naturgummi)	1,06 g/cm ³ (estimat for bildæk)	Dæk, skosåler samt elastiske materialer.
Polyester / polyethylen terephthalat (PET)	$\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2 \right]_n$	1,2 g/cm ³	Termoplast, som bruges til pakkematerialer, plastflasker og tekstilfibre.
Polyethylen (PE)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	0,95 g/cm ³	Isoleringsmateriale, flamingo, engangskrus.
Polystyren (PS)	$\left[\text{CH}_2\text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	1,04 g/cm ³	Isoleringsmateriale, flamingo, engangskrus.
Polyamid (nylon)	$\left[\text{NH} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O}) \right]_n$ (struktur for nylon 6)	1,15 g/cm ³	Tekstilfibre

Tabel 3. Genfindingsgraden af gummi og de fire testede plasttyper for de tre oprensningstoder. Der er målt på massen før og efter behandling.

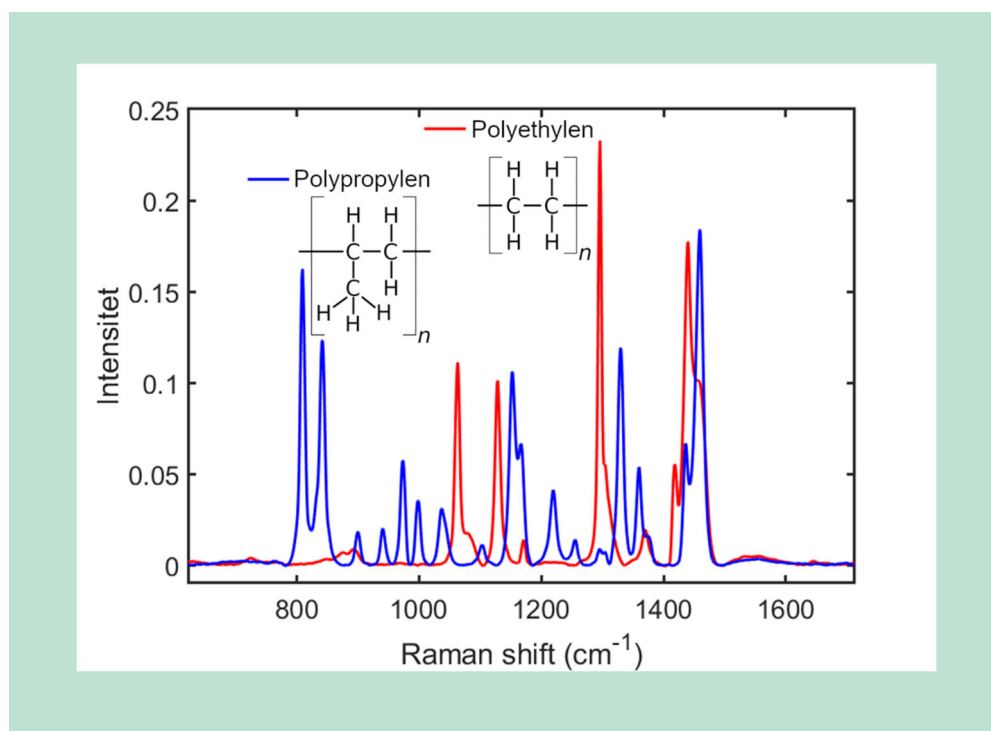
Metode	Masse-genfindelse af mikrogummi [%]	Masse-genfindelse af polyester [%]	Masse-genfindelse af polyethylen [%]	Masse-genfindelse af polystyren [%]	Masse-genfindelse af nylon [%]
H ₂ O ₂ →Enzym→H ₂ O ₂	49 ± 2	87 ± 3	93 ± 4	91 ± 3	82 ± 4
KOH→Enzym→KOH	92 ± 2	73 ± 2	93 ± 1	89 ± 2	82 ± 2
Enzym→Fenton	63 ± 13	5 ± 1	22 ± 8	54 ± 13	44 ± 5

6. Analyse af mikroplast og mikrogummi med Raman-spektroskopi

6.1 Ramanspektroskopi til materialebestemmelse

Den udviklede metode til bestemmelse af mikroplast og mikrogummi benytter Ramanspektroskopi som sit centrale værktøj. Denne teknik kan overordnet set bruges til at opnå information om de kemiske bindinger, der er til stede i det materiale, der måles på. Der måles således på de molekulære vibrationer, der forekommer i overfladen. I praksis fungerer metoden ved, at prøven belyses med en laser, hvorefter spektrometeret måler de meget små farveændringer i det reflekterede (spredte) lys. Det er disse små farveændringer, som kan relateres til de molekulære vibrationer i overfladen, som lyset ramte.

Idet de molekulære vibrationer er specifikke for, hvilke atomer der indgår i de kemiske bindinger, og hvordan disse er arrangeret rumligt, giver metoden en form for kemisk fingeraftryk for molekyler. Dette fingeraftryk kan være meget forskelligt for polymerer, der i deres struktur ellers minder meget om hinanden, hvilket er illustreret i Figur 4, hvor dette fingeraftryk (Raman-spektrum) sammenlignes for polyethylen og polypropylen.



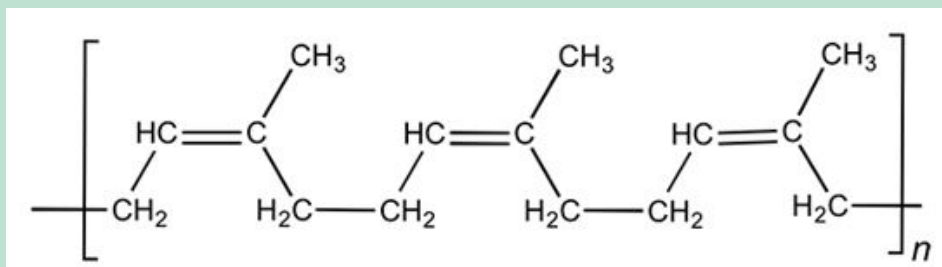
Figur 4. Sammenligning af Ramanspektre for polyethylen (rød linje) og polypropylen (blå linje). Den molekulære "rygrad", der gentages tusindvis af gange i de to polymerer, er vist under deres respektive navne. Selvom deres struktur ligner hinanden, så er deres kemiske fingeraftryk, målt med denne teknik, meget forskellige.

Det er denne forskel i kemisk fingeraftryk, som i dette projekt benyttes til dels at skelne mellem forskellige typer (mikro)plast, og dels at skelne disse typer plast fra andre materialer, der forekommer i afstrømmet regnvand (f.eks. sand og andre mineraler). Denne tilgang er især

velegnet til at skelne mellem de mest almindelige plasttyper, fordi de på det molekylære niveau forekommer meget ensartede.

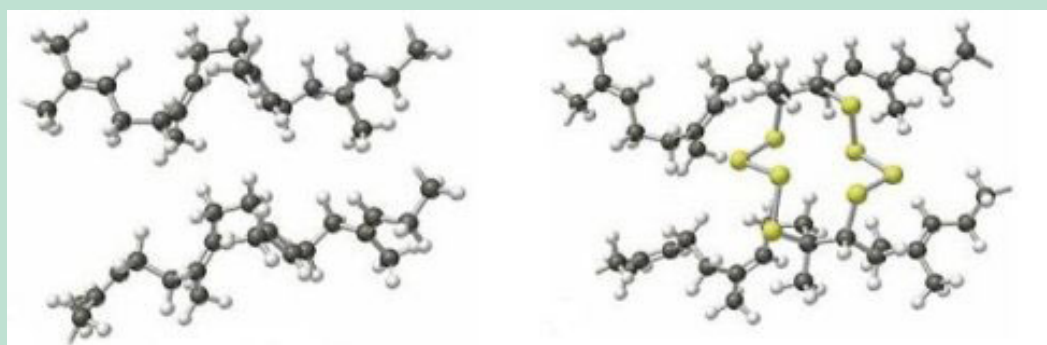
6.1.1 Ramanspektroskopi til karakterisering af dækgummi

Når det kommer til dækgummi, er det signal, der opnås med Ramanspektroskopi noget mindre specifikt, hvilket skyldes, at den kemiske opbygning af gummi er mere kompleks: På det kemiske niveau består dækgummi primært af en polymer af molekylet isopren, hvilket betyder, at dets hovedbestanddel er lange kæder med en molekylær struktur som vist i Figur 5.



Figur 5. En del af en polymerkæde af isopren indeholdende tre isoprenenheder. I typisk naturlig gummi vil værdien af n være et sted mellem 1000 og 10000.

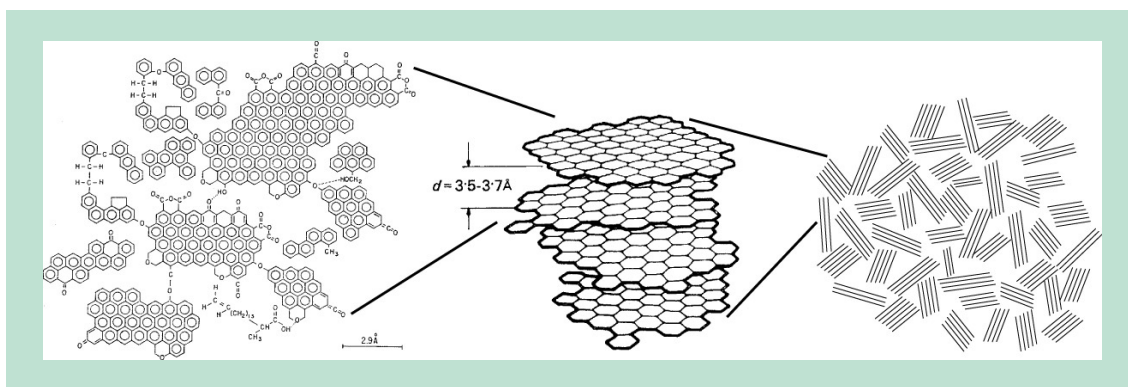
Før gummi benyttes i dæk, udsættes det for en kemisk proces, hvor polymerkæderne krydsbindes med svovl. Ved denne proces, som kaldes vulkanisering, agerer svovl som molekylært bindeled mellem polyisoprenkæderne som vist i Figur 6, og hermed opnås en større sammenhængskraft og dermed større styrke af gummiet.



Figur 6. Til venstre i figuren ses den molekylære struktur for gummi før vulkanisering, hvor det består af individuelle kæder af polyisopren. Til højre ses den molekylære struktur for gummi efter vulkanisering, hvor kæderne af polyisoprene er bundet sammen med svovlbindinger på kryds og tværs tilfældige steder langs molekylerne (Brown, T. et al., 2010).

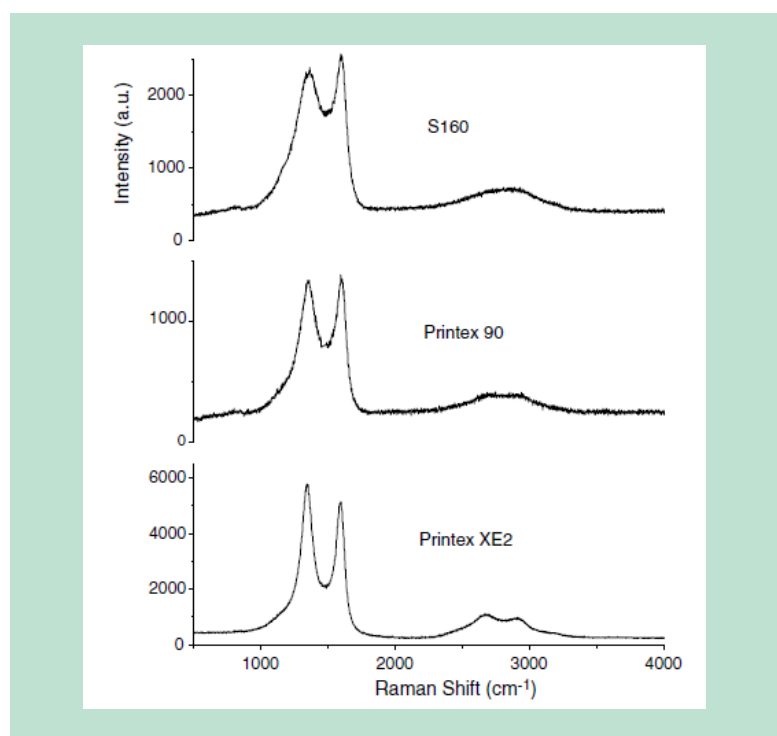
Under vulkaniseringen binder svovl på tilfældige steder langs polymerkæderne, hvilket medfører, at den molekylære struktur herefter kan opfattes som værende mere "tilfældig". Konsekvensen af dette er, at der med Ramanspektroskopi ikke kan opnås et simpelt kemisk fingeraftryk fra dæk. I stedet udsender dækgummi et bredt fluorescenssignal, der ligger som en bred baggrund i spektrene.

En anden vigtig hovedkomponent i dækgummi er fyldstoffet carbon black, der udgør 25-35 vægtprocent af dækket. Den molekylære struktur af carbon black er illustreret i Figur 7. Carbon black består af relativt små flager af grafit (den bikubelignende struktur til venstre og midt i figuren) med forskellige kemiske, funktionelle grupper siddende fast langs kanterne. Flagerne vil have en tendens til at stable sig oven på hinanden (illustreret i midten og til højre i figuren).



Figur 7. Illustration af opbygningen af carbon black. Venstre: Eksempler på mulig molekylær struktur af individuelle flager. Størstedelen består af et hexagonalt net af kulstofatomer, mens der langs kanten af flagerne sidder forskellige funktionelle grupper, typisk indeholdende ilt og brint. Flagerne er ofte krydsbundet til hinanden på forskellig vis. Midten: Illustration af pakningen af individuelle flager, der resulterer i en karakteristisk afstand på 3,5 til 3,7 Å mellem dem. Højre: Mens flagerne har en tendens til at stables i små sandwichstrukturer, er der ikke nogen ordening mellem de individuelle stakke. Uddrag af figur fra (Schmidt og Noack, 2000).

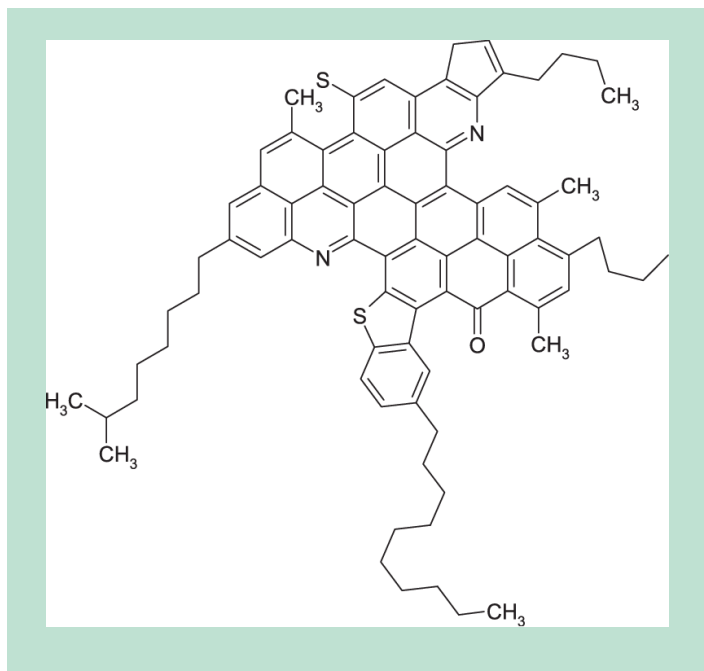
Det hexagonale net af kulstofatomer i carbon black forekommer tilpas hyppigt til, at et simpelt Ramansignal fra denne struktur kan træde frem over det brede baggrundssignal fra den vulkaniserede polyisopren. Ramansignaler fra en række forskellige typer af carbon black kan ses i Figur 8. De to toppe omkring hhv. 1350 og 1600 cm^{-1} på x-aksen skyldes det hexagonale netværk. Forskellene i intensitetsforholdet og bredden af de to toppe kan i princippet benyttes til at opnå information om størrelsen og regulariteten af de stablede grafitflager (for meget rene prøver af carbon black).



