

Partikelbårne biocider

Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 196

April 2021

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere: Alvise Vianello, Inst. f. Byggeri – Vand og Miljø, Aalborg Universitet Ulla Bollmann, Inst. f. Miljøvidenskab, Aarhus Universitet Kai Bester, Inst. f. Miljøvidenskab, Aarhus Universitet Jes Vollertsen, Inst. f. Byggeri – Vand og Miljø, Aalborg Universitet

ISBN: 978-87-7038-293-9

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.	Forkortelser	6
3.	Sammenfatning	7
4.	Summary	9
5.	Introduktion	11
5.1	Baggrund	11
5.2	Anvendelse af biocidholdige stoffer i byggematerialer	11
5.3	Slid og nedbrydning overfladematerialer	12
5.4	Anvendelse af biocidholdige stoffer i bundmaling	12
5.5	Biocidholdige partikler som vektorer	13
5.6	Identifikation af polymerbaserede mikropartikler	13
6.	Formål og hypoteser	15
7.	Metoder	16
7.1	Udvikling af metoder for bestemmelse af malingspartikler i naturlige prøver	16
7.1.1	μFTIR	16
7.1.2	μFTIR billedanalγse	17
7.1.3	Ekstraktion af malingspartikler fra naturlige prøver	19
7.1.4	Ekstraktionsmetode for malingspartikler fra jord og sediment	21
7.1.4.1	Referencepartikler	21
7.1.4.2	Validering af partikelstørrelser	22
7.1.4.3	Densitet af malingsfragmenter	22
7.1.4.4	Bibliotek over spektre	23
7.1.4.5	Udvikling af separationsmetode	24
7.1.4.6	Flotation af en almindelig jord	24
7.1.4.7	To-fase separation	24
7.1.4.8	Evaluering af metode på en jordprøve fra en marina	25
7.1.5	Kemisk analyse af prøver for organiske biocider	26
7.2	Dannelse af biocidholdige partikler og frigivelse ved mekanisk belasting	27
7.2.1	Nedbrydning af facadematerialer under mekanisk stress	27
7.2.1.1	Konstruktion af paneler	27
7.2.1.2	Naturlig og kunstig forvitring af facadeelementer	28
7.2.2	Dannelse af biocidholdige partikler ved mekanisk belastning	29
7.2.2.1	Stressforsøg 1	29
7.2.2.2	Stressforsøg 2	30
7.2.3	Dannelse af biocidholdige partikler ved sandblæsning	30
7.3	Frigivelse af biocider fra malingspartikler	31
7.3.1	Udvaskning af organiske biocider fra malingspartikler	31
7.3.1.1	Fremstilling af malingspartikler	31
7.3.1.2	Udvaskning af biocider under kontrollerede forhold	32
7.3.1.3	Udvaskning af biocider i et porøst medie (sand)	32

7.3.2	Udvaskning af uorganiske biocider fra malingspartikler	33					
7.3.2.1	Forvitring af partikler	33					
7.3.2.2	Udvaskning	33					
7.3.2.3	Kemisk analyse	33					
7.4	Biocidholdige partikler i miljøet	33					
7.4.1	Biocidholdige partikler i regnafstrømning	33					
7.4.1.1	Prøvetagning	34					
7.4.1.2	Behandling af prøver af bassinvand	35					
7.4.1.3	Behandling af prøver af bassinsediment	36					
7.4.2	Biocidholdige partikler i jord og sediment fra en marina	38					
7.4.2.1	Prøveforberedelse	38					
7.4.2.2	Tungmetaller og organiske biocider	39					
7.4.3	Biocidholdige partikler i støv fra sandblæsning af en facade	40					
7.4.3.1	Prøvetagning	40					
7.4.3.2	Prøveforberedelse til mikromaling- og mikroplastanalyse	41					
8.	Resultat og diskussion	42					
8.1	Udvikling af metoder for bestemmelse af malingspartikler i naturlige prøver	42					
8.1.1	Referencepartiklers størrelse	42					
8.1.2	Massefylde af referencepartikler og malingsflager fra marina	43					
8.1.3	Referencebibliotek	45					
8.1.4	Separation af referencepartikler ved flotation	50					
8.1.5	Flotation i standard jord	53					
8.1.6	To-fase separation	53					
8.1.7	Metodeevaluering på en jordprøve fra en marina	55					
8.2	Dannelse af biocidholdige partikler og frigivelse ved mekanisk belasting	56					
8.2.1	Nedbrydning af facadematerialer under mekanisk belastning	56					
8.2.2	Dannelse af biocidholdige partikler ved sandblæsning	60					
8.3	Frigivelse af biocider fra malingspartikler	63					
8.3.1	Udvaskning af organiske biocider fra malingspartikler	63					
8.3.1.1	Udvaskning i vand	63					
8.3.1.2	Udvaskning i porøst medie (sand)	66					
8.3.2	Udvaskning af uorganiske biocider fra malingspartikler	68					
8.3.2.1	UV eksponering af partikler	68					
8.3.2.2	Udvaskning fra partikler af zink maling	70					
8.3.2.3	Udvaskning fra partikler af malingsblandinger	73					
8.3.2.4	Betydning af UV-eksponering	75					
8.4	Biocidholdige partikler i miljøet	75					
8.4.1	Biocidholdige partikler i urban regnafstrømning	75					
8.4.1.1	Vandprøver fra bassinerne	75					
8.4.2	Biocidholdige partikler i jord og sediment fra et marinaområde	77					
8.4.3	Biocidholdige partikler i støv fra sandblæsning af en facade	81					
9.	Konklusion	86					
10.	Perspektivering	88					
11.	Referencer	89					
Bilag 1.U	Bilag 1.Udvaskning af organiske biocider fra malingspartikler 94						

1. Forord

Dette projekt om partikelbårne biocider blev gennemført i perioden august 2016 til marts 2020 og er finansieret af Miljøstyrelsens program for forskning i bekæmpelsesmidler.

Projektet blev udført som et samarbejde mellem Institut for Byggeri og Anlæg, Aalborg Universitet Universitet (AAU) (Professor Jes Vollertsen) og Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet (AU) (Professor Kai Bester).

Fra disse institutioner har følgende personer været involveret i projektets gennemførelse: Alvise Vianello (AAU), Ulla E. Bollmann (AU), Pedro N Carvalho (AU), Xavier Aguilera I Mengual (AU), Yi Cai (AU), Lasse Abraham Rasmussen (AAU), Fan Liu (AAU), Marta Simon (AAU).

Tak til medlemmer af følgegruppen "Eksponering" for kommentarer og forslag i projektperioden.

2. Forkortelser

μFTIR	Mikro Fourier Transform Infrared Spectroscopy
AAU	Aalborg Universitet
AU	Aarhus University
ATR	Attenuated Total Reflectance
AU	Aarhus Universitet
BIT	Benzisothiazolinone
CD	Carbendazim
CRU	Cruiser UNO
DCOIT	Dichloroctylisothiazolinone
DR	Diuron
FPA	Focal Plane Array detektor
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HA	Hempel Alusafe
HB	Hempel Basic
HHRX	Hempel Hard Racing Xtra
HM	Hempel Mille NCT
HMX	Hempel Mille Xtra
HPUR	Hempel Polyurethane 55210
HP	Hempel Underwater Primer
IP	Isoproturon
IPBC	lodocarb
IR	Infrared
IRG	Irgarol
JNS	Jotun Yachting Nonstop II
JPM	Jotun Premium Murmaling
K₃PO₄	Kaliumfosfat
MCPP	Месоргор
MI	Methylisothiazolinone
MHS	Marclear High Strenght Antifouling
MMP	Marlin Metal Primer
MVP	Marlin Velox Plus
NA4T	Nautix A4 T.Speed
NEAF	Nautical Eroding Antifouling
NP1P	Nautix P1 Primer
OIT	Octylisothiazolinone
PEG	Polyethylenglycol
PPZ	Propiconazole
SEA	Seajet 033 Shogun
SS	Sadolin Sokkelmaling
SSM	Sadolin Stærk Murmaling
ТВ	Terbutryn
ТВТ	Tributyltin
TBZ	Tebuconazole
ZnSe	Zink selinid
ZnCl ₂	Zinkklorid opløsning
SPT	Sodiumpolytungstate
SDS	Sodiumdodecylsulfate
WAK	Pro Mix Aqua WAK 2500-90

3. Sammenfatning

Maling på skibe, både, bygninger, biler og konstruktioner indeholder biocider til at kontrollere organismer, der ellers koloniserer overfladerne. Endvidere indeholder nogle materialer i sig selv biocider, f.eks. plastmaterialer, tætningsmasse og polymerbaseret puds. Når materialerne er våde, udvaskes biociderne langsomt og spredes i omgivelserne. Men opløst transport er ikke den eneste vej for disse biocider til miljøet. De biocidholdige materialer nedbrydes også ved slid, hvilket resulterer i, at biocidholdige støvpartikler kan sprede sig.

Omfanget af og mekanismerne ved partikelbåren biocidforurening er stort set ukendt. Med dagens viden kan vi ikke svare på spørgsmål, såsom hvor stor en del af biocidfrigivelsen fra f.eks. bygningsmaterialer, skibe og både som er relateret til biocidholdige partikler, typisk malingspartikler, og hvor stor en del som er relateret til kontinuerlig udvaskning fra intakte materialer. Vi kender ikke vigtigheden af punktkilder kontra diffuse kilder, og vi ved ikke, om biocidholdige partikler kan fungere som vektor for spredning af biocider.

For at kunne undersøge partikelbåren biocidforurening, har det været nødvendigt at foretage metodeudvikling, idet flere aspekter af de nødvendige analysemetoder stadig var i udviklingsfasen. Projektet har derfor haft et ganske væsentligt aspekt af metodeudvikling. Analyse for malingspartikler og andre polymerbaserede biocidholdige partikler i naturlige matricer læner sig op ad metoder til identifikation og karakterisering af små organiske plastpartikler i vand, sedimenter og jord. På nogle punkter er malingspartikler m.m. sammenlignelige med plastmaterialer, men der er dog også betydelige forskelle. Polymerbaseret maling og puds består ud over en rygrad af polymer af en lang række organiske og uorganiske pigmenter, fyldstoffer og bindemidler, der gør partiklerne mekanisk og kemisk forskellige fra 'almindelige' plastpartikler. For at analysere disse i en naturlig matrice, skal man først have partiklerne ud af matricen. En særlig udfordring var, at partiklerne ofte indeholder store mængder af tunge, uorganiske stoffer, således at deres densitet ligner den for naturlige jordpartikler. En del af projektet har derfor adresseret metodeudvikling for separation af tunge malingspartikler fra den matrice de forekommer i. En opløsning af natrium polytungstate (SPT) viste sig at være den mest velegnede til densitetsseparation, selvom malingspartikler med densiteter på cirka 2 g cm⁻³ og derover fortsat gav problemer, da ekstraktion med høj separationsvæskedensitet også udtrak mange jordpartikler. Tofase separation, hvor en non-polær væske blev brugt sammen med vand, blev også undersøgt. Metoden var i stand til at separere malingspartiklerne, men de anvendte nonpolære væsker havde dog samtidigt en tendens til at opløse disse, og metoden blev ikke videre forfulgt. En anden udfordring var, at malingspartikler består af en række polymertyper med varierende tilsætningsstoffer. Dette gjorde det nødvendigt at etablere et stort bibliotek over malinger, så de kunne identificeres ved den i projektet anvendte analysemetode nemlig mikro Fourier Transform Infrared Spectroscopy billeddannelse. Projektet bidrog her til udviklingen af open-source softwaren siMPle der i dag bruges verden over til at identificere polymerbasserede partikler fra denne type analyse.