Figur 8. Ramanspektre fra en række forskellige carbon black-prøver målt ved en bølglængde på 514 nm. Det primære signal er de to toppe ved hhv. ~ 1350 og 1600 cm^{-1} , mens toppene mellem 2500 og 3000 cm^{-1} er overtoner af de to første toppe. Uddrag af figur fra (Sadezky et al., 2005).

Forekomsten af et carbon black-signal er dog ikke nok til at konkludere, at den pågældende partikel består af dæk gummi. Årsagen til dette er, at asfalt også indeholder en stor mængde

molekyler, hvis struktur minder meget om carbon black, og som derfor vil give signaler, der minder om dem, der er vist i Figur 8. Et eksempel på en af mange mulige modeller for den kemiske struktur af asfalt er vist i Figur 9, hvor det ses, at denne type molekyle også indeholder store områder med den samme hexagonale struktur, som er hyppigt forekommende i carbon black. Da asfalt og dækgummi af gode grunde vil være at finde i det samme miljø, må det forventes, at de carbon black-signaler, der observeres, både kan skyldes dækgummi og asfalt. Det var derfor ved projektets start et åbent spørgsmål, om det ville være muligt at benytte små forskelle i det kemiske fingeraftryk målt med Ramanspektroskopi til at skelne korrekt mellem de to materialer.



Figur 9. En foreslået molekylær struktur af asphaltene, uddrag fra (López-Chávez, E. et al., 2007). Bemærk de mange sekskantede ringe i den centrale del af molekylet.

6.2 Den udviklede målemetode trin for trin

Der er i projektet udviklet en markant forbedret metode til måling af mikroplast og -gummi, hvor både type og størrelse (og derigennem masse) bestemmes for et stort antal (typisk 10-30.000) partikler i én prøve. Metoden er i stand til 1) at identificere alle de almindelige typer brugsplast samt dækgummi, 2) frasortere andre uvedkommende materialer (f.eks. sand og asfalt) og 3) omsætte målingerne til et estimat af den samlede masse plast og gummi i en given prøve.

Den nye målemetode består af en meget lang række analytiske trin, hver med sine unikke udfordringer, der har skullet håndteres og/eller tages stilling til i udviklingsarbejdet. I dette afsnit præsenteres metoden helt overordnet fra start til slut, hvorefter der i næste afsnit redegøres for de problematikker, antagelser og potentielle fejl, de enkelte trin gav ophav til.

Med udgangspunkt i en oprenset prøve overført til sølvfilter består den nyudviklede målemetode overordnet set af 10 trin, som er illustreret af den skematiske oversigt i Figur 10 og opilstet herunder:

1. Udvælgelse af repræsentativt måleområde på filteret
2. Fotografering og billedbehandling af det udvalgte område
3. Identifikation af centrum af hver partikel, som definerer, hvor der måles med Ramanspektroskopi
4. Måling af et Ramanspektrum for hver partikel (dataindsamling)
5. Korrektion af de målte data
6. Materialebestemmelse af enkeltpartikler

- a. Mikroplast - Sammenligning af data med referencebibliotek over kendte polymerer
 - b. Mikro gummi – identifikation af gummipartikler
7. Beregning af tværsnitsareal for hver partikel
8. Omregning fra tværsnitsareal til volumenestimat for hver partikel
9. Beregning af samlet masse i prøven for hver materialetype
10. Beregning af samlet koncentration af mikroplast og mikro gummi i den oprindelige prøve.

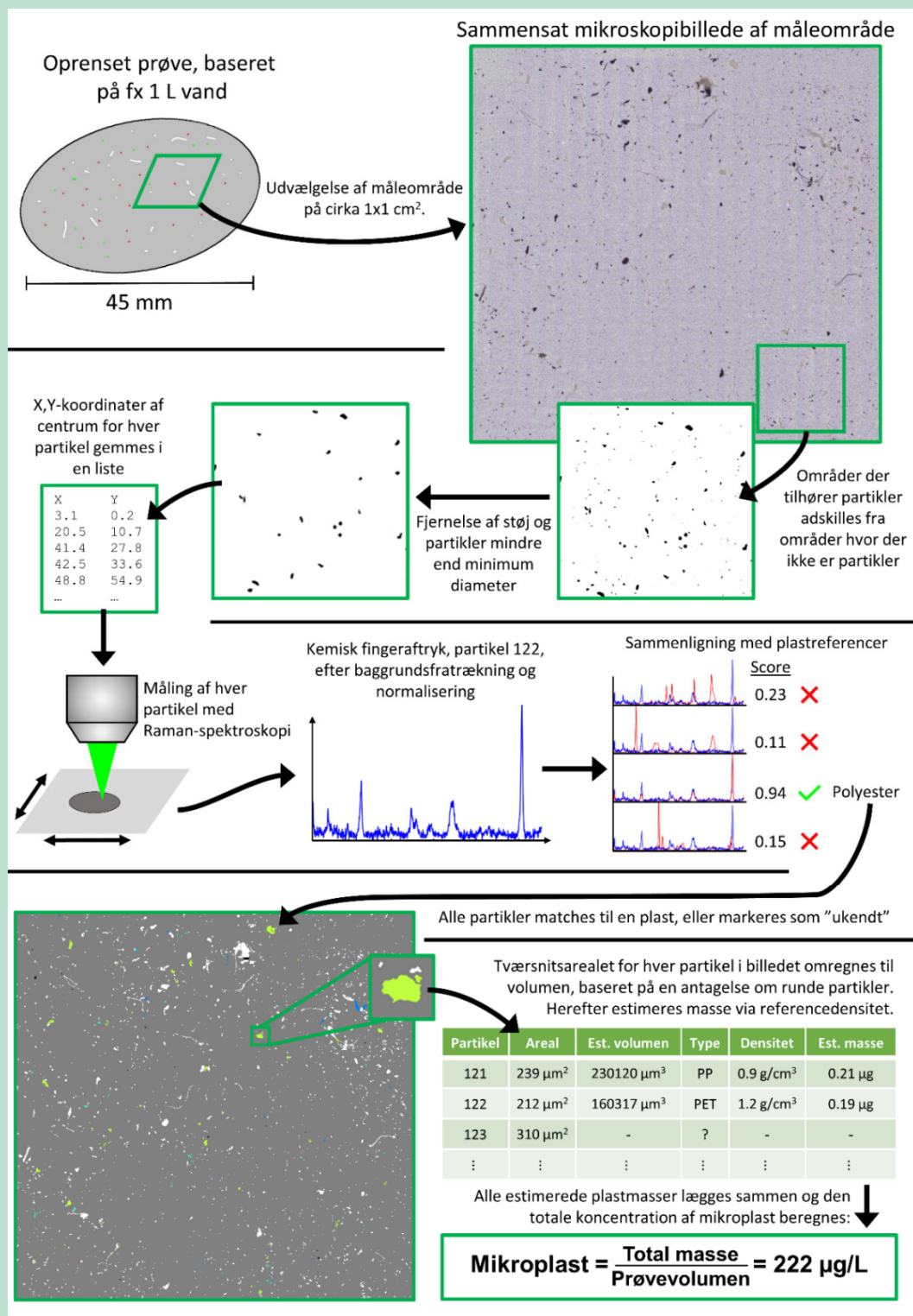
Hver måling starter med fuldt oprenset prøvemateriale overført til et fintmasket (5 µm) sølvfilter. Filteret er 45 mm i diameter, og første trin består i at udvælge et repræsentativt område på cirka 1x1 cm², som der måles indenfor. Herefter benyttes det indbyggede mikroskop i Ramanspektrometeret til at danne et billede af hele det valgte område i høj opløsning. Billedet gemmes og køres herefter igennem en digital billedbehandling, der fremhæver alle partikler på en konsistent måde. Når der måles for mikro gummi, er det kun de mørke partikler der udvælges, mens det både er lyse og mørke partikler, der fremhæves, når der skal måles for mikroplast. En algoritme finder derefter centrum af hver partikel og gemmer deres positioner i en fil, der efterfølgende bruges til at automatisere udførelsen af én Ramanmåling i hver partikel.

Når Ramanspektrometeret har udført disse målinger, er resultatet et datasæt, der indeholder et kemisk fingeraftryk for hver af de mellem 1000 og 30000 partikler, der typisk befinder sig inden for et 1x1 cm² område. Disse data korrigeres for baggrundssignaler, kosmisk stråling og andre effekter, der kan gøre målingerne ugyldige. Herefter sammenlignes data fra hver enkel partikel med et referencebibliotek indeholdende samme type kemiske fingeraftryk, så datasættet for en partikel opnår en score på mellem 0 og 1, afhængigt af hvor godt det matcher en given reference. De 11 vigtigste referencer, der er benyttet i dette projekt, er listet i Tabel 4 sammen med deres tilsvarende kemiske fingeraftryk i Figur 11. Når match mellem et datasæt og en reference når over et bestemt niveau, konkluderes det, at den pågældende partikel består af denne type plast. Hvis der ikke opnås et tilstrækkeligt match med nogen referencer, klassificeres partiklen som værende "andet" og ignoreres i de efterfølgende trin.

Efter klassificeringen af alle de målte partikler udnyttes det, at vi undervejs i processen har af-fotograferet hver enkelt partikels silhuet og nu også ved, hvilket materiale den består af (såfremt det er plast). Tværsnitsarealet af partiklen måles ved at optælle det antal af pixels, den fylder i billedet, og gange dette antal med størrelsen af hver pixel. I det næste trin omregnes dette areal til et estimat for volumen af partiklen, og dette gøres via den meget simple approksimation, at alle partikler er perfekt sfæriske. Endelig beregnes massen af den pågældende partikel ved at gange den estimerede volumen med en referencedensitet for det relevante materiale.

Slutteligt kan der beregnes en samlet koncentration af mikroplast i den oprindelige prøve ved at dele den samlede masse på tværs af alle plasttyperne med volumen af den oprindelige vandprøve. Dette tal er typisk relevant at rapportere i enheden µg/L, og er det tal, der først og fremmest bør refereres til, når man taler om forekomst, niveau eller mængde af mikroplast i miljøet.

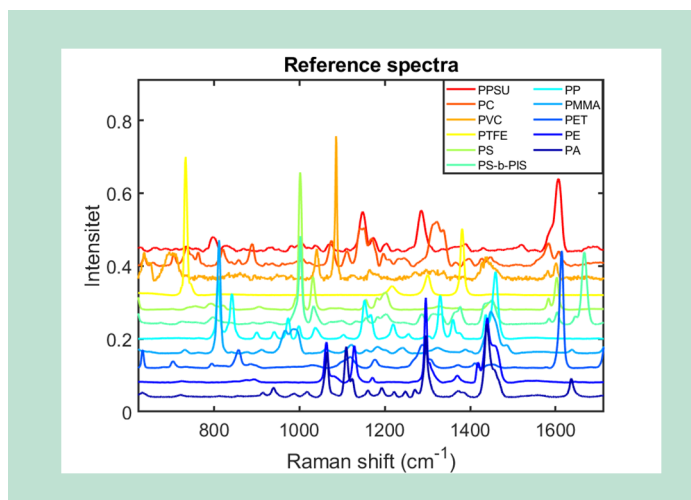
I de følgende afsnit gennemgås analysemetoden trin for trin med det formål at give læseren et bedre indblik i de praktiske overvejelser, der følger med hvert trin, og hvilken indflydelse disse har på de samlede resultater. Præsentationen følger den samme opbygning for hvert trin: Først beskrives formålet med det enkelte trin, herefter beskrives udfordringer og mulige konsekvenser af forkerte/dårlige valg eller fejl, og til sidst følger en beskrivelse af, hvordan og i hvilket omfang problematikkerne har kunnet håndteres.



Figur 10. Skematisk oversigt over de mange trin i den udviklede målemetode til mikroplast og mikrogummi. Sammenligningen med referencer er mere kompliceret for mikrogummi og er ikke illustreret her, men bortset herfra er metoden ens for de to typer partikler.

Tabel 4. De 11 vigtigste plastreferencematerialer, der er undersøgt for i dette projekt, samt deres individuelle Ramanspektre (kemiske fingeraftryk).

Materiale	Forkortelse
Polyamid (f.eks. nylon)	PA
Polyethylen	PE
Polyethylen terephthalat (polyester)	PET
Poly(metylmethakrylat)	PMMA
Polypropylen	PP
Polystyren- <i>block</i> -polyisopren (vejstriber)	PS-b-PIS
Polystyren	PS
Polytetrafluoroethylen (teflon)	PTFE
Polyvinyl chlorid	PVC
Polykarbonat	PC
Polyphenylsulfon	PPSU



Figur 11. Ramanreferencespektrum for de 11 plastreferencematerialer

6.2.1 Valg af måleområde og fotografering under mikroskop (Trin 1-2)

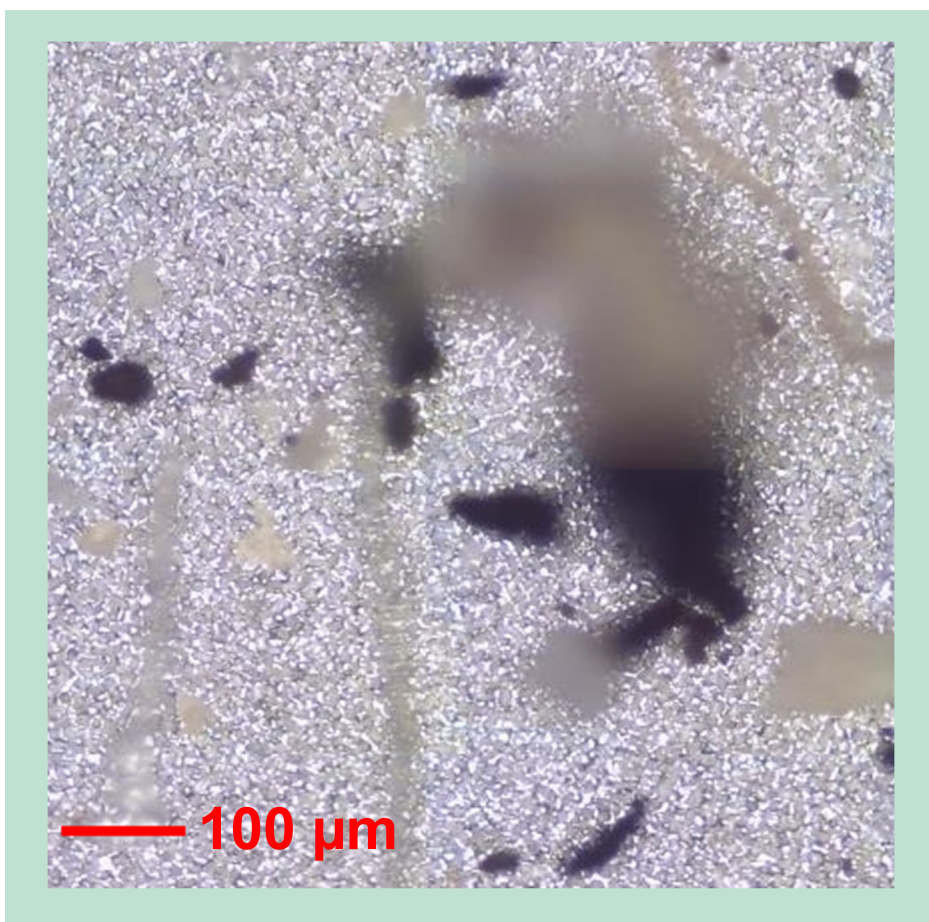
Formål

At finde de partikler, der skal måles. At finde et passende kompromis mellem antal målte partikler og den mindste størrelse partikel, der kan måles. At sikre repræsentativ sampling af partiklerne i prøven.