Projektet førte til ny viden om, hvordan malingspartikler kan ekstraheres og analyseres, samt viden om metodens begrænsninger.

Den udviklede analysemetode for polymerbaserede biocidholdige partikler blev, sammen med en eksisterende analysemetode for organiske biocider, derpå anvendt til at undersøge en række forhold: Der blev set på dannelsen af biocidholdige partikler under kontrollerede men stadig miljørealistiske forhold; biocidholdige partikler som vektorer for spredning; og forekomst af partikler i miljøet, der kan have været vektorer for spredning af biocider. Biocidholdige partikler dannes ved langsom nedbrydning af materialer under påvirkning af vind og vejr, såvel som ved aktiv bearbejdning af overflader. Det første der blev set på var nedbrydning af facader med biocidholdig puds, når disse blev udsat for mekanisk stress i form af rystelser og højtryksrensning, samt på dannelse af partikler ved sandblæsning af malede overflader. Nedbrydning af facadepuds blev undersøgt ved udendørs paneler, der blev udsat for rystelser og højtryksrensning. Resultaterne viste, at der blev frigivet biocidholdige partikler lige efter at panelerne var pudset, men at efterfølgende mekanisk belastning ikke førte til frigivelse af yderligere partikler. Derpå blev der set på partikler dannet ved sandblæsning af overflader. Hertil blev metaloverflader malet med bundmalinger samt murmalinger og sandblæst, og de dannede partikler analyseret. Resultaterne viste, at partiklerne fra sandblæsningen generelt var små og at malingerne var ret forskellige i forhold til hvor store partikler, der blev dannet. De fineste partikler, og dermed dem, der transporteres lettest med vind og vejr, havde en median længde på 44 µm, mens de største havde en på 98 µm.

Biocidholdige partikler som vektorer for spredning af biocider blev undersøgt ved at se på, hvor hurtigt biocider blev udvasket fra partikler i forskellige størrelsesklasser. For facademalinger blev partiklerne undersøgt for organiske biocider, og for bundmalinger for såvel organiske biocider som tungmetaller. For bundmalinger blev der endvidere set på, hvordan nedbrydning af partiklernes polymerrygrad påvirker udvaskningen. Det viste sig, at organiske biocider udvaskes ret hurtigt fra partikler af facademalinger, og at disse derfor næppe kan være vektorer for spredning af biocider over store afstande. Anderledes stillede tingene sig for partikler af bundmalinger, der frigav biociderne markant langsommere. Udvaskningen skete specielt langsomt for det zink og kobber, som bundmalingerne var udstyret med fra fabrikanternes side.

Forekomst i miljøet af partikler, der kan have været vektorer for spredning af biocider, blev undersøgt under tre forskellige forhold: Regnvandssystemer, en marina, og renovering af en bygningsoverflade. Der blev set på partikler ned til 10 µm. For separate regnvandssystemer blev indholdet i vand og sediment fra regnvandsbassiner analyseret for polymerbaserede partikler. Andelen af partikler der kunne henføres til maling, var ganske lille i forhold til plastpartikler i almindelighed. Sammenholdt med de førnævnte undersøgelser af, hvor hurtigt biocider siver ud af partikler af facademaling, blev det vurderet, at afstrømmende regnvand næppe spiller en stor rolle for spredning af biocidholdige malingspartikler over større afstande. For marinaen blev der set på partikler af maling, indholdet af organiske biocider samt på tungmetaller i jord og havnesediment. Oplagsområdet for både var ganske kraftigt forurenet med alle tre indikatorer, mens indholdet faldt ret hurtigt jo længere man kom væk fra områder, hvor både blev håndteret. Resultaterne viste, at marinaer kan udgøre væsentlige hot-spots for partikelbåren biocidforurening fra malinger. For renovering af en bygningsoverflade blev der undersøgt en bygning med en igangværende facaderenovering i form af sandblæsning. På selve den sandblæste facade var der høje koncentrationer af malingspartikler og organiske biocider, mens koncentrationerne var noget mindre ved facadens fod, og havde aftaget betydeligt et halvt hundrede meter herfra. Som for marinaen tyder dette på, at en sandblæsning af en facade kan udgøre et væsentligt hot-spot, men at spredningen over længere afstande næppe er stor.

Som helt overordnet resultat tyder studiet på, at malingspartikler samt partikler af polymerbaseret puds og lignende kan føre til hot-spots for forurening med biocider, men at spredningen over længere distancer almindeligvis er noget mere beskeden.

4. Summary

Paint on ships, boats, buildings, cars and constructions contains biocides to control microorganisms that would otherwise colonize the surfaces. Furthermore, some materials themselves contain biocides, e.g. plastics, sealants and polymer-based plasters. When the materials are wet, the biocides are slowly washed out and dispersed in the environment, but dissolved transport is not the only route for these biocides to the environment. The biocide-containing materials wear and degrade, resulting in biocide-containing dust particles spreading.

The size and mechanisms of particle-borne biocidal contamination are largely unknown. With today's knowledge we cannot answer the simplest questions, such as how much of the biocide release from e.g. building materials, ships and boats are related to biocide-containing particles, typically paint particles, and how much is related to continuous leaching from intact materials. We do not know the importance of point sources versus diffuse sources, and we do not know whether biocide-containing particles can act as a vector for biocide spread.

In order to investigate particle-borne biocide contamination, it has been necessary to do some method development, since several aspects of the necessary analytical methods were only rudimentary. The project has therefore had a very significant aspect of method development. Analysis for paint particles and other polymer-based biocide-containing particles in natural matrices leans on methods for identifying and characterizing small organic plastic particles in water, sediments and soil. In some aspects, paint particles etc. are comparable to plastic materials, but there are also significant differences. Polymer-based paints and plasters, in addition to a backbone of polymer, consist of a wide variety of organic and inorganic pigments, fillers and binders that make the particles mechanically and chemically different from 'ordinary' plastic particles. To analyze these in a natural matrix, one must first have the particles out of the matrix. A particular challenge was that the particles often contain large amounts of heavy, inorganic substances, so that their density is similar to that of natural soil particles. Part of the project has therefore addressed method development for the separation of heavy paint particles from the matrix in which they occur. A solution of sodium polytungstate (SPT) revealed itself as the most suitable for density separation, even though paint particles of densities at and above approx. 2 g cm⁻³ presented problems as extraction at high densities also extracted soil particles. Two-phase separation, where a non-polar liquid was used together with water, was also investigated. The method was able to separate paint particles but the applied non-polar liquids had a tendency to dissolve these particles. Due hereto, the method was not further developed. Another challenge was that paint particles consist of a variety of polymer types with varying additives. This made it necessary to establish a large library of paints so that they could be identified by the method of analysis used in the project - micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy imaging. The project contributed to development of the open-source software siMPle, which today is used around the world to identify polymer-based particles by this type of analysis. The project led to new knowledge about how paint particles can be extracted and analyzed, as well as knowledge about the limitations of the method.

The developed analytical method for polymer-based biocide-containing particles, together with an existing analytical method for organic biocides, was then used to investigate a number of conditions: The formation of biocide-containing particles under controlled but still environmentally realistic conditions was looked at; biocide-containing particles as vectors for dispersion; and presence of particles in the environment that may have been vectors for biocide pollution. Biocide-containing particles are formed by the slow decomposition of materials under the influence of wind and weather, as well as by active surface processing. The first condition examined was the degradation of facades with biocide-containing plaster when exposed to mechanical stress in the form of shaking and high-pressure cleaning, as well as the formation of particles by sandblasting of painted surfaces. Degradation of facade plaster was investigated by outdoor panels subjected to shaking and high-pressure cleaning. The results showed that biocide-containing particles were released just after the panels were plastered, but subsequent mechanical loading did not result in the release of additional particles. Then, particles were formed by sandblasting of surfaces. For this, metal surfaces were painted with antifouling paints as well as masonry paints and sandblasted, and the particles formed were analyzed. The results showed that the particles from the sandblasting were generally small and that the paints were quite different in relation to the size of particles formed. The finest particles, and thus those that are most easily transported by wind and weather, had a median length of 44 μ m, while the largest had one of 98 μ m.

Biocide-containing particles as vectors for dispersal were investigated by looking at how fast biocides were leached from particles of different size classes. For facade paints, the particles were examined for organic biocides and for antifouling paints for both organic biocides and heavy metals. For antifouling paints, it was also investigated how degradation of the polymer backbone of the particles affects the leaching. It turned out that organic biocides are leached fairly quickly from particles of facade paints, and that these can therefore hardly be vectors for spreading over long distances. In contrast, particles of antifouling paints released the biocides significantly slower. The leaching was especially slow for the zinc and copper with which the antifouling paints were equipped by the manufacturers.

Occurrence in the environment of particles that may have been vectors for biocide dispersal was investigated under three different conditions: stormwater systems, a marina, and renovation of a building surface. Particles down to 10 µm were investigated. For separate stormwater systems, the content of water and sediment from retention ponds was analyzed for polymerbased particles. The proportion of particles attributable to paint was quite small compared to plastic particles in general. Compared to the aforementioned study on how fast biocides seep out of particles of facade paint, it was found that stormwater runoff hardly plays a major role in spreading biocide-containing containing particles over longer distances. For the marina, particles of paint, the content of organic biocides and heavy metals in soil and harbor sediments were studied. The storage area for boats was quite heavily contaminated with all three indicators, while the content decreased fairly quickly further away from areas where boats were handled. The results showed that marinas can represent significant hot spots for particle-borne biocide contamination from paints. For the renovation of a building surface, a building with an ongoing facade renovation in the form of sandblasting was examined. On the sandblasted facade itself, there were high concentrations of paint particles and organic biocides, while the concentrations were somewhat smaller at the foot of the facade, and had decreased considerably fifty meters away. As for the marina, this suggests that a sandblasting of a facade can be a significant hot-spot, but the spread over longer distances is hardly large.

As a general result, the study suggests that paint particles as well as particles of polymerbased plaster and the like can lead to hot spots for contamination with biocides, but the spread over longer distances is generally somewhat more modest.

5. Introduktion

5.1 Baggrund

Konstruktioner, bygninger, skibe, biler, med mere indeholder biocider beregnet til at kontrollere mikroorganismer, der ellers koloniserer materialernes overflader. Eksempler er maling, plastmaterialer, tætningsmasse, polymerbaseret puds og imprægneret træ. Når materialerne er våde, udvaskes biociderne langsomt fra materialerne og spredes i omgivelserne, for eksempel udvaskning af biocider fra bygningsfacader, der er udsat for vinddrevet regn. Opløst transport er imidlertid ikke den eneste vej for biocider fra f.eks. bygningsmaterialer til miljøet. Materialerne der indeholder biocider gennemgår slid og nedbrydning, hvilket resulterer i, at biocidholdige støvpartikler kan sprede sig over store afstande.

Vi har i dag en vis viden om udvaskning af biocider fra bygningsmaterialer og lignende (f.eks. Paijens et al. 2019), mens størrelsen af og mekanismerne ved partikelbåren biocidforurening stort set er ukendt. Med dagens viden kan vi ikke engang svare på de enkleste spørgsmål, såsom hvor stor en del af biocidfrigivelsen fra f.eks. bygningsmaterialer eller fartøjer (skibe, både) er relateret til biocidholdige partikler, og hvor stor en del er relateret til kontinuerlig udvaskning fra intakte materialer. Vi kender ikke vigtigheden af punktkilder kontra diffuse kilder, og vi ved ikke, om biocidholdige partikler kan fungere som vektor for eksponering af fauna for biocider.

I dette studie adresserer vi omfanget af partikelbåren biocidforurening og identificerer, hvilken type biocidholdige partikler der findes i det urbane miljø og i urban regnafstrømning. Vi forsøger at relatere disse partikler til deres kilder, for eksempel typer af maling. Vi undersøger betydningen af punktkilder i form af marinaer, hvor både oplagres og håndteres samt renovering af bygninger. Endelig undersøger vi, hvordan disse partikler fungerer som vektor for spredning af biocider i miljøet. Intentionen er, at vi herved bidrager til ny viden, der kan lede til bedre kontrol af biocidemission fra bygninger og både.

5.2 Anvendelse af biocidholdige stoffer i byggematerialer

En bred vifte af materialer brugt i bygningskonstruktioner og til beskyttelse heraf, indeholder biocider, der skal undertrykke vækst af alger, svampe og bakterier på konstruktionernes overflader. Dette kan være fugemasse, maling, polymerbaseret puds, tagpap, plastik i vinduer og døre, og så videre. I de seneste årtier har udvaskning af biocider fra disse materialer fået meget opmærksomhed. For mere end 20 år siden viste Bucheli et al. (1998) allerede, at tagforseglingsmaterialer udvaskede biocider til miljøet. Senere har en række undersøgelser adresseret udvaskning af biocider fra forskellige byggematerialer. Således demonstrerede Schoknecht et al. (2003, 2009), at biociderne triazin, phenylurea og isothiazolinon vaskes ud af konstruktionsmaterialer (f.eks. polymerbaserede pudsmaterialer) i idealiserede laboratorieforsøg. Burkhardt et al. (2012) undersøgte udvaskning af biocider fra et modelhus i Schweiz udstyret med afløbsrender og malet polymerbaseret puds. De viste, at den største drivende faktor for frigivelsen var slagregn ind på facaden. Bollmann et al. (2014) viste, at danske boligområder frigiver en lang række biocidholdige stoffer til urban regnafstrømning, og at de konkrete koncentrationer afhænger kraftigt af vind og vejr. Hensen et al. (2018) viste, at sådant regnvand også kan transportere biocider og deres transformationsprodukter ned til det urbane grundvand.

Mekanismerne der styrer frigivelse af biocid fra polymerbaserede pudsmaterialer er også blevet undersøgt i de senere år. Bollmann et al. (2016) undersøgte partitioneringen mellem biocider og bestanddele af polymerbaserede pudsmaterialer, mens Styszko et al. (2015) undersøgte den relative betydning af fordampningsbestemt transport, diffusion gennem polymeren og diffusion gennem de vandfyldte porer for transport af biocider til facadeoverfladen. Fordampning var ikke relevant under de undersøgte betingelser, og diffusion gennem polymeren var langsom sammenlignet med diffusion gennem porerne.

Breuer et al. (2012) undersøgte effektiviteten og holdbarheden af biocidudstyrede facadebelægninger i et kontrolleret udendørs forsøg. De testede 33 forskellige typer facadebelægninger udsat for reelle vejrforhold i fem år. De analyserede hvilke mikroorganismer der koloniserede materialerne og konkluderede, at selv om facader udstyret med biocidholdige belægninger førte til mindre vækst af alger og svampe, tillod biocidindholdet i sig selv ingen forudsigelse af omfanget af kolonisering. De fandt endvidere, at biocidudvaskningen faldt med tiden, selvom der var betydelige mængder af biocider tilbage i et antal af de testede facadebelægninger. Styszko og Kupiec (2016) undersøgte diffusionskoefficienter for biocider i polymerbaseret puds, og fandt at diffusionen afhænger kraftigt af hvilken polymer der bruges til at binde materialerne sammen.

Maling indeholder biocider for at undgå uønsket mikrobiologisk vækst (alger, svampe, bakterier). Fra en materiale-vinkel er det væsentligt, at biociderne diffunderer ud af malingen hurtigt nok til at undertrykke uønsket begroning, men langsomt nok så der kun diffunderer den nødvendige mængde ud. Det vil sige, at malingen kun taber lige netop den nødvendige mængde biocid over tid (Nordstierna et al. 2010). Der er derfor indenfor dette område meget fokus på at biociderne frigives kontrolleret, og at malingerne er aktive overfor begroning så længe som muligt (Jämsä et al. 2013; Andersson et al. 2015).

5.3 Slid og nedbrydning overfladematerialer

Materialer som maling, plastoverflader og polymerbasereret puds vides at danne støvpartikler når de ældes under naturlige forhold. En portugisisk undersøgelse af 160 bygninger med malede overflader i Lissabon, Portugal, viste, at levetiden for malede facader i gennemsnit var 9,5 år, hvor huse tættere på havet havde den korteste forventede levetid for facaderne, ned til 8 år (Dias et al. 2014). Facader, der vendte mod den fremherskende vindretning, havde desuden kortere forventet levetid end andre facader. Undersøgelsen viste en gradvis revnedannelse og opbrydning af facademalingen og et tab af malingshæftning (Chai et al. 2014). For indendørs maling fandt Beauchemin et al. (2011), at gammel blyholdig indvendig maling forårsagede forhøjede blykoncentrationer af indendørs støv. Selvom disse og lignende undersøgelser ikke kvantificerer afskalning af maling, viser de tydeligt, at denne proces finder sted og producerer malingspartikler, der spredes i miljøet.

5.4 Anvendelse af biocidholdige stoffer i bundmaling

Skrog af både og skibe skal være så glatte som muligt for at reducere brændstofforbruget til deres fremdrift gennem vandet. Imidlertid har skrogene en tendens til at blive dækket af biologisk vækst, hvilket øger overfladeruheden og dermed brændstofbehovet. Skrogene behandles derfor med bundmaling der indeholder biocider. Organotiner har i lang tid været det valgte biocid for sådanne skrog. I denne sammenhæng kaldes de ofte tributyltin, hvilket dækker over en gruppe af organotinholdige substanser. Organotinerne er blevet substitueret med andre biocider, såsom de organiske substanser diuron, irgarol 1051 og pyrithion (Ali et al. 2014; Kaonga et al. 2015). I dag er de fleste bundmalinger baseret på tungmetallerne kobber og zink. Metallerne kan for eksempel være tilsat som metallisk pulver, metal pyrithione, eller metaloxid. Disse stoffer udvaskes fra skrogene og betydelige mængder af f.eks. irgarol 1051, diuron, kobber og zink er fundet i vand og sedimenter i marinaer og havne (Biselli, 2000; Sapozhnikova et al. 2013; Bighiu et al. 2017).

Der findes en række forskellige typer malinger brugt på både og skibe som bundbeskyttelse. Man har stort set altid brugt en eller anden form for væksthæmmende bundmaling på fartøjer, startende med voks, tjære og asfalt på både af træ, gående over bly og kobber som dækplader, til moderne biocider som de ovenfor nævnte (Almeida et al. 2007).

5.5 Biocidholdige partikler som vektorer

Intentionen med bundmalingerne er, at de skal frigive biociderne som opløste stoffer. Under vedligehold af både, skibe og marine strukturer (f.eks. boreplatforme), samt når både, skibe og marine strukturer forvitrer, bliver der dog også dannet partikler af bundmaling (Turner 2010). For de Skandinaviske lande har der været lavet estimater over hvor store mængder af bundmalingspartikler, der bliver frigivet fra både og skibe, med et estimat for Danmark på knap 200 tons år⁻¹, for Sverige på 40 tons år⁻¹ og for Finland på 82 tons år⁻¹ (Lassen et al. 2015; Watermann og Eklund, 2019).

Nogle få undersøgelser har behandlet spredningen af biocidholdige partikler fra bygninger eller materialebearbejdning af skibe. De bedst undersøgte eksempler er relateret til de nu forbudte organotiner. Organotiner såsom tributyltin (TBT) har haft en udbredt anvendelse som biocider i bundmaling på skibsskrog. De har været forbudt i EU siden 2003 og på verdensplan siden 2008. På grund af deres mange problematiske aspekter er organotiner i vandmiljøet temmelig godt undersøgt, og der er også foretaget enkelte undersøgelser af deres forekomst i by- og landbrugsområder. TBT er for eksempel fundet i jord fra legepladser i Tromsø, hvor TBT-kilden blev identificeret som byens skibsværfter (Jartun et al. 2003). I Trondheim blev kilden til TBT identificeret i forbindelse med nedrivning og rehabilitering af bygninger dækket af gamle TBT-holdige udvendige malinger (Jartun og Pettersen, 2010). På Malta viste det sig, at støv fra for eksempel fra undersøgte skolers tage indeholdt høje koncentrationer af organotiner (op til 45 mg kg⁻¹). Kilden til organotinerne blev identificeret som øens værfter, hvor skrog blev sandblæst og højtryksrenset (Decelis og Vella, 2007). Undersøgelsen viste, at al Maltas jordbund havde forhøjede organotinindhold, med koncentrationer der steg drastisk, jo tættere man kom til øens to havne.

I det sydligvestlige England undersøgte Parks et al. (2010) flager af gammel maling opsamlet i marinaområder, og fandt høje koncentrationer kobber og zink, og at en del heraf forekom som pyrithioner. De fandt ligeledes dichlofluanid i høje koncentrationer (op til cirka 20 mg g⁻¹) såvel som chlorothalonil og Irgarol 1051 i enkelte af prøverne. I det sydlige Brasilien, undersøgte Soroldoni et al. (2018) forekomsten af bundmalingspartikler i en lagune med skibsværfter og flere forskellige typer havne, og fandt at partikler af bundmaling udgjorde mellem 0,13 og 40,3 mg g⁻¹ af sedimentet. De konkluderede, at bundmalingspartiker udgjorde en væsentlig vektor for biocider til lagunens sedimenter.

5.6 Identifikation af polymerbaserede mikropartikler

Der findes få eller ingen undersøgelser, der har identificeret biocidholdige partikler med hensyn til deres størrelse, form og antal. De undersøgelser der er blevet gennemført, har gjort dette indirekte, for eksempel gennem koncentrationer af metaller og biocider, eller har set på store partikler, der er sorteret ud med håndkraft. I andre sammenhænge er størrelse, form og antal af antropogene mikropartikler dog blevet undersøgt, for eksempel forekomsten af partikler i forbindelse med undersøgelser af luftforurening og mikroplast. Partikler i forbindelse med luftforurening er blevet grundigt undersøgt. Den største massefraktion af især de grovere partikler stammer fra jorderosion, men partiklerne kommer også fra byernes overflader, og kan være bærer af forskellige type forurening (f.eks. Rogula-Kozlowska et al. 2015, Bressi et al 2014).

Moderne malinger til bygninger, både og skibe er typisk polymerbaserede og dermed en form for plastpartikler. Mikroskopiske plastpartikler vides at være vidt spredt i miljøet og er blevet identificeret og karakteriseret i havvand (Andrady, 2011), marine sedimenter (van Cauwenberghe et al. 2015), ferskvand (Eerkes-Medrano et al. 2015), fisk (Lusher et al. 2013), andre akvatiske organismer (Cole et al, 2013), luft (Vianello et al. 2019) og mange andre systemer. Når det gælder sådanne partikler i jordbaserede systemer, er der imidlertid meget lidt kendt (Rillig, 2012; Ljung et al, 2018), og der har været meget få eller ingen undersøgelser af sådanne polymerbaserede mikropartikler i bymiljøer.