Udfordringer

1) Den valgte tilgang til karakteriseringen med Ramanspektroskopi baserer sig på, at man først finder alle de individuelle partikler og derefter udfører én måling af det kemiske fingeraftryk i hver partikel. Dette kræver, at man er i stand til visuelt at *finde* de partikler, der skal måles, uanset om de har en diameter på 500 µm (den halve bredde af et "n" i denne tekst) eller 10 µm (svarende til en tiendedel bredden af et hårstrå). Partiklerne skal kunne skelnes fra filteret uanset farve, hvilket kan være særlig svært for lyse partikler, se Figur 12. Hvis partikler bliver overset, vil de ikke blive målt og derfor heller ikke talt med i det endelige estimat for mængden af mikroplast. Dette vil medføre, at den samlede mikroplastmængde undervurderes.

2) For at kunne identificere objekter i billeder (og måle deres størrelse) kræver det tydelig kontrast i minimum 4-5 pixels på tværs af objektet. Med et ønske om at finde partikler ned til 10 µm i diameter må pixelstørrelsen i billedet derfor ikke være større end 2-3 µm. Dette kan opnås ved at bruge høj forstørrelse, men medfører at dybdefokus i billedet bliver markant mindre med det resultat, at kanterne på store partikler kommer ud af fokus og derfor bliver slørede. Dette problem er illustreret i Figur 12, hvor det ses, at små partikler fremstår med tydelige afgrænsninger, mens det er svært at bestemme afgrænsningen af store partikler, da de ikke er i fokus. Uskarpe kanter på de største partikler vil medføre, at deres målte størrelser vil blive mindre præcise, men det forventes ikke at lede til en systematisk påvirkning af nøjagtigheden af deres størrelser. Vi benytter her begreberne *præcision* og *nøjagtighed* i den forstand, at en mere præcis måling resulterer i tal, der ligger tæt på hinanden, når målingen gentages (f.eks. 100, 101, 97, 99), mens en nøjagtig måling giver værdier, der fordeler sig ligeligt over og under den *sande* værdi (i modsætning til f.eks. at have en tendens til kun at give værdier højere end den korrekte).



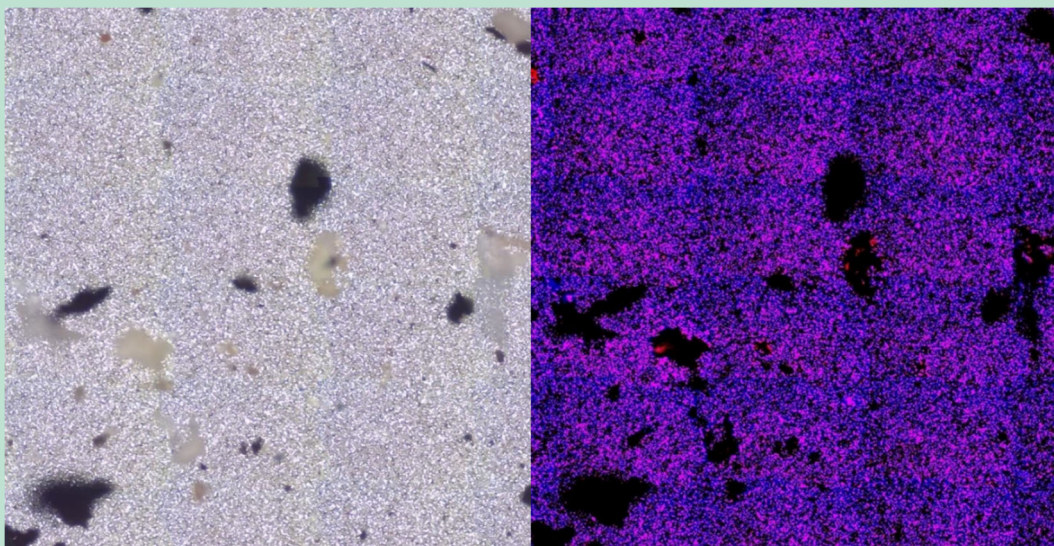
Figur 12. Eksempel på udfordringen med at finde lyse partikler på filteret samt effekten af lav dybdefokus ved høj forstørrelse. De små mørke partikler har tydelige kanter, mens kanten af den store partikel i den centrale del af billedet fremstår uskarpt.

3) Det kræver mellem 10 og 30 sekunders måling per partikel at opnå data, der er gode nok til at identificere og skelne mellem plasttyper. Hvis der således måles tre partikler i minuttet, kan der på 24 timer måles 4320 partikler. Da det ikke er realistisk at køre målinger, der varer mere end 3 døgn, opnås der en øvre grænse på cirka 12000 partikler per måling.

Udviklede løsninger

1) Undervejs i projektet er der eksperimenteret med en række forskellige finmaskede filtre for at finde det, der giver den bedste visuelle kontrast mellem filteret (den baggrund vi ikke er interesserede i) og partiklerne (som vi er interesserede i). Det blev fundet, at vævede stålfiltre var meget dårligt egnede til formålet, da deres meget blanke og periodiske struktur gav for store udfordringer under billedgenkendelsen af partiklerne. Det blev fundet, at et filter baseret på sintret sølvpulver giver anledning til en baggrund i mikroskopibillederne, hvor det er muligt at identificere både lyse og mørke partikler. Der blev desuden arbejdet med at opsætte lysforhold og kameraindstillinger i mikroskopet på en sådan måde, at de lyse partikler står i mere tydelig kontrast til filterbaggrunden. En sammenligning af et område med partikler under almindelige og optimerede kameraindstillinger er vist i Figur 13.

2) For at opnå tilstrækkelig opløsning til at finde partikler ned til 10 μm i diameter er mikroskopibillederne på prøverne kørt ved minimum 20 gange forstørrelse. Det er vurderet, at den reducerede dybdefokus er en acceptabel konsekvens af den høje forstørrelse, idet den ikke forventes at lede til en systematisk over- eller undervurdering af partikelstørrelsen af de største partikler.



Figur 13. Sammenligning af det samme område af en mikroplastprøve, som det optræder ved almindelige indstillinger af mikroskopet (venstre) og ved de optimerede indstillinger til bedre detektion af lyse partikler (højre).

3) Det er i udgangspunktet ikke muligt at vide, hvor mange partikler der vil være på filteret, da dette afhænger af den faktiske koncentration og størrelse af partiklerne, som er det man ønsker at bestemme. Ikke desto mindre er der i dette projekt typisk blevet fundet 5000-10000 partikler per cm^2 på filtre, der repræsenterer indholdet fra cirka 1 liter regnvand. Det er derfor fundet, at et område på cirka $1 \times 1 \text{ cm}^2$ har givet et passende antal partikler, mens det ikke har været muligt at måle på hele filteret, da dette har et areal på lidt over 10 cm^2 .

6.2.2 Billedbehandling for at fastlægge centrum af partiklerne (Trin 3)

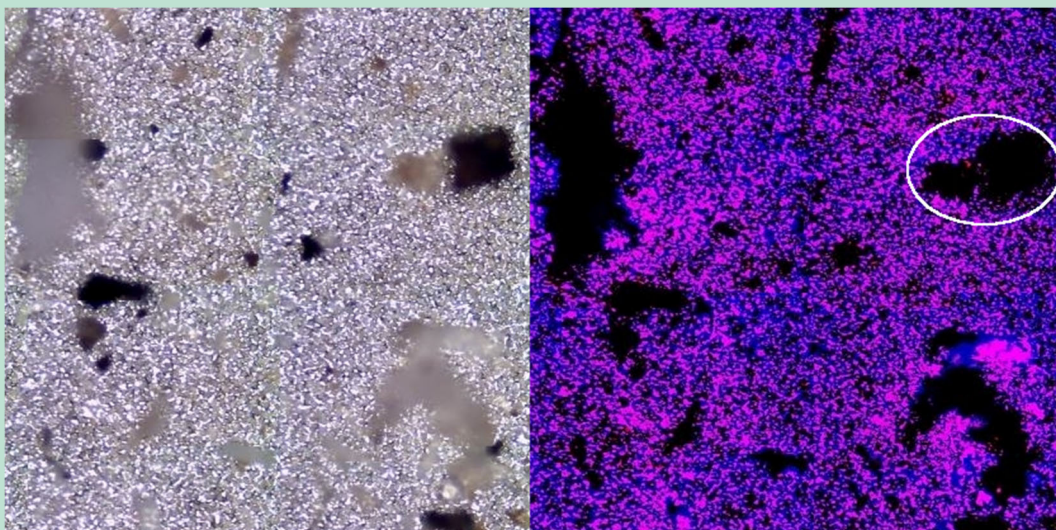
Formål

At finde det bedste sted at foretage den ene punktmåling, der skal repræsentere hver partikel. At gemme disse positioner i en liste, der kan læses af Ramanspektrometeret, så målingen kan automatiseres. At frasortere de mindste partikler, som vi ikke ønsker at måle på.

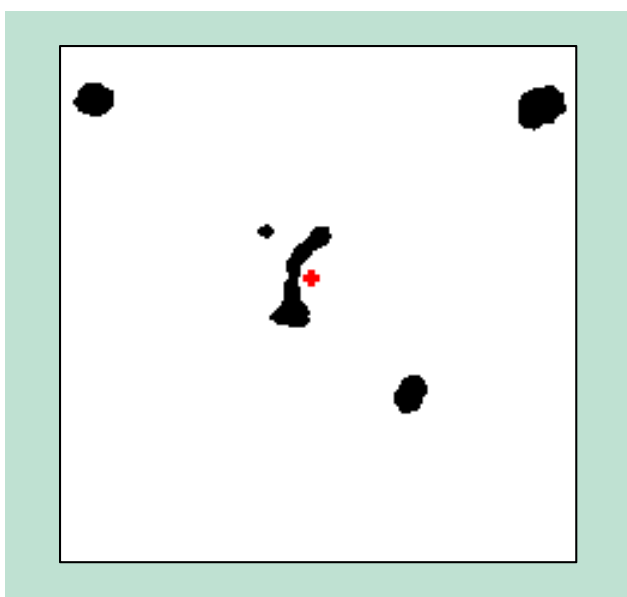
Udfordringer

1) Når partikler er tilfældigt fordelt på en overflade, vil der altid være nogle, der er i fysisk kontakt med hinanden. Hvis disse partikler har samme farve, er det en udfordring at skelne mellem dem på en konsistent måde, hvilket kan ses i Figur 14. Hvis partiklerne ikke skilles korrekt ad, vil de blive klassificeret som én sammenhængende partikel, bestående af det materiale der måles i centrum af det sammenhængende område. Dette kan i så tilfælde lede til, at nogle mikroplastpartikler ikke bliver talt med, mens det i andre tilfælde vil lede til, at en mikroplastpartikel bliver estimeret til at være større, end den i virkeligheden er.

2) Den udviklede billedbehandlingsalgoritme finder selv centroiden (tyngdepunktet) af hver partikel i billedet og gemmer disse koordinater i en lang liste. Ramanspektrometeret er efterfølgende selv i stand til at flytte prøven rundt, så der kan måles på hver partikel særskilt. Denne tilgang giver dog problemer, hvis partiklerne ikke er runde som illustreret i Figur 15, hvor det ses, at den fundne centroide for en lille bøjet fiber (det røde punkt) ligger uden for den pågældende fiber. Da Ramanmålingen vil blive udført i det røde punkt, vil data, der ellers skulle repræsentere denne partikel, ikke være korrekt.



Figur 14. Sammenligning af mikroskopibilleder af det samme område af en prøve under almindelige indstillinger (venstre) og de indstillinger, der fremhæver lyse partikler (højre). Bemærk, hvorledes de to partikler i øverste højre side af området, fremhævet med cirklen, er i kontakt med hinanden og kan være svære at skelne som individuelle partikler.

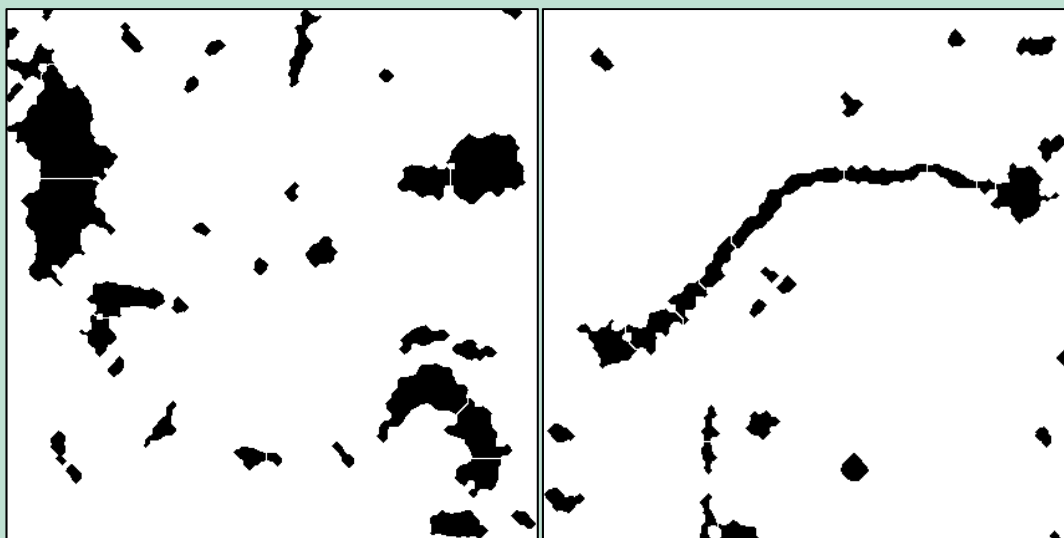


Figur 15. Eksempel på at centroiden (det røde punkt) af en partikel kan befinde sig uden for partiklen selv. Når Ramanspektrometeret måler i dette punkt, vil der derfor opnås en forkert bestemmelse af det materiale, som partiklen består af.

Udviklede løsninger

1) Der findes en række standardalgoritmer til at adskille sammenhængende partikler i billeder under navnet watershed-algoritmer. Denne tilgang er også implementeret i billedbehandlingen, der bruges til at finde partikler, der skal måles med Ramanspektrometeret. I Figur 16, venstre, vises resultatet af denne opdeling for det samme område, der blev vist i Figur 14. Bemærk, hvordan algoritmen har opdelt de to partikler øverst til højre, men samtidig også har delt to af de større lyse partikler i mindre stykker. Det er prioriteret, at algoritmen deler partikler forholdsvis "aggressivt" i den forstand, at den i tvivlstilfælde hælder til at dele partikler frem for

at bevare dem hele. Dette kan lede til, at store partikler deles unødigt, hvilket vil føre til en underestimering af partiklernes samlede masse. Samtidig vil det dog reducere risikoen for helt at overse mikroplastpartikler, hvilket blev vurderet som værende en mere alvorlig fejl.