6. Formål og hypoteser

Kvantificering af biocidholdige partikler som vektorer for spredning af biocider i miljøet vanskeliggøres af, at der kun findes rudimentær viden om deres dannelse, spredning og skæbne. Dette begrænser vores evne til at vurdere, hvorvidt partikelbåren spredning er en betydelig mekanisme, og hvorvidt partikler indeholdende biocider påvirker flora og fauna i miljøet. Hidtil er den partikelbårne transportvej for biocider fra materialer, der bruges på bygninger, både og skibe, stort set blevet overset. De få undersøgelser, der findes, tyder imidlertid på, at partikelbåren biocidforurening kan være en betydelig bidragyder til spredning af biocider i miljøet. Formålet med dette projekt er at undersøge partikler fra biocidholdige materialer som vektorer til spredning af biocider i miljøet. I dette projekt opererer vi med følgende hypoteser:

- 1. Malinger der nedbrydes på facader, strukturer, skibe og både skaber partikler, der indeholder biocider.
 - 1.1. Langsom, naturlig forvitring af maling er en betydelig kilde til biocidholdige partikler.
 - 1.2. Bygningsrenovering og overfladearbejde af f.eks. både er betydelige punktkilder for partikler, der indeholder biocider.
- 2. Partikler, der indeholder biocider, er en markant vektor til spredning af biocider i miljøet
 - 2.1. Udvaskning af biocider fra malingspartikler sker langsomt sammenlignet med den tid det tager at sprede partiklerne i miljøet.
 - 2.2. Biociderne udvaskes fra partiklerne, efter at de er blevet afsat i miljøet.
- 3. Biocidholdige partikler findes i betydelige mængder i miljøet.
 - 3.1. Forekomsten af biocidholdige partikler falder med afstanden fra punktkilder.

Projektet har været struktureret omkring følgende hovedemner:

- Metodeudvikling. En del af de metoder, der skulle til for at nå projektets mål, fandtes ikke ved projektets begyndelse. Projektet har derfor haft et ganske væsentligt aspekt af metodeudvikling.
- Undersøgelse af biocidholdige partikler dannet under kontrollerede men stadig realistiske forhold.
- Biocidholdige partikler som vektorer for spredning.
- Undersøgelse af forekomst i miljøet af partikler, der kan have været vektorer for spredning af biocider.

7. Metoder

7.1 Udvikling af metoder for bestemmelse af malingspartikler i naturlige prøver

Den analytiske tilgang til identifikation af biocidholdige partikler i naturlige matricer, læner sig op ad metoder til identifikation og karakterisering af små organiske plastpartikler i for eksempel vand, sedimenter og jord. Gruppen af biocidholdige partikler omfatter visse ægte plasttyper, for eksempel plastmaterialer fra facader, vinduer, døre og lignende. Derudover omfatter gruppen af biocidholdige partikler en række polymerbaserede produkter til anvendelse som maling, fugemasse og pudsmaterialer. Nogle egenskaber af disse polymerbaserede materialer er sammenlignelige med plastmaterialer, men der er dog også betydelige forskelle. Polymerbaseret maling og polymerbaseret puds består af en lang række organiske og uorganiske pigmenter, fyldstoffer og bindemidler, der gør partiklerne mekanisk og kemisk forskellige fra 'almindelige' plastpartikler.

I de senere år er der blevet udviklet metoder til ekstraktion, koncentration og identifikation af mikroskopiske plastpartikler fra vand, sedimenter, jord, med mere, og den mest egnede analytiske tilgang til identifikation og karakterisering har vist sig at være Fourier Transform Infrared Spectroscopy Imaging på den mikroskopiske skala (μFTIR billeddannelse) (Rocha-Santos og Duarte, 2015; Tagg et al. 2015; Primpke et al. 2017, Liu et al. 2019a). I dette projekt identificeres partikler, der oprindeligt indeholdt biocider, for eksempel fragmenter af maling, ved billedanalyse, der anvender et μFTIR billeddannelsesudstyr med en Focal Plane Array detektor (FPA). Princippet i at lave FTIR billeder er vist i FIGUR 1: FPA'en tager et array af spektre over et areal, og hvert delareal (pixel) får herved et spektrum. Ved at tildele absorbans ved et bestemt bølgeområde (wavenumber) en farve efter en 'varmeskala', skabes falsk-farve billeder af det scannede område.



FIGUR 1. Princippet i at skabe FTIR absorbansbilleder med FPA µFTIR

7.1.1 µFTIR

Aalborg Universitet, Sektion for Vand og Miljø, har to identiske µFTIR-billeddannelsesudstyr i form af Agilents 620 FTIR-mikroskop kombineret med et Cary 670 FTIR-spektrometer, udstyret med 128 × 128 pixel FPA, der kan arbejde i transmission, refleksion og ATR-tilstand (Attenuated Total Reflectance). FTIR teknologien skaber et spektrum for hver pixel, som i kombination med et bibliotek af referencespektre muliggør identifikation af en lang række organiske og uorganiske materialer. Billeddannelsessystemet skaber to typer billeder – et traditionelt mikroskopibillede og et tilsvarende falsk-farve billede baseret på FTIR spektre. Cary 620/670 udstyret på AAU har forskellige objektiver, og kører rutinemæssigt med en pixelopløsning på enten 5,5 µm eller 3,3 µm, men kan i teorien gå ned til 0,24 µm. Billeddannelsessystemet scanner et kvadrat på 128 × 128 pixels per scanning (størrelsen på FPA'en), som kombineres til en mosaik af den samlede scannede overflade. Ved den typiske opløsning anvendt i projektet (5,5 µm), dækkes et kvadrat med sidelængden 128*5,5 µm = 0,70 mm, og dermed et areal på 0,49 mm². En typisk mosaik dækker et område på 10 × 10 mm, svarende til 196 kvadrater, der igen svarer til 3.211.264 pixels per scan.

For analyse af en prøve, oprenses prøven først fra pågældende materiale (afsnit 7.1.3), hvorpå koncentratet deponeres på et IR-gennemsigtigt medium. I projektet brugte vi zink selinid (ZnSe) vinduer med en diameter på 13 mm og en tykkelse på 2 mm. Disse blev placeret i en kompressionscelle (Pike Technologies), der reducerede den effektive diameter af vinduet til 10 mm. Herefter blev koncentrat fra prøveforberedelsen (afsnit 7.1.3) deponeret til der var en passende mængde materiale på vinduet (FIGUR 2).



FIGUR 2. Et ZnSe vindue monteret i en kompressionscelle (Pike Technology). Det kornede materiale på ZnSe vinduet er den indtørrede, deponerede prøve.

For at kunne fortolke de mange spektre fra en scanning, skal der benyttes et bibliotek over såvel det man leder efter, i dette tilfælde partikler af maling, og det som kan forveksles hermed. Sidstnævnte er en lang række forskellige plastmaterialer og et antal naturlige materialer. Det første skridt i analysen har derfor været at anskaffe en række malinger, der typisk bliver brugt på både, skibe og bygninger. Udvalget af malinger på markedet er endog meget stort, så der er af praktiske hensyn blevet truffet nogle valg for at begrænse antallet af malinger, der skulle undersøges. Malingerne blev udvalgte så de dækkede et spektrum af producenter, et stort interval af densiteter, et repræsentativt udvalg af polymer bindere, samt såvel grundere som malinger.

Spektrene blev optaget med ATR-FTIR fra en overflade malet med den pågældende maling. Malingen blev påført med en specialrulle, der udlagde et veldefineret lag med en præcis tykkelse.

7.1.2 µFTIR billedanalyse

Databasen over referencespektre indeholdt for de fleste af analyserne 113 spektre. De anvendte referencebiblioteker udviklede sig over tid, men når én undersøgelse var påbegyndt med ét bibliotek, var det af sammenlignelighedsårsager nødvendigt at fortsætte med det pågældende bibliotek til den pågældende delundersøgelse var afsluttet. Prøverne blev typisk scannet med 5,5 µm opløsning. Det vil sige, at ét scan resulterede i 3.211.264 pixels med bagvedliggende IR-spektre. I princippet skulle der derfor laves 113*3.211.264 = 3,63 10⁸ sammenligninger mellem referencespektre og spektre fra scanningen. Det var fra starten af klart, at dette ikke kunne lade sig gøre manuelt. I begyndelsen af projektet blev en mosaik af spektre derfor undersøgt ved først at filtrere spektrene efter hvor der var absorbans i bølgenummer (wavenumber) området 2800 – 3000 cm⁻¹, for derefter at se på hver partikel, der kunne identificeres herved, og sammenligne et godt spektrum uden støj og med konstant basislinje fra partiklen med referencebiblioteket. Fremgangsmåden er illustreret på FIGUR 3, mens FIGUR 4 viser fremgangsmåden for en hel mosaik.

Denne metode viste sig yderst tidskrævende, idet det tog op mod en måneds arbejdstid at gå gennem en hel mosaik. Endvidere var metoden ikke specielt nøjagtig, da den afhang af operatørens erfaring med fortolkning af FTIR spektre. I sommeren 2017 blev det derfor bestemt, at udvikle et computersoftware, der kunne automatisere hele datafortolkningsprocessen. Tilgangen blev inspireret af Primpke et al. (2017), der for første gang præsenterede en automatiseret tilgang til denne type analyse. Deres metode var desværre alene anvendelig på det udstyr, de selv brugte (Bruker Hyperion 3000 µFTIR-Mikroskop med 64 × 64 FPA).



FIGUR 3. Manuel analyse af et μ FTIR billede (øverst et visuelt billede, i midten det tilsvarende μ FTIR absorbans billede, nederst et spektrum fra en potentiel malingspartikel)

Metoden til dataanalyse, der blev brugt i nærværende projekt, følger kun til en vis grad konceptet i Primpke et al. (2017), idet deres analyse var begrænset af de muligheder, som Bruker Hyperion tillod. Detaljer for metoden udviklet på Aalborg Universitet bl.a. i forbindelse med nærværende projekt, og anvendt heri, er beskrevet i Liu et al. (2019a). Kort fortalt generer metoden en score mellem 0 og 1, for hvor god overensstemmelse der er mellem en pixel i billedet og et referencespektrum. Denne score skabes ud fra en vægtning af Pearson korrelationskoefficienter mellem de rå spektre, deres første afledte og deres anden afledte. Hvis en pixel har en score over en på forhånd fastlagt grænseværdi, antages det, at denne pixel svarer til materialet i referencebiblioteket. Derpå undersøges de omkringliggende pixels for korrelation til samme spektrum samt spektre hørende til samme gruppe af materialer, fx alkydmalinger. Her benyttes en lavere, på forhånd defineret, grænseværdi. Når der ikke er flere pixels, der er på eller over den anden grænseværdi, er partiklen færdigdannet. Den skabte partikel analyseres derpå for sin størrelse (længde og bredde) og dens volumen estimeres ud fra en antagelse om, at partiklens tykkelse er en faktor gange dens bredde. Det antages at partiklen er en ellipsoide, og her ud fra bestemmes dens volumen. Da polymeren kendes, og en given polymer kan tilskrives en densitet, kan partiklens masse estimeres. Metoden til at estimere masse fra et 2D billede af en partikle er beskrevet i Simon et al. (2018). Resultatet af en sådan analyse bliver derfor antal partikler i en prøve, deres størrelse og form, samt masse. Den software der blev udviklet blev kaldt MPhunter (Liu et al. 2019a). Den er i dag blevet integreret med tilgangen fra Primpke et al. (2017) under navnet siMPle, og er et open-source software tilgængelig på www.simple-plastics.eu.



FIGUR 4. Et scannet IR gennemsigtigt vindue (vinduet er af calcium fluorid, idet dette giver et bedre visuelt billede end ZnSe, der giver et gulligt visuelt billede). Til venstre ses det visuelle billede, til højre falsk-farve FTIR absorbans billede. I midten er zoomet ind på visuelle billeder af udvalgte partikler.

7.1.3 Ekstraktion af malingspartikler fra naturlige prøver

Udvikling af ekstraktionsmetoder for maling beskrevet i det efterfølgende er gengivet efter Rasmussen (2018), der har fokuseret på at forbedre metoder til at analysere for malingspartikler i naturlige prøver med fokus på jordprøver.

Før man kan gennemføre analysen beskrevet i afsnit 7.1.1, skal partiklerne ekstraheres fra den matrix, i hvilken de befinder sig. Dette er en ganske langsommelig og tidskrævende proces, idet irrelevant materiale skal fjernes i videst muligt omfang uden at ødelægge de partikler, man er på udkig efter. De enkelte trin styres af hvilken prøvematrice, der opereres med, samt til en vis grad af hvor høje koncentrationer der forventes i prøven. FIGUR 5 illustrerer processen, hvor der først (om nødvendig) laves en forbehandling, for eksempel en præoxidation med brintoverilte, efterfulgt af en densitetsseparation, hvorefter der laves forskellige kemiske behandlinger, dels med detergenten natrium dodecylsulfat (SDS), enzymer og oxidation (brint-overilte). Til slut laves en densitetsseparation for at fjerne uorganiske partikler. De enkelte trin i denne separationsmetode er udviklet i forbindelse med diverse mikroplaststudier, for eksempel Löder et al. (2017), Hurley et al. (2018) og Simon et al. (2018).

For prøver med højt indhold af uorganisk materiale, fx jord og sediment, benyttes et densitetsseparationstrin ind mellem forbehandlingen og den kemiske behandling. For mindre prøver benyttes en skilletragt i glas (FIGUR 6, til højre), mens store prøver kræver et noget større udstyr. Til dette formål konstruerede vi en skilletragt i stål, der kan tage op til knap 1 kg sediment eller jord (FIGUR 6, til venstre).



Sample preparation step



Væsken som prøvematerialet separeres i har i dette studie været dels en opløsning af zinkklorid (ZnCl₂) og dels en opløsning af natrium polytungstate (SPT). Indenfor mikroplastikområdet har man typisk brugt ZnCl₂, da de fleste plasttyper har densiteter under 1,4 g cm⁻³, og man derfor typisk kun er gået op til 1,6 – 1,7 g cm⁻³ i densitet for separationsvæsken. For partikler af maling stiller sagen sig dog noget anderledes, idet disse ofte har en højere densitet. Nogle gange så høj, at de i praksis ikke kan skilles fra den matrix i hvilken de forekommer (afsnit 7.1.4.3).



FIGUR 6. Udstyr udviklet og anvendt til flotation af store prøver af jord eller sediment (til venstre) og små prøver (til højre)

7.1.4 Ekstraktionsmetode for malingspartikler fra jord og sediment

På grund af den høje densitet som nogle af malingstyperne har, og de specielle udfordringer som separation af maling udgør, blev der i nærværende projekt lavet en detaljeret metodeudvikling af, hvordan man bedst kan separere partikler af maling fra jord og sediment.

Det primære fokus blev lagt på bundmalinger (14 malinger) og et mindre fokus på murmalinger (3 malinger) (TABEL 1). I forbindelse med polymerdatabasen, der blev brugt til genkendelse af hvad der var partikler af maling, var der dog allerede fra start indeholdt et antal malinger baseret på akryl, polyuretan, og alkyd, hvorfor behovet for at inddrage nye typer bygningsmalinger i analysen var mindre, end det var for bundmalinger.

7.1.4.1 Referencepartikler

Det første trin i oprettelsen af referencematerialerne var at male. For at være så tæt på den virkelige verden som muligt, blev maling udført i overensstemmelse med procedurerne anført i produktdatabladene. Dette betød, at hver maling blev lagt i tre lag ved hjælp af en malervalse og ladet hærde i mindst 24 timer efterfølgende. Maling blev udført på plader af aluminiumsfolie for at have en overflade, hvorfra malingen let kunne fjernes bagefter. Maling blev udført under et punktudsug for at give et sikkert arbejdsmiljø og for at fremskynde hærdeprocessen.

TABEL 1. Malinger anvendt i projektet. I kolonnen 'anvendt til metodeudvikling er angivet hvilke malinger der blev benyttet i afsnit 7.1.4 med tilhørende resultatafsnit.

Produktnavn	Akronym	Anvendt til metodeudvikling
Bundmalinger		
Hempel Alusafe	HA	Х
Hempel Basic	HB	Х
Hempel Hard Racing Xtra	HHRX	Х
Hempel Mille NCT	HM	Х
Hempel Mille Xtra	HMX	Х
Hempel Polyurethane 55210	HPUR	
Hempel Underwater Primer	HP	Х
Jotun Yachting Nonstop II	JNS	Х
Marclear High Strenght Antifouling	MHS	Х
Marlin Metal Primer	MMP	Х
Marlin Velox Plus	MVP	Х
Nautical Eroding Antifouling	NEAF	Х
Nautix A4 T.Speed	NA4T	Х
Nautix P1 Primer	NP1P	Х
Seajet 033 Shogun	SEA	Х
Cruiser UNO	CRU	
Bygningsmalinger		
Jotun Premium Murmaling	JPM	Х
Sadolin Sokkelmaling	SS	Х
Sadolin Stærk Murmaling	SSM	Х
Pro Mix Aqua WAK 2500-90	WAK	

De malede overflader brugt til at danne referencespektre blev også brugt til at danne referencepartikler. Efter at malingen var hærdet, blev de skrællet af aluminiumsfolien. De mest sprøde malinger blev pulveriseret i en keramisk morter med støder. Nogle af de mere elastiske og gummilignende malinger kunne ikke formales direkte, og der blev derfor brugt flydende nitrogen for gøre dem stive nok til at de kunne formales.

De pulveriserede malingspartikler blev overført fra morteren til en kaskade af sigter med maskestørrelser på henholdsvis 5 mm, 2 mm, 1 mm, 500 µm, 200 µm, 80 µm, 40 µm og 20 µm. Sigtning blev udført som tørsigtning under anvendelse af en vibrationssigteryster (Retsch GmbH, Haan, DE). Endelig blev de separerede partikler opbevaret i 10 mL hætteglas.

7.1.4.2 Validering af partikelstørrelser

Under fremstilling af malingspartiklerne blev det observeret, at nogle malinger havde en tendens til at klæbe sammen, mens andre var sprøde og brød sammen under håndtering. Derfor var det nødvendigt at validere størrelsen på referencemalingspartiklerne, før de blev brugt i forsøg. Validering blev udført ved anvendelse af stereomikroskopi og optisk baseret billedanalyse. Det anvendte mikroskop var en Zeiss SteREO Discovery.V8 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, DE) med et Zeiss Plan S 1,0 × FWD 81 mm objektiv. Til optagelse af digitale billeder var mikroskopet udstyret med en Axiocam 105-farve. Malingspartikler fra hver størrelsesfraktion blev fordelt på et mikroskopiglas, og billeder blev optaget. Billedanalysemodulet for programmet Zeiss Zen 2 Core blev brugt til at måle partiklernes størrelse. I programmet blev størrelsen på partiklerne bestemt ud fra gråtoneintensiteten i billedet. Størrelsen af partiklerne blev derefter bestemt som deres minimale Feret diameter. Feret minimumdiameteren er den mindste dimension af et 3D-objekt projiceret på et 2D-plan. Denne dimension blev valgt, idet den i princippet skulle svare til størrelsen på partikler, der kan passere en vis maskestørrelse på en sigte. FIGUR 7 viser et eksempel på således genkendte partikler og disses størrelse.



FIGUR 7. Billedanalyse af referencepartikler. A) Visuelt billede af partikler af Hempel Basic, 200-500 µm; B) De samme partikler efter billedanalyse; C) liste over parametre fra billedanalysen

For at validere separationsmetoden var det nødvendigt at teste den på virkelige partikler fra en realistisk jordprøve. To slags prøver blev opsamlet: 1) store malingfragmenter (1-5 cm), der blev anvendt til at undersøge densiteten og til at inkludere i biblioteket over referencespektre. 2) en jordprøve til validering af separationsmetoden. Store malingfragmenter blev indsamlet fra marinaområder i Aalborg og Bønnerup Strand. Jordprøven blev indsamlet på et oplagsområde til fritidsbåde i Aalborg, Danmark (57 ° 03'25,5 "N 9 ° 54'15,0" E), FIGUR 8.

7.1.4.3 Densitet af malingsfragmenter

For at måle densiteten af maling blev der brugt flager af stor størrelse for at kompensere for vægtens tolerance. En lille mængde maling blev hældt i en foliebakke, hvilket skabte et lag på et par millimeter i tykkelse. Malingen fik lov at hærde i op til fire uger, hvorpå den blev skrællet af foliebakken og skåret i mindre stykker på cirka 1 × 1 cm. Densiteten blev målt med en Mettler Toledo XSE205 (d = 0,01 mg) med et installeret densitetsmålesæt. Målinger for hver maling blev udført i triplikater på separate stykker for at tage højde for heterogenitet i malingen. Den samme procedure blev anvendt til at bestemme massefylden af malingsfragmenter opsamlet fra miljøet.



FIGUR 8. Prøvetagningsstedet for jordprøve brugt til validering

7.1.4.4 Bibliotek over spektre

Der blev lavet et referencebibliotek for alle undersøgte malinger, som overordnet beskrevet i afsnit 7.1.1. For at skræddersy biblioteket til dette sæt undersøgelser, blev referencemalingspartiklerne analyseret på to måder: store partikler, >1000 µm, blev identificeret ved anvendelse af ATR-FTIR-spektroskopi og små partikler, 20 – 80 µm, med µFTIR billeddannelse i transmissionsmodus.

ATR spektre blev optaget på stykker af cirka 1-3 cm. For hver maling blev tre partikler scannet på tre forskellige områder af partiklen, dvs. i alt ni spektre per maling. Analysen blev udført med en Agilent Cary 670 FTIR Spektrometer bænk og Diamant-ATR-FTIR. Det analyserede spektruminterval var 4000 – 400 cm⁻¹ med en opløsning på 4 cm⁻¹ og 16 co-adderede scanninger for hvert spektrum. Baggrunden blev dannet med 64 co-adderede scanninger mellem hver analyse. Prøver af malingsfragmenter fra marinaområdet blev scannet med den samme procedure. Derefter blev spektrene analyseret ved hjælp af softwaren Omnic 8.3 (Thermo Fisher Scientifc Inc, MA, USA) i kombination med kommercielle biblioteker (f.eks. "Industrial Coating" og "Polymerers and Additives") til at identificere polymertypen. Efter karakterisering blev disse anvendt som referencespektre ved undersøgelse af prøver.

For de små partikler, $20 - 80 \mu m$, blev spektre optaget i transmissionstilstand. En delprøve blev placeret på et ZnSe-vindue og analyseret som beskrevet i afsnit 7.1.2. Det analyserede spektrum interval var $3750 - 850 \text{ cm}^{-1} \text{ med}$ en opløsning på 8 cm⁻¹ og 30 co-adderede scanninger for hvert spektrum. Baggrunden blev dannet med 120 co-adderede scanninger mellem hver analyse.

Inden et spektrum blev føjet til referencebiblioteket, blev det behandlet i Omnic 8.3. Efter basislinje-korrektion blev de tre spektre af de store (>1000 µm) malingspartikler fusioneret til ét gennemsnit. For de små (20 – 80 µm) malingspartikler blev ti spektre af god kvalitet forarbejdet og samlet til ét før de blev føjet til biblioteket.