Figur 16. Venstre: De fundne partikler i området fra Figur 14 efter opdeling via en watershed-algoritme. Højre: En fiber, der er blevet opdelt af watershed-algoritmen, og hvor de fleste stykker derfor vil have en centroide, der ligger inden for fiberen.

2) Problematikken med at finde en korrekt position at måle på for fibre er ikke løst i dette projekt, da en sådan løsning er meget kompleks at implementere, samtidig med at det blev observeret, at langt de fleste partikler i regnvandsprøverne analyseret i dette projekt i overvejende grad er runde/ovale. Dog bør det noteres, at problemet i et vist omfang reduceres af den opdeling af partikler som blev implementeret med watershed-algoritmen. Et eksempel på dette er vist i Figur 16, højre, hvor en fiber er blevet opdelt i mindst otte stykker, og hvor denne opdeling medfører, at centroiden af hver sektion ligger inden for fiberen for i hvert fald syv af stykkerne.

6.2.3 Ramanmåling af alle partikler (Trin 4-5)

Formål

At opnå data af en kvalitet, der gør det muligt at bestemme det materiale, hver enkel partikel består af. At bruge så kort tid som muligt på at måle disse data.

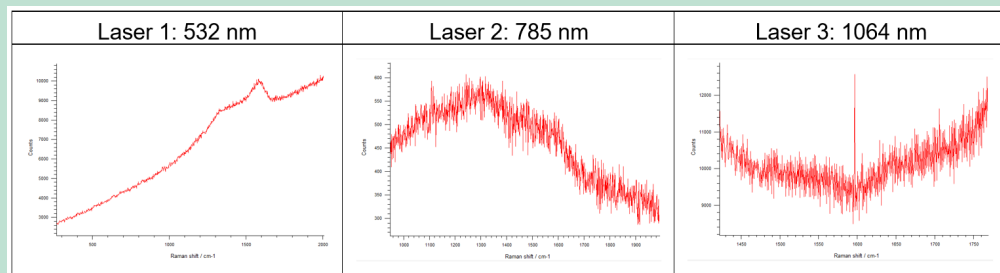
Udfordringer

1) Det er muligt at udføre Ramanmålinger med forskellige lasere. Forskellige bølglængder af laseren (farver af lyset) resulterer i forskellige mængder baggrundssignal afhængigt af prøven. En bølglængde på 785 nm (orange) fungerer typisk meget godt på plastmaterialer, men det var ikke på forhånd klart, om denne bølglængde også ville give brugbare data for dækgummi.

2) Siden styrken af det signal, der opnås i Ramanspektroskopi er proportionalt med intensiteten af den laser, der benyttes, er det let at forestille sig, at de bedste data opnås ved at bruge så høj laserintensitet som muligt. Denne tilgang medfører dog problemer ved mørke partikler, da disse i sagens natur absorberer lys ganske kraftigt, og energien fra laseren derfor risikerer at smelte og/eller brænde prøven i stykker. Når polymerer brænder, har de en tendens til at danne en sod, som indeholder store mængder carbon black, og siden det netop ønskes at bruge carbon black-signalet til at påvise tilstedeværelsen af dæk, risikerer man at overvurdere mængden af disse partikler.

Udviklede løsninger

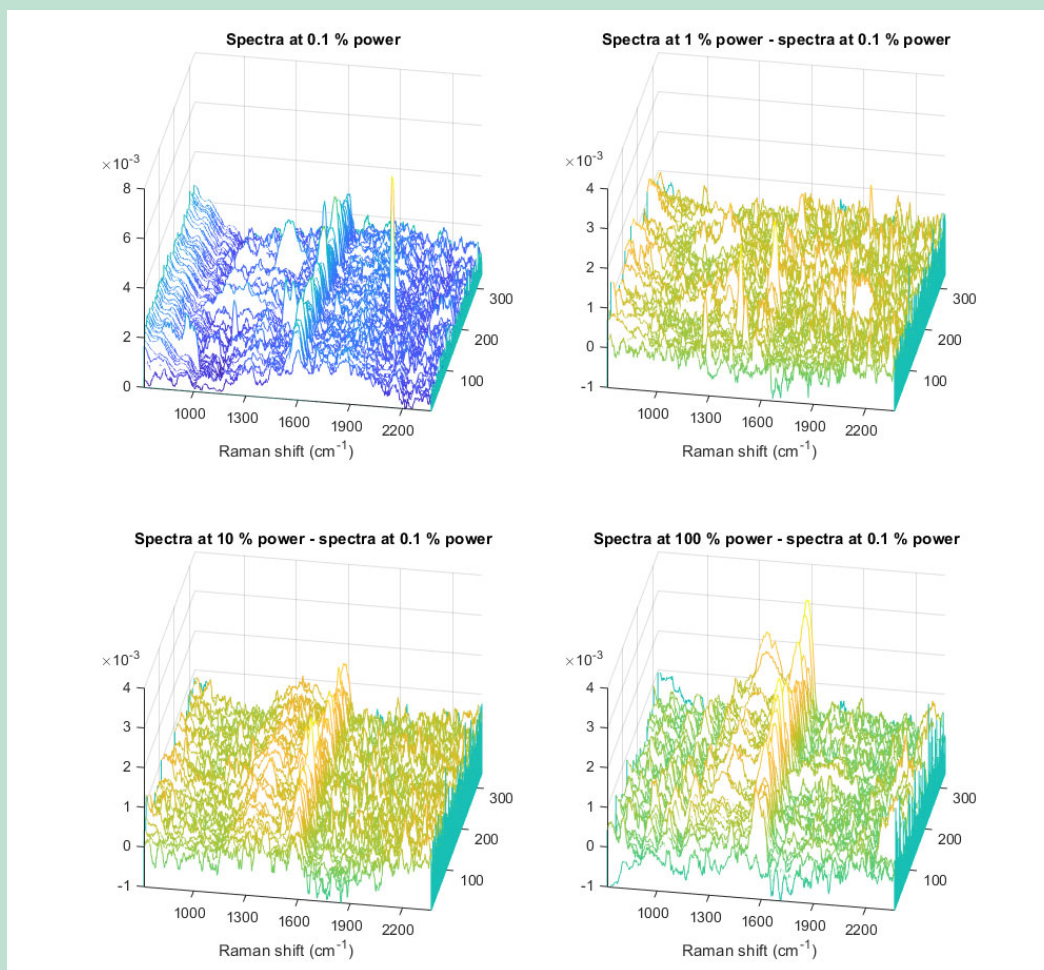
1) Der er udført målinger med tre forskellige lasere, der er til rådighed på Teknologisk Institut. For at sikre at laseren virkede tilfredsstillende ved måling på gummi, blev der til forsøgene med alle tre lasere målt på et stykke grovkornet gummigranulat fra virksomheden Genan. Dette gummigranulat består af en blanding af både lastvogns- og personbildek, og har en kornstørrelse på et par millimeter. Resultater fra disse testmålinger på en prøve med gummigranulat med laserne ses i Figur 17. Der ses et klart og tydeligt carbon black-signal fra gummiprøven, når der benyttes laserlys med en bølglængde på 532 nm (grøn), mens de to andre lasere ikke resulterer i et brugbart signal. På baggrund af disse eksperimenter blev det konkluderet, at det kun var laseren med en bølglængde på 532 nm, der var egnet til at opnå signal fra carbon black.



Figur 17. Ramanspektre målt på gummi med tre forskellige lasere. Kun med laseren med en bølglængde på 532 nm ses et tydeligt signal fra carbon black.

2) For at undgå at afbrænde partikler og derefter tolke data fra disse som dæk, blev det undersøgt, hvor høj laserintensitet der skal til, før afbrænding begynder at indtræffe. Dette er gjort ved at udføre gentagne målinger på 360 dækparker i en prøve: Først ved meget lav intensitet (0,1 %) efterfulgt af en ny måling i de samme punkter, men ved 1 % intensitet, dernæst en måling igen ved 10 % intensitet og endelig en måling ved 100 % intensitet. Eksponeringstiderne blev løbende reduceret, så prøven modtog den samme totale effekt (altså kortere eksponeringstider ved f.eks. 100 %). En sammenligning af Ramansignalerne kan ses i Figur 18, hvor det første plot viser signalet ved 0,1 % intensitet, mens resten af panelerne viser forskellen mellem signalet ved højere intensitet og det oprindelige (0,1 %) signal.

Hvis dette differensplot er fladt, betyder det, at der ikke er forskel i formen af Ramansignalet ved 0,1 % laserintensitet og den intensitet, der er testet. Det betyder med andre ord, at prøven ikke er afbrændt. Omvendt betyder systematiske toppe i differenssignalerne (de toppe, der kan ses i 3. og 4. panel af Figur 18), at der er sket ændringer i prøven, set i forhold til målingen ved 0,1 % intensitet. Det blev således konkluderet, at en laserintensitet på 1 % er passende for at undgå afbrænding af prøverne og tilhørende falske positive carbon black-signaler, selvom dette øger den tid, der skal måles for at opnå tilstrækkelig god datakvalitet.



Figur 18. Øverst til venstre: Ramansignal i 360 forskellige partikler, målt ved 0,1 % laserintensitet. Der ses primært signal ved $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. Resterende paneler: Differensplots for signalet ved hhv. 1 %, 10 % og 100 % intensitet i forhold til det oprindelige signal. Der ses systematiske ændringer med et carbon black-lignende signal for 10 % og 100 % intensitet.

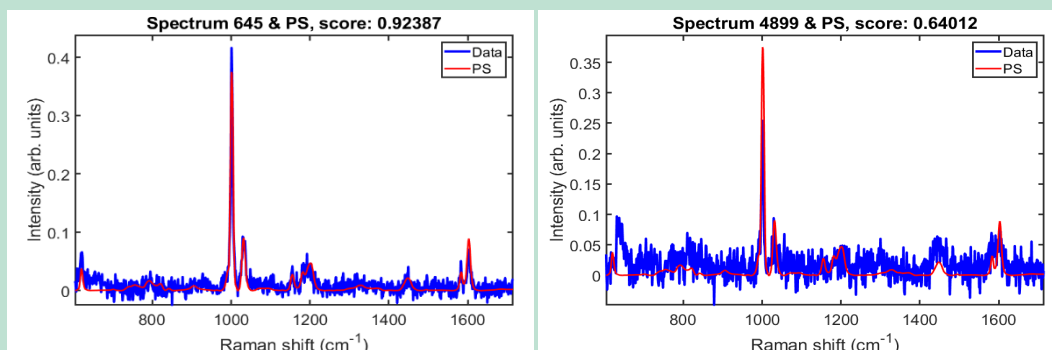
6.2.4 Bestemmelse af plasttype ud fra målte Ramandata (Trin 6a)

Formål

At bestemme, hvilket (plast)materiale hver partikel består af.

Udfordringer

1) Alle typer måling er behæftet med usikkerhed og støj i signalet, og Ramanspektre er ingen undtagelse. Siden det er en væsentlig parameter i metodens performance, at hver individuel partikelmåling foregår så hurtigt som muligt, vil der aldrig være et perfekt match mellem det kemiske fingeraftryk af en reference og en partikel af det samme materiale. Dette efterlader et åbent spørgsmål om, hvor god en overensstemmelse mellem et målt spektrum og en reference der skal til, før man kategoriserer en partikel som bestående af et givent materiale. Som eksempel er der i Figur 19 vist to spektre fra forskellige partikler i en regnvandsprøve. Begge partikler bør klassificeres som polystyren, selvom der er tydelig forskel i kvaliteten af matchet, hvilket også er reflekteret i den score, der gives til hvert match øverst i de to plot.



Figur 19. Eksempler på Ramanspektre (blå linjer) målt på to forskellige partikler i en regnvandsprøve fra Pindstrup på Djursland og referencespektret for polystyren (røde linjer). Scoren for hvert datasæt er angivet over de respektive plot og viser, at der er bedre overlap for det venstre datasæt end for det højre. Begge datasæt bør stadig klassificeres som værende polystyren.

Undervejs i databehandlingen udregnes der for hvert enkelt datasæt et tal mellem 0 og 1, der repræsenterer, hvor godt et overlap der er mellem datasættet og hver reference. Dette tal vil være 1, når der er perfekt overlap, og 0, når der slet ikke er overlap. Undervejs i projektet er det erfaret, at det ikke giver gode resultater at fastsætte en konstant værdi for, hvor godt et match der skal være for at acceptere det uden at inspicere data. Der er en række årsager, der bidrager til dette; nogle har med instrumentet at gøre, andre skyldes kemien i prøverne.

På det rent måletekniske kan der f.eks. være forskel på, hvor godt instrumentets autofokusering kører, eller der kan være kosmisk stråling, som ikke er fjernet lige godt i hvert datasæt. I andre tilfælde kan der i nogle prøver forekomme større mængder af copolymerer, hvor det kemiske fingeraftryk bliver en blanding af de to komponenter. Dette giver ophav til et mindre antal ekstra toppe i fingeraftrykket og dermed en lavere score, da disse ikke kommer fra hovedpolymeren. Ikke desto mindre er det typisk let for en erfaren operatør at genkende denne problemstilling og acceptere data af denne type.

Udviklede løsninger

1) Som løsning på denne problematik er der i databehandlingen indbygget et trin, hvor match mod hver type mulig polymer gennemgås, startende fra det bedste match. Som eksempel for polystyren rangordnes alle de målte data efter deres match til denne reference, hvorefter det bedste match vises i et plot. Operatøren skal derefter tage stilling til, om det viste match er godt nok til, at det kan accepteres. Hvis svaret er ja, leder programmet efter et match, der har ca. 1 % lavere score, og gentager spørgsmålet. Hvis operatøren svarer nej, vises i stedet det næste match med lavere score, og det samme spørgsmål stilles igen for at sikre, at en enkelt fejlmåling ikke resulterer i frasortering af mange rigtige partikler. Når der er fem datasæt, der ikke er accepteret, stopper programmet med at spørge og forkaster alle match dårligere end det laveste, der er accepteret.

6.2.5 Identifikation af dækgummi ud fra målte Ramandata (Trin 6b)

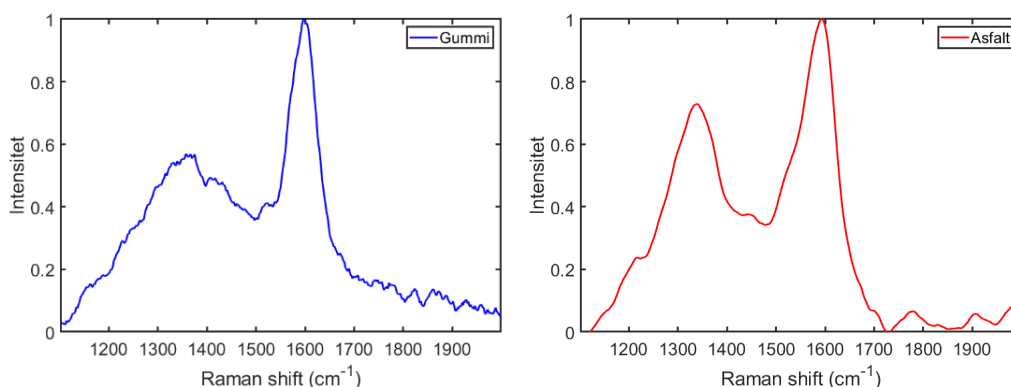
Formål

At bestemme, om de mørke partikler består af dækgummi. At undgå, at asfaltpartikler tælles som dækgummi.