7.1.4.5 Udvikling af separationsmetode

Det blev valgt at anvende to størrelsesområder til udvikling af densitetsseparation: små partikler på 20 – 80 µm og store partikler på 200 – 1000 µm. Baseret på erfaringerne med at arbejde med stereomikroskopet, blev det besluttet at kvantificere små partikler efter vægt, da det ville være vanskeligt at tælle dem pålideligt. Store partikler blev kvantificeret ved antal.

I mikroplast analyse er ZnCl₂ almindeligt anvendt for densitetsseparation (f.eks. Imhof et al. 2012; Crawford and Quinn, 2017a). For at teste, om det kunne være egnet til separering af maling, blev der fremstillet to opløsninger med densitet på hhv. 1,9 og 2,1 g cm⁻³. Sidstnævnte blev dog hurtigt forkastet, da den havde så høj viskositet, at man ikke i praksis kunne arbejde med opløsningen. I stedet blev der lavet opløsninger med SPT på henholdsvis 2,2 g cm⁻³ og 2,4 g cm⁻³.

Det blev undersøgt, hvordan densitet og størrelse påvirkede flotation. Otte referencemalinger blev valgt, lige fra den letteste til den tætteste. Hver maling og størrelsesklasse blev flotteret ved de tre densiteter i 50 mL skilletragte (FIGUR 6, til højre). For de små partikler blev 25 mg (~12,5 mg fra 20 – 40 µm og ~12,5 mg fra 40 – 80 µm) tilsat til tragten. Til den store fraktion blev 50 partikler manuelt talt og tilsat (25 partikler fra 500 – 1000 µm og 25 fra 200 – 500 µm). Prøven blev derefter blandet med luft i 30 minutter, hvorefter partikler, der sad på væggene i skilletragten, blev vasket ned i væsken. Efter henstand i 24 timer blev den nederste og øverste del af væsken filtreret på separate filtre. Filtrene blev tørret ved 105°C i 24 timer, før genfinding blev beregnet ved vejning og tælling af partikler.

7.1.4.6 Flotation af en almindelig jord

Et enkelt eksperiment blev udført for at undersøge, hvor meget en almindelig jord ville flottere i SPT med 2,4 g cm⁻³, og om bundfældningstiden havde en effekt på ekstraktion af jord. Dette blev gjort for at få et indtryk af hvor stor en mængde irrelevant materiale, der blev flotteret ved så høj densitet. Den anvendte jord indeholdt 0,049% ler og 1,22% organisk stof og blev udtaget i nærheden af byen Varde, Danmark. Den samme procedure som for referencemalingen blev anvendt for jorden med sedimentationstid på henholdsvis 24, 72 og 120 timer. Det blev endvidere undersøgt, hvor meget jord der flotterede i ZnCl₂ på 1,9 g cm⁻³ efterfulgt af en flotation med SPT ved 2,4 g cm⁻³.

7.1.4.7 To-fase separation

Cirka 10 g jord blev tilsat i alt 90 partikler (30 partikler fra tre malinger: Sadolin Sokkelmaling, Jotun Premium Murmaling og Seajet 033 Shogun) med en densitet på 1,64 - 2,18 g cm⁻³ (FI-GUR 21). Derpå blev matricen flotteret i ZnCl₂ ved 1.9 g cm⁻³, ved at prøven blev overført til en 250 mL skilletragt og blandet med luft i 30 minutter. Derpå blev partikler, der sad fast på tragtens sider skyllet ned i væsken og prøven henstod i 48 timer. Bunden og toppen blev filtreret separat på 10 µm rustfri stålfiltre (herefter blot henvist til som 10 µm filtre) og stillet til tørring ved 105°C i 24 timer. Efter at prøverne var tørret, blev den nederste del skrabet forsigtigt af filteret og floteret med SPT ved 2,4 g cm⁻³ med samme procedure som før. For at reducere mængden af organisk stof i flotatet, blev det oxideret ved en Fenton oxidation (afsnit 7.4.1.2).

Efter Fenton-oxidationen var der stadig noget lysebrunt materiale til stede i prøven. Forskellige studier har anvendt to-fase separation med en polær og en non-polær fase, hvor konceptet er, at de non-polære partikler, der ønskes ekstraheret (fx malingspartikler), koncentreres i den non-polære fase. Metoden har også været anvendt som en væske-væske-fraktioneringsteknik til ekstraktion og separering af proteiner og andre biomolekyler (Iqbal et al. 2016). Crichton et al. (2017) brugt f.eks. olie til ekstraktion af mikroplast fra sediment. For at se om to-fase separation kunne give en bedre separation af malingspartikler, blev forskellige kombinationer af polære og non-polære væsker afprøvet. I alt 16 forskellige kombinationer af polære væsker blev testet for kompatibilitet. Non-polære væsker: ethanol, mineralolie, polyethylengly-

col (PEG-4000; 44% (vægt/vægt)) og hexan blev testet med de polære væsker: Mættet saltvand, tri-kaliumfosfat (K₃PO₄; 40% (vægt/vægt)), SPT 66,7% (vægt/vægt) og ZnCl₂ 70% (vægt/vægt). 20 mL af hver blev hældt i et 50 mL centrifugerør og blandet i 60 sekunder med en hvirvelmixer. Hvert system blev evalueret kvalitativt ved at se, hvor godt de adskilte sig.

7.1.4.8 Evaluering af metode på en jordprøve fra en marina

For at validere separationsmetodens effektivitet blev den afprøvet på en jordprøve indsamlet fra et oplagsområde til fritidsbåde i Aalborg, Danmark (S2, FIGUR 8). Prøven blev valgt som repræsentant for et stærkt forurenet område. For at undersøge effektiviteten af at udføre en flotation med SPT ved 2,4 g cm⁻³ blev prøven opdelt i tre fraktioner under prøveforberedelse: 1) Fraktionen der flød i den indledende flotation med ZnCl₂ ved 1,9 g cm⁻³. 2) Fraktionen der ikke flød i den indledende flotation. 3) En fraktion >500 µm, der blev sigtet fra fraktion 1). På denne måde var det muligt at skelne mellem hvad der kunne ekstraheres med ZnCl₂ ved 1,9 g cm⁻³ og SPT ved 2,4 g cm⁻³. Flotationen af jordprøverne skete i skilletragten en vist på FIGUR 6 tv. FIGUR 9 giver et overblik over de forskellige trin i metoden.

Prøverne blev præoxideret med 10% H₂O₂ i 5 dage og derefter tørret i ovn ved 55°C. En delprøve på 275 g tør jord blev tilsat skilletragten efterfulgt af ZnCl₂ opløsning, til anordningen var 3/4 fuld. Prøven blev derefter blandet ved luftindblæsning fra bunden i 45 minutter. Enheden blev derpå fyldt helt og beluftet i yderligere 15 minutter. Derefter blev beluftningen stoppet, og skilletragten henstod i 24 timer. Herpå blev flotatet fjernet fra prøvekammeret. For at sikre den bedst mulige separation, blev der udført en yderligere flotation med ZnCl₂. Idet en stor del af prøven flød, blev den delt ved vådsigtning på en 500 µm sigte. Den del af prøven, som ikke flød med ZnCl₂, blev skyllet med ultrarent vand for at fjerne resterende ZnCl₂, før den blev tørret. Derefter blev denne del floteret med SPT ved 2,4 g cm⁻³ i en 500 mL skilletragt (FIGUR 6 th) for at undersøge, hvad der var tilbage efter de indledende floteringer med ZnCl₂.

Herefter blev prøven underkastet trin til nedbrydning af den organiske fraktion i prøven. Først blev partiklerne fra flotationen overført til et 1 L bægerglas med 200 mL 5% SDS. Prøverne henstod i 24 timer på en magnetomrører under opvarmning til 50°C. Derpå blev prøven underkastet enzymatisk behandling. De anvendte enzymer var kommercielle blandinger fremstillet til optimal nedbrydning af organiske materialer. Efter SDS-behandlingen blev 600 mL ultrarent vand tilsat for at fortynde SDS koncentrationen fra 5% til ca. 1,5%. Derefter blev 0,5 mL Cellulase og 0,5 mL Viscozyme® L enzymblanding (Merck KGaA, Darmstadt, Tyskland) tilsat. Efter 48 timer blev 1 mL Alcalase® 2,4 L FG (Novozymes, Bagsværd, Danmark) tilsat og prøven henstod i yderligere 48 timer. Prøverne var opvarmet til 50°C og omrørt. Derefter blev prøverne filtreret på 10 µm filtre og tørret. Endelig blev en Fenton-oxidation udført for at fjerne det resterende organiske stof efter den samme procedure som beskrevet i afsnit 7.4.1.2.

Herefter blev de to størrelsesfraktioner behandlet forskelligt. Prøverne i fraktionerne <500 µm blev underkastet en anden flotation med enten ZnCl₂ eller SPT i 500 mL skilletragte (FIGUR 6 th). Efter 48 timers separation blev den øverste del filtreret over på 10 µm filtre, skyllet med ultrarent vand (ultrapure water) og tørret. Efter tørring natten over blev filtrene overført til 150 mL bægerglas, gennemvædet i saltvand og ultralydsbehandlet i 5 minutter. Derefter blev de overført til 50 mL skilletragte til to-fase separation med hexan og saltvand. Derpå blev prøverne tørret og overført til et 150 mL bægerglas, gennemvædet i en 50% ethanol-vandopløsning og ultralydsbehandlet i 5 minutter, før de blev skyllet af filtrene med mere 50% ethanol-vandop-løsning. Væsken blev derpå inddampet og 10 mL 50% ethanol tilsat for at have et kendt volumen. Sluttelig blev delprøver deponeret på ZnSe vinduer, tørret og scannet som beskrevet i afsnit 7.1.2.

Fraktionen af prøven >500 µm blev tørret og opdelt i to størrelsesfraktioner fra 5000 – 1000 µm og 1000 – 500 µm ved vådsigtning. Partikler, der antages at være enten maling eller plastik, blev manuelt plukket ud med en pincet. Partikler blev valgt i henhold til deres farve og form. En delprøve blev analyseret med ATR-FTIR (Cary 630 FTIR-spektrometer).



FIGUR 9. Flowdiagram over trin for evaluering af metode på en jordprøve fra en marina

7.1.5 Kemisk analyse af prøver for organiske biocider

Ekstraktion af jord- og sedimentprøver for analyse af organiske biocider blev udført med en Dionex ASE 350 (Thermo Fisher Scientific) som i tidligere publicerede ekstraktionsmetoder for jord og facadepuds (Bollmann et al. 2017). En 10 mL ekstraktionscelle blev fyldt med 3 g Ottawa-sand, 1 g prøve og 1,5 g Hydromatrix. Prøverne blev ekstraheret efter følgende protokol: metanol, 80°C, statisk tid 5 minutter, skylning 60%, rensning 60 s, 2 cyklusser. Ekstrakten blev tilsat med en 50 µL intern standard (1 µg mL⁻¹ i metanol), prøvevolumenet blev reduceret til 1 mL med en BÜCHI Syncore© multiport kondensator (Büchi, Flawil, Schweiz) ved 50°C, 280

omdrejninger per minut og 100 mbar og analyseret ved HPLC-MS/MS. Alle ekstraktioner blev udført i duplikater.

Analyse med HPLC-MS/MS blev udført som følger: Alle prøver (jord- og sedimentekstrakter samt vand fra forskellige forsøg) blev analyseret med højtydende væskekromatografi koblet til tandem-massespektrometri (HPLC-MS/MS) på et Ultimate 3000 dobbeltgradient lavtryk blandende HPLC-system (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) koblet til en API 4000 triple-quadrupole-MS (AB Sciex, Framingham, MA, USA) jævnfør Bollmann et al. (2014). Den kromatografiske adskillelse blev udført på en Synergy RP-polar kolonne (L = 150 mm, ID = 2 mm, partikler = 4 μ m, Phenomenex, Torrance, CA, USA). MS'en blev opereret ved elektrosprayionisering i positiv tilstand ESI (+) og multi-reaktion-monitering-scanning (MRM-scanninger) som detektionsmetode i tandem-massespektrometeret.

Der blev analyseret for følgende organiske biocider: methylisothiazolinone (MI), benzisothiazolinone (BIT), carbendazim (CD), mecoprop (MCPP), isoproturon (IP), iodocarb (IPBC), diuron (DR), terbutryn (TB), irgarol (IRG), octylisothiazolinone (OIT), tebuconazole (TBZ), dichloroctylisothiazolinone (DCOIT), propiconazole (PPZ).

7.2 Dannelse af biocidholdige partikler og frigivelse ved mekanisk belasting

Biocidholdige partikler dannes ved langsom nedbrydning af materialer under påvirkning af vind og vejr, såvel som ved aktiv bearbejdning af overflader. I denne del af projektet ses på hvordan biocidholdige partikler dannes, samt hvor store de dannede partikler er. Der ses på nedbrydning af malede facader når disse udsættes for mekanisk stress i form af rystelser, samt på dannelse af partikler under højtryksrensning og sandblæsning af malede overflader. Denne viden er af betydning for undersøgelser af spredning af biocidholdige partikler i miljøet, da transportvejen for en partikle afhænger væsentligt af dens størrelse.

7.2.1 Nedbrydning af facadematerialer under mekanisk stress

Når facader udsættes for mekanisk stress gennem påvirkning af vind og vejr, samt for eksempel rystelser skabt af forbipasserende tung trafik, kan der frigives partikler. Til undersøgelse heraf blev der anvendt paneler, der blev udsat for en påvirkning, der er sammenlignelig med hvad bygningsfacader oplever. Panelerne blev udsat for to typer mekanisk stress: Højtryksrensning og mekanisk vibration. Sidstnævnte havde til formål at simulere mekaniske rystelser som de kan opstå for eksempel ved stærk vind eller forbipasserende tung trafik.

7.2.1.1 Konstruktion af paneler

Seks paneler blev konstrueret i henhold til sædvanlig konstruktionspraksis for udvendige kompositsystemer for varmeisolering (ofte forkortet til ETICS) (FIGUR 10). Panelerne havde været brugt i en tidligere forsøgsrække (Bester et al. 2014) og blev genopbygget til formålet. En 1 × 1 m polystyrenplade blev fastgjort på en træplade i en metalramme 1 m over jorden. En basisbelægning (biocidfri armeringspuds Allround, Baumit, Bad Hindelang, Tyskland) med et forstærkningsnet af glasfiber blev påført, som derefter blev overtrukket med en acrylatpuds (KHK 3 mm, Quick-Mix, Osnabrück, Tyskland). Før påføringen af den endelige topcoat (puds), blev biocider (blanding af industrielle suspensioner og rene analytiske standarder) tilsat for at nå slutkoncentrationer på 500 mg kg⁻¹ for hver forbindelse, og blandingen omrørt godt. Fem paneler (nr. 2 – 6) var fuldt udstyret med puds, mens panel nr. 1 kun var halvt dækket med puds.



FIGUR 10. Paneler blev genopbygget og udsat for naturlig og forceret forvitring såvel som mekanisk stress/belastning

7.2.1.2 Naturlig og kunstig forvitring af facadeelementer

Efter konstruktionen blev panelerne efterladt udendørs og udsat for naturligt vejr (FIGUR 10). Dannelsen af biocidholdige partikler fra en pudset overflade ved mekanisk stress forventes at være nogenlunde ens de første mange måneder efter etablering. Fra tidligere forsøg (Bollmann et al. 2016; Bollmann et al. 2017) er det dog kendt, at biocidemissioner fra vægge, der er frisk udstyret med polymerbaseret puds, er meget høje i starten og derefter falder. Dette skyldes formentlig en hurtig mobilisering af biocider fra pudsens overflade. Påvirkningen af facadeelementerne med mekanisk stress forventes derfor relativt set at være mest relevant og mest markant når den initielle udvaskningsproces er stagneret. Derfor blev disse forsøg gennemført efter 6 uger for at sikre, at biocidemissionerne allerede var faldet på grund af naturlig eksponering (TABEL 2). For at sikre en konstant, vejruafhængig udvaskning af biocider i denne periode og mellem forsøgene, blev panelerne sprøjtet to gange om ugen før og mellem de to mekaniske forvitringsforsøg med 1 L m⁻² demineraliseret vand ved cirka 70 mL min⁻¹, medmindre der forekom en naturlig regnhændelse. Afløbsprøver blev opsamlet efter konstruktion (prøve 1 og 2), kort før et mekanisk stressforsøg (prøve 3 og 4 samt 6 og 7) og kort efter de mekaniske påvirkninger (prøve 5 og 8, 9, 10) (TABEL 2). Udover hændelsen der svarer til prøve 5 (efter mekanisk stressforsøg nummer 1) og hændelsen svarende til prøve 8 (første hændelse efter mekanisk stressforsøg nummer 2), som var naturlige regnhændelser, blev alle andre prøver opsamlet fra kunstigt vejr, altså ved sprøjtning med 1 L m⁻² demineraliseret vand.

Fra hver prøve blev 1 mL (prøve 1 og 2 blev fortyndet på grund af høje koncentrationer) analyseret for biocider ved HPLC-MS/MS som beskrevet i afsnit 7.1.5. Derudover blev 14 mL delprøver fra stressforsøg 1 og fra stressforsøg 2 analyseret for partikler under anvendelse af mikroskopi og µFTIR billedanalyse (afsnit 7.1.2). Idet der blev brugt akrylbaseret puds, blev der fokuseret på denne polymer, samt enkelte af de mest almindeligt forekommende polymerer (PE, PP, Polyester, PVC, PA, PMMA, PS, acrylic malinger). Væsken fra hætteglassene blev filtreret på silicium filtre (13 mm diameter, 1 µm porestørrelse). Hætteglassene blev renset tre gange med Milli-Q vand og en gang med 50% etanol-vand opløsning. Filtrene blev tørret natten over ved 55°C, og derpå scannet med µFTIR billedanalyse (afsnit 7.1.2).

TABEL 2. Forsøgsplan for forvitringsforsøg

Panel	Kon- struktion	Prøve	Forvitring	Prøve	Stress- forsøg 1	Prøve	Forvitring	Prøve	Stress- forsøg 2	Prøve
Tid	10. april		~6 uger		6. juni		~6 uger		16. august	
1	Overflade- behand-	Prøve til tiden T_0 ,	Sprøjtning 2 gange	Prøve til tiden T ₁	Ingen be- lastning	Prøve til tiden T ₂ ,	Sprøjtning 2 gange	Prøve til tiden T ₃	Ingen be- lastning	Prøve til tiden T ₄ ,
3 4	paneler	(eπer kon- struktion)	om ugen med 1 L m ⁻²	(før stressfor- søg 1)	Højtryks- rensning	- (efter stressfor- søg 1)	om ugen med 1 L m ⁻²	(før stressfor- søg 2)	Højtryks- rensning	eπer stressfor- søg 2)
5 6	-				Mekanisk vibration	-			Mekanisk vibration	-
Prøve		1, 2		3, 4	Stress 1	5		6, 7	Stress 2	8, 9, 10

7.2.2 Dannelse af biocidholdige partikler ved mekanisk belastning

Panelerne blev udsat for mekanisk stressbelastning to gange under forsøget. To paneler tjente som kontroller, to blev udsat for vibrationer og to for højtryksrensning.

7.2.2.1 Stressforsøg 1

Kontrol (panel 1 og 2): Kunstig forvitring ved sprøjtning med 1 L m⁻² demineraliseret vand.

Vibration (panel 3 og 4): Paneler blev udsat for høje frekvenser, genereret ved hjælp af appen "Frequency generator (Hz)" på en Samsung-smartphone, der var tilsluttet en guitarforstærker (Peavey Model-212 Classic VT-serie), der leverede en ydelse på 200 W ved 50 Hz til 2 celestion højttalere G12 8 Ω Vintage 30. En 4 × 4 eksperimentel variabel opsætning med 4 master volumener (2, 4, 6, 8) og 4 frekvenser (200, 1000, 2000 Hz, samt 200 Hz med 100 % fasemodulation) blev anvendt. Alle indstillinger på forforstærker og equalizer blev indstillet til max undtagen "hall" (altid slukket) og "fase" (slukket, medmindre andet er angivet) og "Master" (indstillet som angivet i TABEL 3). Hver indstilling varede i 5 minutter. Efter hver indstilling blev hvert panel sprøjtet med cirka 200 mL demineraliseret vand. Der blev udtaget 30 mL afstrømmet vand til analyse.

Frekvens	200 Hz		1000 Hz		5000 Hz		200 Hz, Fase 100%	
	Lydintensitet [dB]		Lydintensitet [dB] Lydintensitet [dB]		Lydintensitet [dB]		Lydintensitet [dB]	
Master	Panel 3	Panel 4	Panel 3	Panel 4	Panel 3	Panel 4	Panel 3	Panel 4
2	90	81	84	79	98 – 107	93 – 94	98	96 – 104
4	95	94 – 120	102	101 – 111	99 – 127	99 – 113	120	97 – 122
6	95	94 – 123	102	101 – 127	99 – 127	99 – 124	127	>124
8	125	94 – 123	132	101 – 128	99 – 127	99 – 116	127	>126

TABEL 3. Indstillinger af guitarforstærker og de tilhørende lydintensiteter for stressforsøg 1

Højtryksrensning (paneler 5 og 6): Panelerne blev hver især højtryksrenset i 40 – 50 sekunder fra en afstand af 1 m med en Nilfisk Alto Poseidon 2 – 28. Vandstrømmen blev målt til 8,2 \pm 0,3 L min⁻¹, og trykket var 150 bar. Afløbsvand blev opsamlet i en overflydende 2 L flaske, hvoraf de endelige prøver blev udtaget. Bagefter blev panelerne sprøjtet på kort afstand (10 cm) i 1 minut, med det formål at efterligne rensning af pletter. Der blev ikke opsamlet prøver fra sidstnævnte.

7.2.2.2 Stressforsøg 2

Kontrol (panel 1 og 2): Kunstig forvitring ved vanding med 1 L m⁻² demineraliseret vand.

Vibration (panel 3 og 4): Da resultaterne fra det første stressforsøg ikke viste stor virkning, blev indstillingerne for det andet stressforsøg ændret lidt (5 frekvenser, 1 masterniveau; se TABEL 4). Hver frekvens varede i 5 minutter. Til det andet stressforsøg blev der anvendt en anden, stærkere guitarforstærker (model 160 vintage, Acustic), der leverede et output på 300 W ved 50/60 Hz til 1 Electrovoice-højttaler 12 L 8 Ω. Efter alle vibrationer blev hvert panel sprøjtet en gang med 1 L demineraliseret vand. 30 mL af 400 mL afstrømningen blev opsamlet og opbevaret til analyse.