Udfordringer

1) Som nævnt indledningsvis forventes det, at dækgummi vil give et Ramansignal bestående af to brede toppe ved Ramanshiftværdier på 1300 og 1600 cm^{-1} . Dette kan ses i Figur 20, hvor der til venstre er målt et Ramanspektrum på en partikel fra et dækgummigranulat leveret

af virksomheden Genan og til højre er målt på en partikel fra asfaltgranulat leveret af virksomheden Arkil. Da disse spektre minder meget om hinanden i deres generelle udformning, var det ved projektets start uklart, om det ville være muligt at skelne mellem dem.



Figur 20. Venstre: Eksempel på et Ramanspektrum målt på dækgummigranulat. Højre: Eksempel på et Ramanspektrum målt på asfaltgranulat.

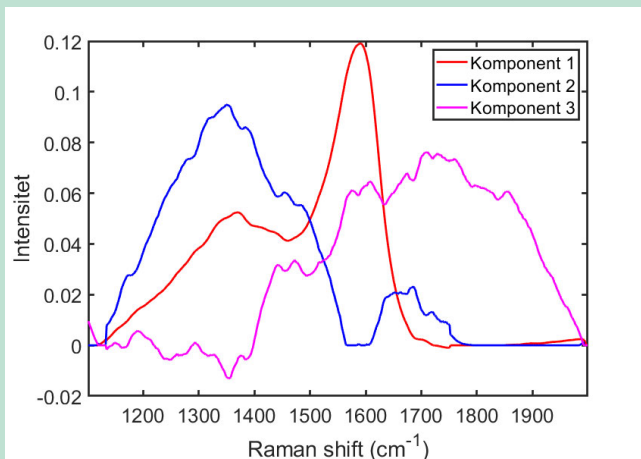
Udviklede løsninger

1) Problemet med at skelne asfalt fra gummi er løst ved en mere detaljeret analyse af den præcise form af signalet i de målte spektre. Dette er gjort med metoden MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares), som er en velkendt teknik fra det kemometriske område, der er særdeles effektiv til at adskille blandinger af signaler, der forekommer meget ens set med det blotte øje. Metoden bliver mere effektiv, jo flere spektre man benytter, og fungerer i korte træk ved, at man giver algoritmen alle de målte data på én gang og beder den om at beskrive signalerne som blandinger af nogle få enkeltkomponenter.

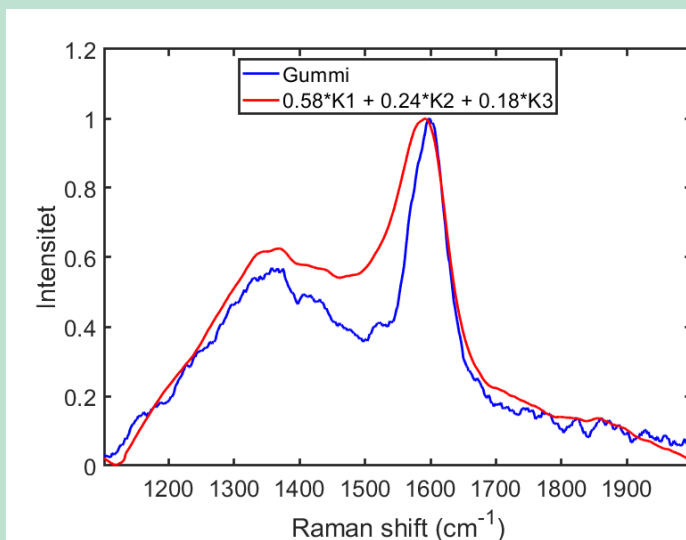
Som input til algoritmen er der benyttet et datasæt med målinger på 3625 partikler i dækgummigranulat fra Genan og 7763 partikler i asfaltgranulat fra Arkil. MCR-ALS-algoritmen er derefter benyttet til at beregne tre komponenter (Figur 21), på en sådan måde, at det fulde datasæt kan beskrives bedst muligt via positive linearkombinationer af komponenterne.

Et eksempel på hvad dette betyder i praksis, er illustreret i Figur 22, som viser et af de målte datasæt fra gummipartiklerne samt den bedste rekonstruktion (efterligning) af dette datasæt, der kan opnås ved at blande de tre komponenter ovenfor. Den bedste beskrivelse opnås ved en kombination bestående af 58 % af komponent 1, 24 % af komponent 2 og 18 % af komponent 3.

En anden måde at opfatte dette resultat på er, at kombinationen (0,58, 0,24, 0,18) repræsenterer hele det målte Ramanspektrum og kan opfattes som ét punkt i et 3D-koordinatsystem, hvor den første akse repræsenterer mængden af komponent 1, den anden akse mængden af komponent 2 og den tredje akse mængden af komponent 3. Formålet med denne tolkning bliver mere tydelig, når disse punkter, der repræsenterer kombinationen af de tre komponenter, plottes sammen for alle de målte data for gummi- og asfaltpartiklerne. Dette er vist i Figur 23 fra to forskellige vinkler. Her ses det, at de to materialetyper fordeler sig i hver sit område, hvilket betyder, at selvom målinger på asfalt og gummi ligner hinanden til forveksling, så kan de adskilles, når deres spektre beskrives som linearkombinationer af tre simple spektrale komponenter.

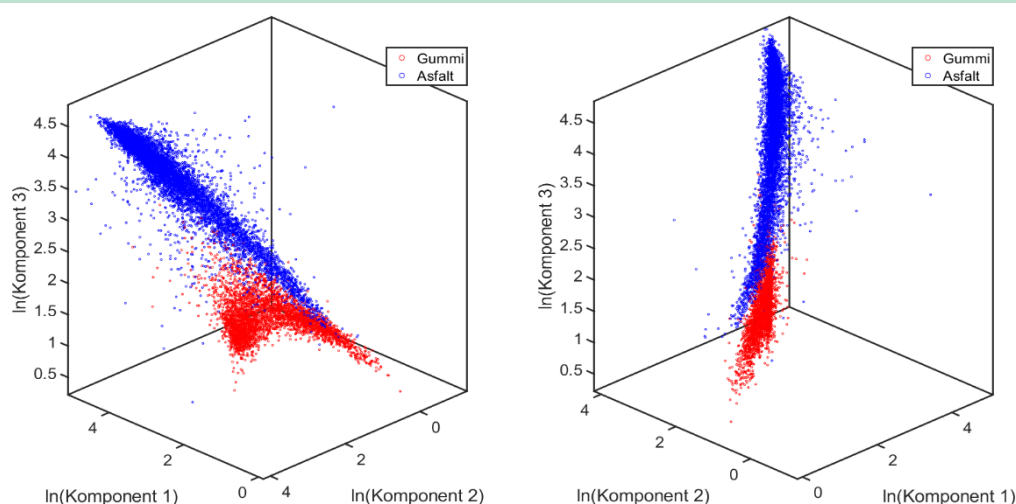


Figur 21. De tre komponenter, der er fremkommet ved MCR-ALS-analyse på et referencedatasæt med 3625 dækgummipartikler og 7763 asfaltpartikler. De tre komponenter udvælges af algoritmen på en måde, der sikrer, at de målte spektre kan beskrives bedst muligt som positive linearkombinationer af de tre.



Figur 22. Ramanspektrum af en gummipartikel (blå linje) sammen med det spektrum, der fremkommer ved en kombination af 58 % af komponent 1, 24 % komponent 2 og 18 % komponent 3 fra Figur 21. Disse tre tal, 0,58, 0,24 og 0,18, beskriver således det oprindelige datasæt på en kompakt måde.

Denne klare opdeling i to områder for hhv. gummi og asfalt danner udgangspunktet for identifikationen af dækgummi og frasorteringen af asfalt i nye prøver med ukendte partikler. Når der måles en ny prøve, udregnes der for hver målt partikel en sammensætning af de tre komponenter fra Figur 21, som beskriver det målte Ramanspektrum bedst muligt, og de tre tal, der fremkommer ved denne beregning, sammenlignes med målingerne på ren dækgummi og asfalt. Hvis den nye måling falder inden for det område, der udspændes af de målte gummipartikler i Figur 23, bliver den klassificeret som dækgummi. Hvis den falder inden for det område, der udspændes af de målte asfaltpartikler, bliver den klassificeret som asfalt, og hvis målingen falder uden for begge områder, konkluderes det blot, at partiklen efter al sandsynlighed ikke består af hverken asfalt eller dækgummi.



Figur 23. 3D-visualisering af de sammensætninger af komponenter fra Figur 21, der beskriver Ramansignalerne fra gummipartikler (røde punkter) og asfaltpartikler (blå punkter). De to figurer viser de samme data fra to forskellige perspektiver. Bemærk, at enhederne på de tre akser er logaritmen til mængden af hver komponent.

6.2.6 Bestemmelse af partikelstørrelse (Trin 7)

Formål

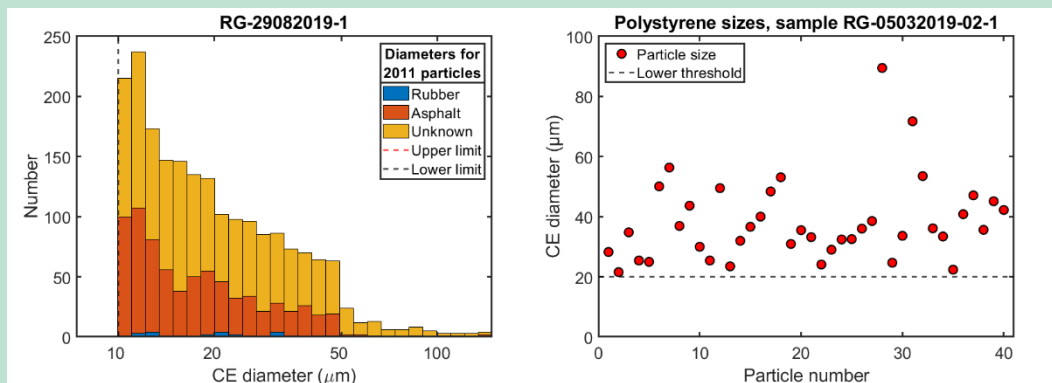
At bestemme størrelsen på alle partikler i prøven generelt, og størrelsen af mikroplast- og mikrogummipartikler i særdeleshed.

Udfordringer

1) Størrelsen af mikroplastpartikler er, sammen med mængden de forekommer i, en vigtig parameter i forhold til at vurdere miljøeffekter og risici. Det er derfor vigtigt, at metoden kan måle dette, men lige så væsentligt er det at være meget specifik omkring, hvad der overhovedet menes med begrebet "størrelse", og hvordan denne måles eller beregnes.

Udviklede løsninger

1) Som det blev vist under trin 1 og 2, bliver alle partiklerne på prøvefilteret afbilledet under mikroskop, inden der måles på dem individuelt med Ramanspektroskopi. I dette trin udnyttes den digitale billedbehandling, der allerede har fundet sted, til at beregne direkte estimater for partiklernes størrelse. For at få ét konsistent tal at omtale som "størrelsen" af partiklerne omregnes de individuelle arealer af partiklerne i billedet til cirkulær-ækvivalente diametre (CE-diameter). Denne diameter er den, som en cirkel vil have, hvis den har samme totale areal som partiklen. Da der for hver partikel enten er udført en måling af, hvad den består af (asfalt vs. gummi eller match til plastreferencer), kan størrelsesfordelingen også opdeles herefter. To eksempler på dette er vist i Figur 24. I figurens venstre side ses størrelsesfordelingen af alle partiklerne under målingen for mikrogummi i en urensset prøve fra afstrømmet regnvand (udtaget ved indløb til filterenhed under pilotforsøg i Bagsværd), mens der i højre side er vist CE-diameteren af de polystyrenpartikler detekteret i en filtreret prøve (udtaget ved udløb fra filterenhed under pilotforsøg i Pindstrup).



Figur 24. Til venstre ses størrelsesfordeling af partikler, opdelt efter type, målt i indløbet til filterenheden under pilotforsøg i Bagsværd. Til højre ses CE-diameter af de 40 polystyrenpartikler, der blev fundet i prøven fra udløbet fra filterenheden under pilotforsøg i Pindstrup.

6.2.7 Estimat af masser og total mikroplastkoncentration (Trin 8-10)

Formål

At estimere den samlede koncentration af mikroplast i prøven baseret på estimerede masser af enkeltpartikler.

Udfordringer

1) Efter trin 5 opnås en liste med CE-diametrene på alle de partikler, der er fundet for hver type referenceplastik samt for dækgummi. Disse størrelser skal benyttes til at estimere først den samlede masse mikroplast og mikrogummi og derefter koncentrationen (i $\mu\text{g/L}$) af mikroplast i den oprindelige prøve. Målingen med Ramanspektroskopi giver dog ikke direkte information om volumen eller højden af hver partikel, så denne parameter skal estimeres på en konsistent måde. Afhængigt af hvordan dette valg træffes, kan fejl i dette trin enten lede til over- eller underestimerer af den faktiske volumen af partiklerne.

2) Når der er opnået estimerer for volumen af de individuelle partikler, skal disse konverteres til estimerer for masser ved at gange volumen med densiteten af den givne partikel. Dette måles heller ikke særskilt, men skal i lighed med volumen i stedet estimeres på en konsistent måde. Visse plasttyper optræder næsten altid med den samme densitet, f.eks. polystyren, som primært forekommer med densiteter mellem 1,03 og 1,1 g/cm^3 (Matweb.com, polystyren), og valget af referencedensitet i dette område forventes derfor ikke at ville give anledning til større fejl. For andre plasttyper afhænger deres densitet meget af, hvilken applikation de benyttes i. Det gælder f.eks. for polyester, som forekommer med densiteter i et bredt spænd mellem 1,0 og 1,43 g/cm^3 (Matweb.com, polyester). Her vil den fejl, der begås ved at antage en given densitet, snarere afhænge af, hvor repræsentativt den valgte gennemsnitsværdi er for udledninger af denne type plast.

Udviklede løsninger

1) Det er i dette projekt besluttet at foretage den simple approksimation, at alle partikler er sfæriske, med den diameter der fremkommer ved omregning til cirkulære ækvivalente arealer (beskrevet i trin 5). Det forventes, at effekten af denne approksimation er en mindre overestimering af den samlede volumen af partiklerne.

2) Det er i dette projekt besluttet at benytte gennemsnitsværdier fra materialedatabasen MatWeb.com, hvor disse har været tilgængelige. En oversigt over de benyttede densiteter for plastreferencerne er angivet i Tabel 5. For polyethylen (PE) er der benyttet en gennemsnitsværdi for medium density-typen (MDPE). For dækgummi repræsenterer densiteten den værdi, der er angivet i databladet for dækgranulat fra Genan.

Tabel 5. Referencematerialer og antagne densiteter for hver type.

Materiale	Forkortelse	Antaget densitet
Polyamid (f.eks. nylon)	PA	1,15 g/cm ³
Polyethylen (medium density)	PE	0,95 g/cm ³
Polyethylen terephthalat (polyester)	PET	1,20 g/cm ³
Poly(metylmethakrylat)	PMMA	1,19 g/cm ³
Polypropylen	PP	0,91 g/cm ³
Polystyren- <i>block</i> -polyisopren (vejstriber)	PS-b-PIS	1,04 g/cm ³
Polystyren	PS	1,04 g/cm ³
Polytetrafluoroethylen (teflon)	PTFE	2,15 g/cm ³
Polyvinyl chlorid	PVC	1,38 g/cm ³
Polykarbonat	PC	1,20 g/cm ³
Polyphenylsulfon	PPSU	1,33 g/cm ³
Dækgummi	-	1,16 g/cm ³

7. Udvikling og demonstration af renseteknologi til fjernelse af mikroplast og mikrogummi i regnvandsbetingede udledninger

7.1 Rensebehov og erfaringer med teknologien

Mikroplast i regnvandsbetingede udledninger udgør en væsentlig del af den samlede belastning af mikroplast til vandmiljøet. Derfor har et af projektets hovedformål været at udvikle en renseløsning, som kan fjerne mikroplast og mikrogummi i afstrømmet regnvand, og som samtidig kan håndtere meget store og varierende vandmængder.

Udviklingen af en filterteknologi målrettet tilbageholdelse af mikroplast i regnvandsbetingede udledninger har taget udgangspunkt i Grimstrup Maskinforretnings velafprøvede filterenheder (mikrotromlesigte), som især anvendes i dambrug, hvor der er krav til effektiv rensning og høj hydraulisk kapacitet.

En tromlesigte består overordnet set af en roterende tromle, som fungerer som si, ved at vandet ledes igennem selve tromlen og filtreres gennem en filterdug på siderne af tromlen. Suspenderede stoffer tilbageholdes således på den indvendige overflade af filterdugen, som renholdes vha. returskyllning med en del af det rensede vand. Porestørrelse i filterdugen kan tilpasse den ønskede vandkvalitet.

Hos Grimstrup Maskinforretning er filtreringsenhederne opbygget af en rustfri tromle, hvor rammen er fremstillet af galvaniseret stål eller rustfrit stål afhængigt af anvendelsen. Grimstrup Maskinforretnings filtreringsenheder leveres i dag med en filterdug ned til 40 µm og er kombineret med et veludviklet renholdelsessystem baseret på returspuling af filtret. På Figur 25 ses et eksempel på en mikrotromlesigte fra Grimstrup Maskinforretning.

Idet mikroplastpartikler i afstrømmet regnvand ofte er mindre end 40 µm, var der i udviklingsarbejdet især fokus på at finde et mere finmasket filtertæppe (porestørrelse på 10 µm) og at tilpasse renholdelsessystemet med henblik på at sikre en effektiv rensning, driftssikkerhed og høj hydraulisk kapacitet.



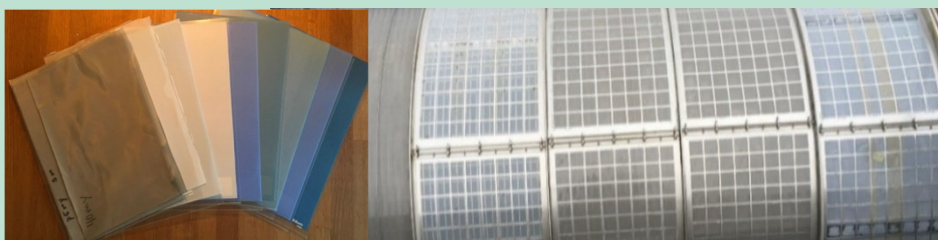
Figur 25. Mikrotromlesigte fra Grimstrup Maskinforretning i fuld størrelse.

7.2 Videreudvikling af renseteknologi målrettet rensning for mikroplast og -gummi

Udviklingen af filterteknologien har i projektet været baseret på indledningsvise tests i laboratorieskala og efterfølgende er en samlet renseløsning blevet konstrueret som pilotanlæg og har gennemgået en performance test med vand fra et dambrug. Slutteligt er teknologiens evne ift. at tilbageholde mikroplast og mikrogummi blevet afprøvet og dokumenteret ved onsite tests med afstrømmet regnvand i samarbejde med Syddjurs Spildevand A/S og Novafos A/S.

7.2.1 Udvalgelse og test af filtervæv

Med henblik på at finde det mest velegnede filtermateriale blev der ved projektets start foretaget en række laboratorietest med forskellige porestørrelser og typer (plast/metal) af filtervæv. Forskellige filterduge monteret og afprøvet i tromlesigte ses på Figur 26.



Figur 26. For at kunne tilbageholde partikler af mikroplast og -gummi var der i projektet behov for at finde en velegnet filterdug med en porestørrelse på 10 μm . Til venstre ses et udvalg af forskellige filterduge. Til højre ses forskellige filterduge monteret og testet på tromlefilter under laboratortests.

7.2.2 Optimering af renholdelsessystem

Finere filtervæv (<20 μm) kræver ofte en mere kompleks opbygning, hvor filtermaterialet er vævet sammen i flere lag for at opnå tilstrækkelig styrke. Den komplekse opbygning af vævet bevirkede, at filterdugen var vanskelig at renholde pga. større modstand i filteret ved returspuling. Det var derfor nødvendigt at udvikle et renholdelsessystem, som kunne sikre en automatisk og kontinuerlig renholdelse af filtervævet.

Grimstrup Maskinforretning adresserede denne udfordring ved at optimere på et af de spulesystemer, som virksomheden allerede anvender. Der blev således justeret på hhv. vandtryk/-flow samt antal og placering af spuledyser. På Figur 27 ses hvordan tre spuledyser med forskellige afstande til filterdugen blev testet.



Figur 27. Returspulingen af filterdugen blev udfordret af det fine filtervæv pga. større modstand i filteret. Udviklingen af et egnet spulesystem fokuserede derfor på at optimere både vandtryk og afstanden mellem dyser og filterduk.

7.2.3 Konstruktion af pilotanlægget

Den endelige renseløsning (pilotanlægget på Figur 28), som var skræddersyet til on-site rensning af afstrømmet regnvand, bestod af en mikrosigte (model GM55) udført med rustfast indre og ydrevæg i gennemtrængelig plade med en 10 µm filtervæv i PA og et samlet filterareal på 0,86 m² (Figur 29). For at sikre en kontinuerlig renholdelse af filterdugen, blev der tilkoblet et renholdelsessystem bestående af en spulepumpe, som var koblet til tre dyser med spulevand (0,14 L/s). Pilotanlægget blev konstrueret til at håndtere et regnvandsflow på 5,4 m³ /t, hvoraf 60 L/t ender som rejektvand med opkoncentreret suspenderet stof, herunder mikroplast og -gummi.

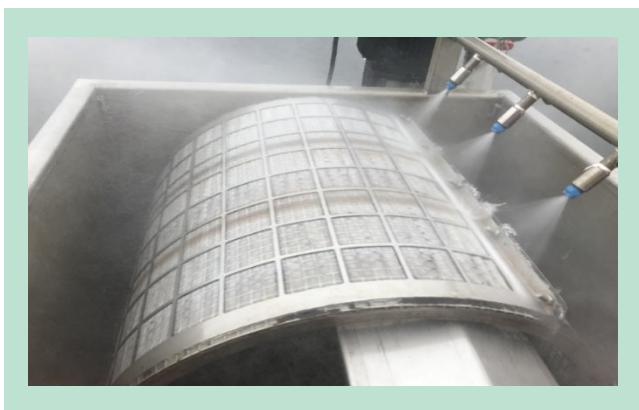
7.2.4 Performancetest af pilotanlægget

Driftsstabiliteten af renseløsningen blev undersøgt vha. en performancetest udført ved Sig Fiskeri i november og december 2018, hvor anlægget kørte non-stop to gange af en uges varighed. I testen blev vand fra Varde Å kontinuerligt ledt til en indløbsstrømle og dernæst pumpet op i en indløbskanal på dambruget og videre til pilotanlægget. Vandflowet til mikrosigten var kontinuert på 1,5 L/sek. (tæt på anlæggets maksimale flowkapacitet), mens rejektvandet udgjorde 1 L/min.

Performancetesten efterviste, at det med pilotanlægget var muligt at rense vandet kontinuerligt fra Varde Å med en 10 µm filterduk. En visuel vurdering af rejektvandet fastslog, at filterdugen tilbageholdt både organisk materiale og okker, mens det tilkoblede spulesystem samtidig viste sig særdeles effektivt i forhold til at renholde filterdugen.



Figur 28. Pilotanlægget med 10 µm filterdug kunne i performancetest med vand fra Varde Å tilbageholde partikulært materiale, herunder mikroplast og -gummi, mens det rensede vand passerede igennem. En del af det rensede vand blev efterfølgende ledt til dyserne og brugt til at renholde filterdugen.



Figur 29. Monteret renholdessystem til kontinuerlig renholdelse af filtervævet.

7.3 Demonstration af den udviklede løsning

Med henblik på at dokumentere renseseffekten af den udviklede filterteknologi har det primære fokus i dette projekt været på tilbageholdelsen af mikroplast og mikrogummi. Da der er tale om en mekanisk renseteknologi, antages det dog, at der er en tæt sammenhæng mellem rensesgraden for partikler generelt og for mikroplast/mikrogummi. Vurderingen af filterenhedens rensesevne er således baseret på målinger af suspenderet stof (SS), det samlede partikelvolumen samt på målinger af mikroplast og mikrogummi.

Pilotanlægget blev testet i hhv. Pindstrup ved et regnvandsbassin med et opland, hvor trafikbelastningen er relativ lav, og i Bagsværd ved en vejvandsbrønd, som tilføres afstrømmet regnvand fra et opland med høj trafikbelastning. Ved hver af de to testsites blev der i forbindelse med regnhændelser gennemført målekampagner af flere omgange. For at sikre at der i de opsamlede prøver var koncentrationer af mikroplast og -gummi, som kunne anses for repræsentative i forhold til afstrømmet regnvand fra det pågældende opland, blev forsøgene kørt på udvalgte tidspunkter, hvor det ikke havde regnet i dagene op til. Dermed havde der forud for forsøgene været mulighed for, at partikulære stoffer kunne akkumuleres på de befæstede arealer, blive suspenderet i regnvandet ved næstkommende regnhændelse og således

give et retvisende øjebliksbillede af, hvor meget mikroplast og -gummi, der findes i de regnvandsbetingede udledninger. Under forsøgene kørte pilotanlægget kontinuerligt med et indløbsflow på 1,5 L/sek., mens rejeckt vandet udgjorde 1 L/min.

Ved hver testsite blev der udtaget prøver i hhv. indløb og udløb fra pilotanlægget med henblik på at dokumentere rensegraden af den udviklede filterteknologi. Selve prøvetagningen forløb hen over en time, hvor der hvert 3. minut blev udtaget en delprøve (1 L) fra hhv. indløb og udløb af filteret. Delprøverne fra hver af de to strømme blev samlet i to blandingsprøver af 20 L, som efterfølgende blev transporteret til Teknologisk Institut, hvor de blev oprenset og analyseret for indholdet af mikroplast og -gummi. Prøver udtaget under forsøgene i Bagsværd blev desuden analyseret for suspenderet stof (SS) og partikelvolumen.

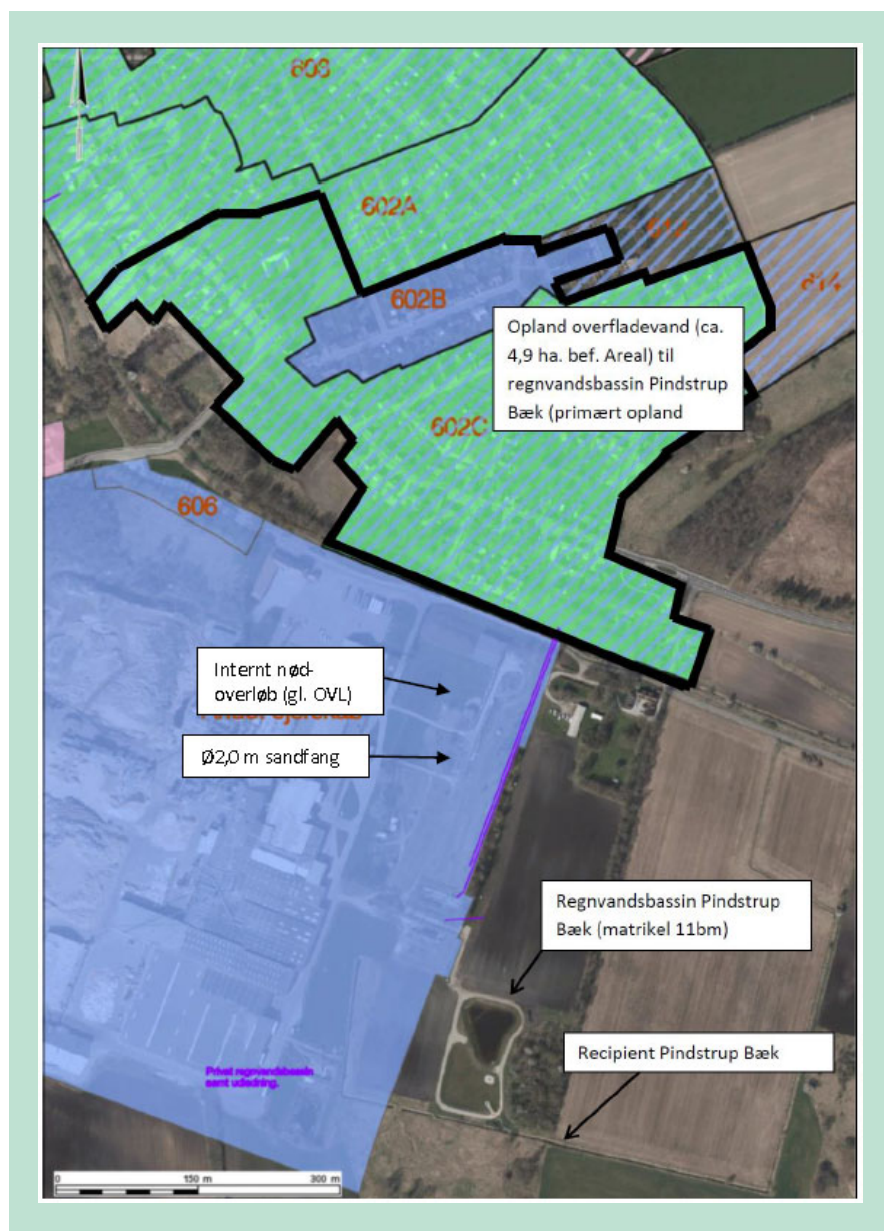
7.3.1 Pilotforsøg i Pindstrup

Pindstrup By, som ligger på Djursland mellem Auning, Ryomgård og Rønde, har omkring 790 indbyggere og består primært af private husstande og derudover af dagligvarehandel, daginstitutioner, idrætshal, forsamlingshus og handicapcenter. Desuden er der i byen to store virksomheder: Pindstrup Mosebrug, der har flyttet produktionsfaciliteterne og kun har hovedkontor i Pindstrup, og Kronospan (tidligere Novopan), der står for produktionen af ca. 50 % af alle spånplader i Danmark, og som også eksporterer til udlandet. Byen har i de seneste år gennemgået en større kloakreovering, så den i dag er 100 % separatkloakeret. Spildevand ledes således til rensningsanlæg, mens regnvand ledes til store regnvandsbassiner.