Fre-	Mastar	Lydintensitet [dB]			
kvens	Master	Panel 3	Panel 4		
200		122	123		
1000		101	130		
2000	8	*	131		
5000		99	127		
50		92	103		

TABEL 4. Indstillinger af guitar forstærker og de tilhørende lydintensiteter for stressforsøg 2

* Ikke målt

7.2.3 Dannelse af biocidholdige partikler ved sandblæsning

Malede overflader blev bearbejdet ved sandblæsning for at analysere de fine partikler, der dannes ved denne arbejdsproces. Sandblæsning af skibe og malede overflader er formentlig mindre udbredt end højtryksrensning, men genererer til gengæld store mængder fine partikler over en kort tidsperiode. Teknologien er almindelig anvendt ved renovering af facader eller rengøring af metaloverflader, for eksempel på industriområder og skibsværfter. I projektet blev sandblæsningen udført i en lukket kabine (FIGUR 11), og malingspartikler der indeholder biocider blev ekstraheret fra sandet. Størrelsesfordelingen af de dannede partikler blev vurderet ved en kombination af sigtning og μ FTIR-billeddannelse. Nogle af malingerne fra spektrumbiblioteket (afsnit 7.1.4.1) blev valgt til at udføre sandblæsningsforsøgene (Hempel Basic antifouling, Nautical Eroding antifouling, Sadolin Sokkelmaling, Sadolin Stærk Murmaling og Pro Mix Aqua WAK 2500-90). Malingerne blev udvalgt efter deres anvendelse (bundmaling og udendørs bygningsmaling) og densitet. Metalplader blev malet med 2 lag maling og ladet hærde i 5 dage.

En lille sandblæser i en lukket kabine blev anvendt til at fjerne malingslaget (FIGUR 11). Enheden består af en lukket kabine og en dyse forbundet til et sandbeholder. Sandet, der blev anvendt under dette eksperiment var baskarp sand no. 15. Det blev vasket, udglødet (550°C) og densitetssepareret før anvendelse, for at fjerne både organiske og uorganiske materialer med lav densitet. Enheden var tilsluttet en trykluftforsyning (tør, filtreret luft) og genererede en sandspray, der blev brugt til at fjerne malingslaget. Sandet ramte pladen, fjernede malingen, og blandingen af sand og malingspartikler akkumuleredes i bunden af sandblæseren. Derefter blev et udløb brugt til at opsamle sand-malingsblandingen i en ren glasbeholder.

Prøven blev derefter overført til en skilletragt indeholdende en SPT opløsning med en densitet på 2,2 g/cm³ for at adskille malingspartiklerne fra sandet ved densitetsseparation. Sand og væske blev blandet med luft i 30 minutter og derefter ladet bundfælde natten over. Den nederste del (sand) blev fjernet, mens den øverste del blev filtreret på et 10 µm stålfilter og derefter skyllet med 20 mL filtreret demineraliseret vand over i et rent hætteglas. En delprøve (500 µL) blev overført til et andet hætteglas, og volumenet indstilles til 5 mL ved anvendelse af 50%

vægt/vægt ethanol. Fra dette hætteglas blev 500 μ L deponeret på et ZnSe IR transmissivt vindue og scannet med μ FTIR-billeddannelse (afsnit 7.1.2). De opnåede data blev analyseret med siMPle (tidligere MPhunter, afsnit 7.1.2).



FIGUR 11. Sandblæsning af malet overflade. Øverst tv ses pladen før sandblæsning. Øverst th ses pladen efter sandblæsning. Nederst th undervejs i sandblæsningen, og nederst tv ses selve sandblæsningskabinen i operation

7.3 Frigivelse af biocider fra malingspartikler

Biocidholdige partikler transporteres med vind og vand, og afsættes i landskabet. Med tiden vil biociderne udvaskes til det omgivende miljø. I denne del af projektet undersøges hastigheden med hvilken biocidholdige partikler frigiver organiske og uorganiske biocider.

7.3.1 Udvaskning af organiske biocider fra malingspartikler

7.3.1.1 Fremstilling af malingspartikler

Partikler blev fremstillet af to forskellige slags malinger, en kommerciel bundmaling (antifouling) (Hempel Mille NCT) og en åben (open frame) facademaling-formulering (Robert-Murjahn-Institute (RMI), Darmstadt Tyskland). Denne åbne rammeformulering blev oprindeligt skabt til validering af EN 16105 (Schoknecht et al. 2013) og er repræsentativ for det mellemeuropæiske facademalingsmarked. Biocider opløst i metanol blev tilsat til de våde malinger og omrørt i 10 minutter med en hastighed på 500 omdrejninger per minut. Startkoncentrationen for alle forbindelser var omkring 67,5 µg g⁻¹ våd maling (undtagen CD, da det er mindre opløseligt i metanol, og dens koncentration var cirka 7,5 µg g⁻¹). Malingerne blev påført med en spatel (to forskellige spatler, en til hver malingstype) som i alt 4 lag på en glasplade. Hvert lag blev påført cirka 20 minutter efter det foregående, hvilket sikrede, at malingens overflade aldrig var tørret fuldstændigt ud, så lagene kunne klæbe til hinanden og være kontinuerlige. Derefter blev malingen ladt tørre i minimum 2 dage. Malingerne blev skrabet af, og malingsstykkerne blev opsamlet og knust i en IKA A11 Basic mølle (Staufen, Tyskland) i 5 sekunder. I løbet af det sidste sekund blev møllen rystet to gange for at sikre, at partiklerne indeni ikke agglomererede. Siden RMI-malingen er akrylatbaseret, har den en tendens til at klæbe når den knuses, idet der dannes varme fra de roterende knive. Derfor blev malingen afkølet i 40 minutter ved -80°C, før den igen blev knust for at sikre, at den nåede en mindre størrelsesfraktion af partikler. Partiklerne sigtedes derefter i seks forskellige fraktioner: <20 µm, 20 – 80 µm, 80 – 200 µm, 200 – 500 µm, 500 – 1000 µm, og >1000 µm. Partikler blev opbevaret i hætteglas ved -20°C indtil brug.

Den teoretiske startkoncentration af biociderne i partiklerne blev beregnet ud fra massetab under udtørring (henholdsvis 31% ved facademaling og 20% ved bundmaling) og tilsat mængde i starten.

Biocid		Facademaling	Bundmaling
Methylisothiazolinon	MI	97*	83
Benzisothiazolinon	BIT	98*	83
Octylisothiazolinon	OIT	99	84
Dichloroctylisothiazolinon	DCOIT	105	90
Carbendazim	CD	8	7
lodocarb	IPBC	98	84
Месоргор	MCPP	97	83
Isoproturon	IP	99	84
Diuron	DR	97	83
Terbutryn	ТВ	98	84
Irgarol	IRG	98	83
Tebuconazol	TBZ	98	84
Propiconazol	PPZ	101	86

TABEL 5 Beregnet indhold af biocider i malingspartikler [μ g/g].

* Maling indeholdt MI og BIT før tilsætning, derfor var startkoncentrationen højere.

7.3.1.2 Udvaskning af biocider under kontrollerede forhold

To typer maling (Hempel Mille NCT og RMI) og to forskellige partikelstørrelser (80 – 200 μ m og 500 – 1000 μ m) blev valgt til forsøgene. 100 mg partikler og 1 mL demineraliseret vand blev blandet i 1 mL glas og omrystet i forskellige tider (15 minutter, 30 minutter, 1 time, 3 timer, 6 timer, 10 timer, 16 timer, 1 døgn, 3 døgn og 7 døgn). Derefter blev prøverne centrifugeret i 10 minutter ved 6000 omdrejninger min⁻¹. 100 μ L af den øvre klare væske blev overført ved anvendelse af en pipette, tilsat 10 μ L intern standard (1 μ g mL⁻¹ i metanol) og analyseret ved HPLC-MS/MS (se afsnit 7.1.5). Alle eksperimenter blev udført i triplikater.

7.3.1.3 Udvaskning af biocider i et porøst medie (sand)

Serielle udvaskningscyklusser blev udført på en Dionex ASE 350 (Thermo Fisher Scientific). De samme 4 partikeltyper som før blev valgt til forsøgene. En 10 mL ekstraktionscelle blev udstyret med 0,5 g partikler blandet i 12 g kvartssand (50 – 70 μ m sigtestørrelse, Sigma-Aldrich).

Syv efterfølgende udvaskningscyklusser blev udført på cellen efter følgende protokol: demineraliseret vand, stuetemperatur (~20°C), statisk tid 1 minut, skylning 60%, kvælstofudrensning 60 sekunder. Derefter blev de resterende biocider ekstraheret ved hjælp af den tidligere beskrevne ekstraktionsmetode (se afsnit 7.1.5). En delprøve på 1 mL af hvert udvask/ekstrakt blev tilsat 50 µL intern standard (1 µg mL⁻¹ i metanol), centrifugeret (10 minutter, 6000 omd. min⁻¹) og analyseret ved HPLC-MS/MS. Alle eksperimenter blev udført i triplikater.

7.3.2 Udvaskning af uorganiske biocider fra malingspartikler

Der blev anvendt seks kommercielt tilgængelige marine bundmalinger, hvoraf de fem malinger indeholdt både kobber(I)oxid og zinkoxid som vigtigste biocider. Den sjette maling indeholdt zink-pyrithion som biocid og zinkoxid som booster. Malede overflader bestående af et lag grunder og to lag maling blev fremstillet i henhold til producentens anvisninger. Malingen fik lov til at hærde, og de tørre lag blev skåret i små stykker. Stykkerne blev kryomalet med flydende kvælstof i en porcelænsmorter med støder. De dannede mikropartikler blev derefter tørsigtet gennem rustfri stål sigter på 500 μ m og 20 μ m for at opnå partikler i størrelsesintervallet 20 – 500 μ m. Partikler med fem malinger indeholdende både zink og kobber som hovedbiocider blev blandet i lige store andele for de efterfølgende eksperimenter. Blandingen er i det følgende omtalt som 'malingsblanding'.

7.3.2.1 Forvitring af partikler

Partikler blev forvitret i et UV bestrålingskammer (BS-02 fra Opsytech Dr. Gröbel GmbH). Kammeret var udstyret med otte UV-C lamper, hver med 10 mW cm⁻² bestråling ved 253 nm. Eksponeringstider for mikropartikler blev bestemt i indledende forsøg ved bestråling af store malingsflager i 1 – 4 uger. Forvitringen af materialet blev vurderet ud fra deres infrarøde (IR) spektre målt med ATR-FTIR. Der blev målte 20 spektre af hvert materiale. Mikropartikler af malingsblandingen blev forvitret i 14 dage, zinkmalingspartiklerne blev forvitret i syv dage baseret på denne forundersøgelse. Mikropartikler af hvert materiale blev blandet dagligt for at sikre en homogen UV-eksponering.

7.3.2.2 Udvaskning

100 mg mikropartikler blev udvasket i 10 mL ISO standard algevækstmedie svarende til ferskvandsforhold. Glasvarer blev vasket med 1% salpetersyre før forsøgene. Partikelmedieblandingerne blev omrørt i mørke ved 200 omdr. min⁻¹ ved stuetemperatur (20°C) på en orbital-ryster. Partikelsuspensionen blev filtreret gennem et 0,45 µm sprøjtefilter i centrifugerør for at fjerne mikropartikler efter 1, 6, 24, 48, 72 og 168 timer. Kontroller blev fremstillet med algevækstmedier alene, og omrørt og filtreret under de samme betingelser som mikropartiklerne. De filtrerede prøver blev syret ned ved tilsætning af koncentreret salpetersyre.

7.3.2.3 Kemisk analyse

Den samlede koncentration af metaller i mikropartiklerne