Pilotanlægget blev installeret ved Regnvandsbassin Pindstrup Bæk, som er placeret sydøst for hovedpumpestationen i byen nær Kronospan (Figur 30). Oplandet til Regnvandsbassin Pindstrup Bæk udgøres af ca. 4,9 ha befæstet areal med lav trafikale belastning. Det regnvand, der ledes til regnvandsbassinet, kommer især fra villakvartererne og fra hovedvejen Storegade, der løber gennem Pindstrup og er hovedfærdselsåre fra Auning gennem Pindstrup og Kolind til Grenå. Storegade er belastet med en del tung trafik. Spånpladeproducenten Kronospan udleder også i en vis udstrækning afstrømmet regnvand til bassinet.

Regnvandsbassin Pindstrup Bæk, som drives af Syddjurs Spildevand A/S, har et samlet volumen på over 3450 m³, hvoraf de 1250 m³ er vådvolumen, mens 2200 m³ udgør stuvningsvolumen. Bassinet udleder overfladevand til den øverste del af Pindstrup Bæk, som igen har udløb i Ryom Å ca. 600 m nedstrøms bassinudløb i Pindstrup Bæk.

Pilotanlægget blev installeret i Pindstrup i januar af 2019 (Figur 31), hvor det hen over vinter- og forårmånederne blev testet og optimeret, inden de endelige prøver blev udtaget i marts 2019.



Figur 30. Regnvandsbassin Pindstrup Bæk og opland (Syddjurs Spildevand A/S, 2017).



Figur 31. Ankomst af pilotanlægget til Regnvandsbassin Pindstrup Bæk (Foto: Niels Vester-gaard, Grinstrup Maskinforretning).

7.3.1.1 Resultater for fjernelse af mikroplast og -gummi

Resultaterne for måling af mikroplast og mikrogummi i indløb og udløb fra pilotanlægget under forsøg i Pindstrup er angivet i hhv. Tabel 6 og Tabel 7. I indløbsprøven blev der ved mikroplastmålingen målt på 8467 formodede partikler, mens der ved målingen af gummipartikler blev målt på 3502 formodede partikler. Til målingerne blev der oprenset prøvemateriale fra 0,50 liter prøve, og der blev målt på 1,07 cm² af filteret under mikroplastmålingen og på 1,04 cm² under mikrogummimålingen. På baggrund af resultaterne i Tabel 6 blev den samlede estimerede koncentration af mikroplast og mikrogummi beregnet til 151 µg/L, fordelt på 17 µg/L mikroplast og 134 µg/L mikrogummi. Blandt plasttyperne blev der udelukkende identificeret partikler bestående af polystyren.

I udløbsprøven blev der ved mikroplastmålingen målt på 21814 formodede partikler, mens der ved målingen af gummipartikler blev målt på 4181 formodede partikler. Til målingerne blev der oprenset prøvemateriale fra 0,48 liter prøve, og der blev målt på 1,24 cm² af filteret under mikroplastmålingen og på 1,39 cm² under mikrogummimålingen. På baggrund af resultaterne i Tabel 7 blev den samlede estimerede koncentration af mikroplast og mikrogummi beregnet til 47,1 µg/L, fordelt på 46,9 µg/L mikroplast og 0,2 µg/L mikrogummi. Som for indløbet var polystyren den plasttype, der primært blev observeret, efterfulgt af polypropylen.

Baseret på de samlede koncentrationer af mikroplast og mikrogummi i hhv. indløb og udløb blev der ved forsøget i Pindstrup opnået en kombineret rensegrad for mikroplast og mikrogummi på 72 %.

Som det fremgår af de ovenstående afsnit, er den beregnede mikroplastkoncentration større i udløbet (46,9 µg/L) end i indløbet (17 µg/L). Samtidig er det totale antal fundne plastikpartikler i begge tilfælde meget lavt (< 60), og det vurderes derfor at de estimerede koncentrationer ligger tæt på den nedre grænse for, hvad der kan måles ved den benyttede kombination af oprenset prøvevolumen og måleområde på filteret. Til sammenligning er der i indløbet til 10 danske renseanlæg målt mikroplastkoncentrationer, der ligger mindst en størrelsesorden højere, end de niveauer der er fundet her (Simon, M. et al., 2018).

Der har i dette projekt ikke været ressourcer til at foretage kvantitative undersøgelser eller simuleringer af, hvordan måleusikkerheden på de estimerede mikroplastkoncentrationer afhænger af prøvevolumen, partikelstørrelse og andre faktorer. Indtil sådanne undersøgelser

foreligger, er det således ikke muligt at sætte præcise tal på, hvor stor usikkerhed, der er forbundet med de beregnede mikroplastkoncentrationer præsenteret her.

Tabel 6. Resultater for måling af mikroplast og mikrogummi i indløbet til filterenheden under forsøget i Pindstrup.

Materiale	Antal fundne partikler	Størrelse, D[4,3] (µm)	Samlet masse estimat (µg)	Estimat for hele prøven (µg)
PA	0	-	-	-
PE	0	-	-	-
PET	0	-	-	-
PMMA	0	-	-	-
PP	0	-	-	-
PS-b-PIS	0	-	-	-
PS	51	34	0,82	8,7
PTFE	0	-	-	-
PVC	0	-	-	-
PC	0	-	-	-
PPSU	0	-	-	-
Dækgummi	1584	21	6,14	67,0
I alt	1635	-	6,96	75,7

Tabel 7. Resultater for måling af mikroplast og mikrogummi i udløbet fra filterenheden under forsøget i Pindstrup.

Materiale	Antal fundne partikler	Størrelse, D[4,3] (µm)	Samlet masse estimat (µg)	Estimat for hele prøven (µg)
PA	0	-	-	-
PE	1	39	0,03	0,3
PET	1	20	0,01	0,1
PMMA	0	-	-	-
PP	12	50	0,44	4,1
PS-b-PIS	0	-	-	-
PS	40	57	1,76	16,0
PTFE	0	-	-	-
PVC	0	-	-	-
PC	1	38	0,03	0,3
PPSU	7	39	0,20	1,8
Dækgummi	5	18	0,01	0,1
I alt	63	-	2,48	22,6

7.3.2 Pilotforsøg i Bagsværd

Pilotanlægget blev i sommeren 2019 flyttet fra Pindstrup til Bagsværd på Sjælland, hvor det blev bygget ind i en kasse af krydsfiner, således at det var sikret i forhold til forbipasserende samt i ly for regn. Pilotanlægget blev installeret på et grønt areal ved Bagsværdvej (se Figur) og tilkoblet en vejvandsbrønd (BSR0100), som hører under Novafos A/S. Brønden samler det afstrømmede regnvand fra Bagsværdvej via et separat vejafvandingssystem (Ø 600 mm), og

oplandet til brønden udgøres af ca. 5,4 ha med en befæstelsesgrad på ca. 90-95 %. Fra brønden ledes det afstrømmede regnvand videre til en grøft og derfra videre til Bagsværd Sø. Bagsværdvej er en kommunal vej med en hastighedsbegrænsning på 60 km/t og en daglig trafikbelastning på mere end 16.000 køretøjer. Der er således tale om et opland med høj trafikbelastning og dermed et potentielt højt bidrag af mikrogummi fra bildæk. Endvidere er der et større vejkryds med lyssignal, så der sker mange opbremsninger og accelerationer, hvilket også antages at have effekt på afslid af mikrogummi fra bildæk.



Figur 32. Øverst ses pilotanlægget, som blev indbygget i en trækasse ved test i Bagsværd, da anlægget stod i et åbent miljø. I midten ses et kort over oplandsarealet, som leder regnvand til vejvandsbrønd BSR0100. Nederst ses selve testsitet.

7.3.2.1 Resultater for fjernelse af mikroplast og -gummi

Resultaterne for måling af mikroplast og mikrogummi i indløb og udløb fra pilotanlægget under forsøg i Bagsværd er angivet i hhv. Tabel 8 og Tabel 9. I indløbsprøven blev der ved mikroplastmålingen målt på 2380 formodede partikler, mens der ved målingen af gummipartikler blev målt på 2064 formodede partikler. Til målingerne blev der oprenset prøvemateriale fra 1,00 liter prøve, og der blev målt på 1,04 cm² af filteret under mikroplastmålingen og på 1,04 cm² under mikrogummimålingen. På baggrund af resultaterne i Tabel 8 blev den samlede estimerede koncentration af mikroplast og mikrogummi beregnet til 226,3 µg/L, fordelt på 222,2 µg/L mikroplast og 4,1 µg/L mikrogummi. Mikroplastfraktionen domineres i både partikelantal og samlet masse af de tre plasttyper polystyren, polyethylen og polypropylen. Det bør bemærkes, at det, når måleusikkerheden tages i betragtning, ikke kan afvises, at den sande mikrogummikoncentration er nul.

I udløbsprøven blev der ved mikroplastmålingen målt på 905 formodede partikler, mens der ved målingen af gummipartikler blev målt på 279 formodede partikler. Til målingerne blev der oprenset prøvemateriale fra 1,00 liter prøve, og der blev målt på 1,04 cm² af filteret under mikroplastmålingen og på 1,04 cm² under mikrogummimålingen. På baggrund af resultaterne i Tabel 9 blev den samlede estimerede koncentration af mikroplast og mikrogummi 89,7 µg/L, fordelt på 78,4 µg/L mikroplast og 11,3 µg/L mikrogummi. I lighed med indløbsprøven domineres mikroplastfraktionen af polystyren, polyethylen og polypropylen, både i partikelantal og samlet masse. For denne prøve observeres der også en meget lav koncentration af mikrogummi.

Baseret på de samlede koncentrationer af mikroplast og mikrogummi i hhv. indløb og udløb blev der ved forsøget i Bagsværd opnået en kombineret rensegrad for mikroplast og mikrogummi på 60 %.

Tabel 8. Resultater for måling af mikroplast og mikrogummi i indløbet til filterenheden under forsøget i Bagsværd.

Materiale	Antal fundne partikler	Størrelse, D[4,3] (µm)	Samlet masse estimat (µg)	Estimat for hele prøven (µg)
PA	0	-	-	-
PE	27	105	2,77	30,3
PET	1	67	0,19	2,1
PMMA	1	22	0,01	0,1
PP	52	50	1,73	18,9
PS-b-PIS	0	-	-	-
PS	86	113	15,6	170,8
PTFE	0	-	-	-
PVC	0	-	-	-
PC	0	-	-	-
PPSU	0	-	-	-
Dækgummi	26	41	0,37	4,1
I alt	193	-	20,7	226,3

Tabel 9. Resultater for måling af mikroplast og mikrogummi i udløbet til filterenheden under forsøget i Bagsværd.

Materiale	Antal fundne partikler	Størrelse, D[4,3] (µm)	Samlet masse estimat (µg)	Estimat for hele prøven (µg)
PA	0	-	-	-
PE	11	87	0,78	8,6
PET	1	38	0,03	0,4
PMMA	0	-	-	-
PP	39	95	2,90	31,7
PS-b-PIS	0	-	-	-
PS	26	63	1,86	20,3
PTFE	0	-	-	-
PVC	0	-	-	-
PC	0	-	-	-
PPSU	4	125	1,60	17,4
Dæk gummi	4	104	1,03	11,3
I alt	85	-	8,2	89,7

7.3.2.2 Tilbageholdelse af partikler generelt

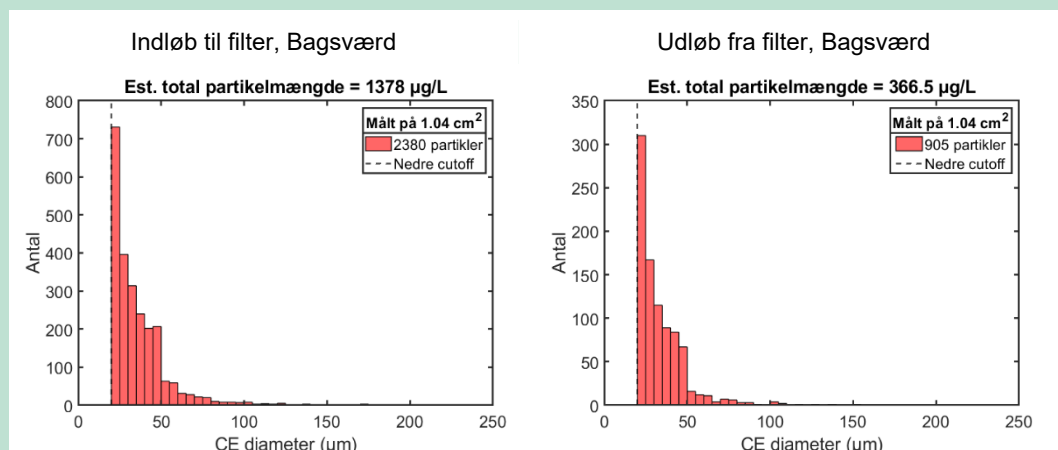
I Bagsværd blev der ligeledes udtaget separate prøver til måling af suspenderet stof (tredobbel bestemmelse) hhv. før og efter filterenheden. Resultaterne, som fremgår af Tabel 9, viser, at >95 % af det suspenderet stof tilbageholdes af mikro-tromlesigten.

Tabel 10. Resultater og standardafvigelse for måling af suspenderet stof i indløb og udløb fra filterenheden under forsøget i Bagsværd (tredobbel bestemmelse).

Prøve	Suspenderet stof
Indløb filter	16,1 ± 3,1 mg/L
Udløb filter	0,7 ± 0,3 mg/L
Rensegrad	95,4 ± 0,2 %

En anden simpel måde at undersøge rensegraden af filterteknologien er ved at estimere den samlede koncentration (i µg/L) af partikler før og efter filteret for fuldt oprensede og densitets-separerede prøver. Hvis oprensningen for mikroplast og mikrogummi fungerede perfekt, ville den samlede partikelmængde være det samme som den samlede mikroplastmængde. Som det ses nedenfor, er dette dog ikke tilfældet, da mikroplast og mikrogummi tilsammen kun udgør cirka 10 % af den samlede mængde partikler.

Figur 33 til venstre, viser et antalsvægtet størrelseshistogram for alle de fundne partikler større end 20 µm i det målte område på filteret fra den oprensede indløbsprøve fra Bagsværd. Den totale mængde er beregnet ved at antage, at partiklerne er sfæriske med en densitet på 1,0 g/cm³. Ved hjælp af denne approksimation opnås et estimat for den totale massekoncentration på 1378 µg/L. Dette tal er en faktor 10 mindre end SS-målingen, hvilket synes realistisk, da der er tale om en prøve, der har været gennem den fulde oprensning, inklusive densitetsseparation.



Figur 33. Målte størrelser af partikler inden for et område på 1,04 cm² på filtrene med de oprensede prøver fra Bagsværd. Resultater for ind- og udløbsprøve ses hhv. i figuren til venstre og til højre. Den samlede partikelmængde er for begge prøver estimeret ved at antage, at alle partikler er sfæriske med en densitet på 1,0 g/cm³.

Figur 33 til højre, viser et antalsvægtet størrelseshistogram for alle de fundne partikler større end 20 µm i det målte område på filteret fra den oprensede udløbsprøve fra Bagsværd. Den totale mængde er beregnet ved at antage, at partiklerne er sfæriske med en densitet på 1,0 g/cm³. Ved hjælp af denne approksimation opnås et estimat for den totale massekoncentration på 367 µg/L. Dette tal er en faktor to mindre end SS-målingen, hvilket er interessant, da det kan indikere, at de partikler, som passerer igennem filteret, i højere grad er af den type, som prøveoprensningen er designet til at bibeholde. Med andre ord kan det indikere, at der er en relativt mindre andel af partiklerne i udløbet, som består af sand og biologisk materiale.

Forholdet mellem partikelmængden før og efter filteret målt på denne måde giver en rensegrad på 73 %, hvilket er mindre end set ved SS-målingen. Det er meget svært at opnå en kvantitativ usikkerhed på dette tal, hvorfor det vælges at antage, at den er på mindst 10 %.

8. Den udviklede filterteknologis potentielle anvendelse i praksis

Resultaterne fra pilotforsøg i Pinstrup viste, at filterteknologien var i stand til at reducere det samlede indhold af mikroplast og mikro-gummi med 69 %. Tilsvarende blev der ved pilotforsøg i Bagsværd opnået en reduktion på 60 %. Baseret på disse tal kan der altså opnås en stor miljøgevinst ift. at reducere udledningen af mikroplast og -gummi ved at implementere denne type filterteknologi til rensning af regnvandsbetingede udledninger. Omend det i praksis kan være forbundet med en række udfordringer at implementere og drifte denne type renseløsning, så er der tydeligvis et incitament til at arbejde med de muligheder og perspektiver, der foreligger.

I det følgende beskrives de økonomiske aspekter, miljømæssige gevinster og driftsmæssige udfordringer ift. installering og drift af den udviklede filterteknologi.

8.1 Etablerings- og driftsomkostninger

Med udgangspunkt i Grimstrup Maskinforretning største tromlesigte, model GM8-200 med en filterdug med en porestørrelse på 10 µm, vil den forventede kapacitet være minimum 50 L/sek, hvilket svarer til 1,5 mio. m³ vand om året. Den estimerede etableringspris for anlæggets maskinelle dele estimeres til 400.000 kr. eksklusive installering. Det skønnes, at strømforbruget vil være ca. 5 kw/h og de årlige omkostninger til service og udskiftning af filterdug forventes at være 10-50.000 kr. Ved en afskrivning af anlægget på 10 år samt strømforbrug og vedligeholdelse koster anlægget ca. 150.000kr om året, hvilket svarer til 0,10 kr. pr m³ rensset vand, hvis anlæggets kapacitet udnyttes fuldt ud, dvs. installeres ved udløbet til et regnvandsbassin. For at få den mest fordelagtige renseløsning, hvor der ikke er et regnvandsbassin, skal anlæggets design og dermed kapacitet vurderes ud fra de varierende vandmængder på den konkrete lokation.

I forhold til at håndtere rejeckt vand og slam kan dette løses ved montere en 10 µm filterpose, f.eks. en Geotube, som kontinuerligt kan opsamle slammet og gradvist dræne vandet af. Udover mikroplast og -gummi vil slammet også indeholde organisk materiale, sand m.m., hvilket hurtigt kan fylde posen op og potentielt kræve, at den ofte skal skiftes. Afhængigt af belastningen af anlægget vil selve håndteringen og bortskaffelsen af rejeckt vand og slam altså udgøre en betydelig del af driftsomkostningerne til den samlede løsning.

8.2 Installering og drift af den udviklede teknologi

Blandt forsyningsvirksomhederne er der i de senere år kommet mere og mere fokus på renseteknologier, der ikke fylder meget, og som effektivt kan rense regnvandsbetingede udledninger - bl.a. for suspenderede stoffer (herunder mikroplast) - inden udledning til recipient. Implementeringen af den udviklede filterteknologi kan i denne sammenhæng opfylde mange af de egenskaber, som forsyningerne efterspørger. Først og fremmest kræver anlægget kun meget lidt plads – Grimstrups største model måler kun 5*2,5*2,5 meter. Den udviklede filterteknologi er tilmed både robust og driftssikker og kræver kun minimalt tilsyn og vedligeholdelse viser erfaringer fra dambrug.

Implementeringen af den udviklede filterteknologi i forbindelse med regnvandsbetingede udledninger har uden tvivl mange fordele. Der er dog også en del udfordringer forbundet med etableringen af denne type renseløsning. Nogle af disse er beskrevet i det følgende:

I de våde regnvandsbassiner kan grene, blade og lignende føre til tilstopning og skade på filterduen, hvis dette ledes med vandet direkte til mikrotromlesigten. Der kan således være behov for at installere en indløbstrømle opstrøms tromlesigten for at beskytte mikrotromlesigten. Denne løsning anvendes typisk i forbindelse med rensning af vand til dambrug, hvor indløbstrømsigten placeres i indløbet til dambruget og fungerer ved, at indtagsvand fra vandløb løber gennem tromlens yderside, som består af perforeret plade (1-6 mm hulstørrelse). Tromlen roterer kontinuerligt, således at grøde og andre fraserterede materialer fra vandløbet føres videre i vandløbet. På tilsvarende vis kan en indløbstrømsigte monteres på et regnvandsbassin opstrøms selve mikrosigten.

Selve placeringen og udformningen af de våde regnvandsbassiner kan være en udfordring ift. at installere og drive en mikrotromlesigte. Desuden kræver driften af anlægget, at der er elektricitet til rådighed, hvilket oftest vil være en udfordring i forhold til placeringen af regnvandsbassiner. Denne udfordring kan dog løses vha. solceller og batterier evt. kombineret med stop-go drift vha. en sensor, som registrerer, når der ledes vand til anlægget (pumpen).

Hvis renseteknologien skal anvendes i forbindelse med en regnvandsbrønd, er det en udfordring at kunne pumpe hele vandstrømmen til anlægget. Hvis kun en delstrøm ledes til anlægget, skal der tages højde for hvorfra i vandsøjlen vandet pumpes. Meget mikroplast forventes at ligge i vandoverfladen, mens sammensmeltede partikler af mikrogummi, asfalt og sand har en højere densitet og kan forventes at være midt eller nederst i vandsøjlen. I prøverne udtaget under pilotforsøg i Bagsværd blev der kun fundet meget få partikler af dækgummi i indløbet til tilteret, hvilket måske kan skyldes, at størstedelen af denne type partikler allerede afsættes i rørledningen, inden vandet når selve filteret. Denne betragtning kan derfor argumentere for, at placeringen af indløbspumpen såvel som renseteknologien bør overvejes nøje.

I perioder med temperaturer under frysepunktet vil anlægget være sårbart ift. frostsprængninger, hvorfor det i disse tilfælde anbefales at indstille driften. Det kan dermed ikke udelukkes, at en del af den årlige regnvandsmængde risikerer at blive ledt urensset til recipienten.

8.3 De miljømæssige gevinster

Miljømæssigt vil der kunne opnås en betydelig gevinst ved at rense for mikroplast på de regnvandsbetingede udledninger, som står for langt den største udledning af mikroplast. Dette konkluderes på baggrund af Miljøstyrelsen kortlægning fra 2015 (Miljøstyrelsen, 2015.) Beregninger med tal fra rapporten viser, at udledningen af mikroplast fra de regnvandsbetingede udledninger som middelværdi udgør ca. 1000 tons/år. Ud af mikroplasten udgør gummistøv og -rester fra bildæk isoleret set et signifikant miljøproblem, da de regnvandsbetingede udledninger ifølge rapporten tegner sig for en udledning på 840 tons/år, hvilket er ca. 5 gange så meget som udledningen fra renseanlæggene.

Bildæk indeholder ud over gummi også tungmetaller og miljøfremmede stoffer, og en fjernelse af gummi fra regnvandsbetingede udledninger vil derfor også reducere udledningen af tungmetaller til vandmiljøet. Den seneste undersøgelse af miljøfremmede stoffer og tungmetaller i det danske vandmiljø viser fx et signifikant større indhold af zink i sedimentet i de vandløb, der modtager vand fra regnvandsbetingede udledninger, end de vandløb, der primært modtager vand fra landbruget, (Novana, 2015)

8.4 Markedspotential

Den udviklede filterteknologi vil være den første danskproducerede enhed til at fjerne mikroplastpartikler i afstrømmet regnvand, hvilket vil give Grimstrup Maskinforretning en forkant på det danske marked. Renseteknologien forventes at stå tilsvarende stærkt i udlandet.

Den udviklede filterteknologi tager afsæt i en teknologi, som Grimstrup Maskinforretning allerede sælger til bl.a. dambrug i både Danmark og udlandet. Det forventes derfor, at den nyudviklede teknologi kan være salgsklar i løbet af 2020 og igennem samarbejdspartnere kan nå kunder i både ind- og udland.

Sammenlignet med andre filtreringsløsninger, som eksempelvis membraner, der også vil kunne fjerne partikler mindre end 10 µm, er den udviklede filterteknologi yderst konkurrencedygtig, både hvad angår etablerings- og driftsomkostninger. Det vil dog ikke være rentabelt, hverken økonomisk eller miljømæssigt, at rense på alle de små regnvandsbetingede udledninger. Den udviklede filterteknologi er derfor tiltænkt de større regnvandsbetingede udledninger, hvor den miljømæssige effekt vurderes at være størst og dermed kan stå mål med de nødvendige investeringer.

Hvorvidt der politisk stilles krav i forhold til udledningen af mikroplast fra regnvandsbetingede udledninger, er dog helt afgørende for teknologiens markedspotentiale inden for dette område. Såfremt der kommer udledningskrav i forhold til mikroplast og -gummi, og der således også bliver et økonomisk incitament for forsyninger og kommuner i at investere i denne type renseløsning, vurderes det, at der i Danmark alene er et behov for ca. 500 filtreringsenheder til relevante regnvandsbetingede udledninger over de næste 10 år. Idet den udviklede teknologi giver mulighed for filtrering ned til 10 µm, vil filterteknologien ydermere kunne implementeres som efterpolering for mikroplast og -gummi samt andre partikulære forbindelser på allerede eksisterende renseanlæg. I industriel sammenhæng vil løsningen ligeledes kunne finde bred anvendelse både i nationalt og i internationalt.

Hvis der mod forventning i fremtiden ikke kommer et krav om at rense regnvandsbetingede udledninger for mikroplast, vil der formentlig ikke kunne sælges mange enheder til dette formål. Teknologien vil dog forsat være relevant i forhold til fjernelse af suspenderede stoffer generelt.

9. Referencer

Babuponnusami og Muthukumar, 2014

"A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment". Babu Ponnusami, Karuppan Muthukumar, Journal of Environmental Chemical Engineering 2(1):557–572

Brown, T. et al., 2010

Chemistry: The Central Science. T.E. Brown, H. Eugene LeMay, B.E. Bursten, C. Murphy, P. Woodward, M.E. Stoltzfus. Pearson Education, 2017. ISBN: 0134554574, 9780134554570

Councell, T. et al., 2004

"Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment". T.B. Councell, K.U. Duckenfield, E.R. Landa, E. Callender. (2004). Environmental Science and Technology, 38, 4206-4214.

Kühn, S. et al., 2017

The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms. S, Kühn, B. van Werven, A. van Oyen, A. Meijboom, E.L. Bravo Rebolledo, J.A. van Franeker. (2017). Marine Pollution Bulletin, 115, 86-90. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.034.

López-Chávez, E. et al., 2007

"Methodology for Predicting the Phase Envelope of a Heavy Crude Oil and Its Asphaltene Deposition Onset". E. López-Chávez, J. Pacheco, J.-M. Martínez-Magadán, F. De, F. Castillo-Alvarado, C. Soto-Figueroa, I. García-Cruz. (2007). Petroleum Science and Technology, 25, 67-80. DOI: 10.1080/10916460601054180.

Matweb.com, polystyren

"Overview of materials for Polystyrene"

<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=1c41e50c2e324e00b0c4e419ca780304>
Tilgået d. 5 november 2019

Matweb.com, polyester

"Overview of materials for Polyester Thermoplastic Elastomer"

<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=0619837e5f584a1f8c5e6f692952898a>
Tilgået d. 5 november 2019

Miljøstyrelsen, 2015

"Microplastics - Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark" Environmental project No. 1793, 2015

MUDP, 2015

MUDP-projekt med titlen "Båndfilterteknologiens potentiale for at fjerne mikroplast i kombination med organisk stof i renseanlægs primærdel". Miljøprojekt nr. 2016. ISBN: 978-87-93710-29-0

Novana, 2015

"Miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet - Novana. Tilstand og udvikling 2004-2012." Aarhus Universitet 2015. ISBN: 978-87-7156-129-6

Sadezky, A. et al. 2005

"Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and

structural information". A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl. (2005). Carbon, 43, 1731–1742. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018

Schmidt og Noack, 2000

"Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges." M.W.I. Schmidt, A.G. Noack. (2000). Global Biogeochemical Cycles, 14, 777-793. DOI: 10.1029/1999GB001208

Simon, M. et al, 2018

"Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging." M. Simon, N. van Alst, J. Vollertsen. (2018). Water Research, 142, 1-9. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.019

Syddjurs Spildevand A/S, 2017

"Regnvandsbassin Pindstrup Bæk, Pindstrup - Funktions- og driftsvejledning", Syddjurs Spildevand A/S, 2017. Ikke publiceret.

VTUF, 2015

Udvikling af valide analysemetoder og screening af mikroplast i spildevandsanlæg. P.H. Nielsen, S. Antonsen, H. Løkkegaard, (2015). VTUF-projekt nr. 7820.2015

Nielsen, M. et al., 2018

"No Lego in my Effluent Please - Danish Perspective on Microplastics". M. Nielsen, M. Køcks, S. Frølich, J. Schjøth-Eskesen, P. Nielsen, C.N. Nerea, P. Maribo, H. Løkkegaard. (2018). 91st Annual Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference (WEFTEC 2018): Proceedings, 3458-3468.

Udvikling af teknologi til fjernelse af mikroplast fra regnvandsbetingede udledninger

Projektet "Udvikling af teknologi til fjernelse af mikroplast fra regnvandsbetingede udledninger" er udført med det hovedformålet dels at udvikle en filterteknologi til fjernelse af mikroplast i afstrømmet regnvand, herunder især gummipartikler, og dels at videreudvikle eksisterende analysemetoder til måling af mikroplast til også at inkludere mikrogummi.

I projektet er det lykket, at udviklet en markant forbedret metode til måling af mikroplast og -gummi ned til 10 µm i størrelse, hvor både type og masse kan bestemmes for et stort antal partikler - typisk mellem 10.000 og 30.000 partikler i én prøve. Metoden er i stand til at identificere alle almindelige typer brugsplast samt dæk gummi, og samtidigt frasortere andre uvedkommende materialer såsom sand og asfalt. Desuden kan målemetoden give til et estimat af den samlede masse af gummi og plasttyperne i en given prøve.

I projektet er der endvidere udviklet en filterteknologi til fjernelse af mikroplast og -gummi. Teknologien blev først udviklet på laboratorieniveau. Baseret på resultaterne fra arbejdet i laboratoriet blev der designet og bygget et pilotanlæg, som efterfølgende blev testet på afstrømmet regnvand ved to pilotforsøg. Resultaterne viste, at filterteknologien var i stand til at reducere det samlede indhold af mikroplast og mikrogummi i det afstømmede regnvand med hhv. 60 % og 69%.

Der er afslutningsvis foretaget en vurdering af det miljømæssige, økonomiske og tekniske potentiale ved implementering af filterenheden på regnvandsbetingede udledninger.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk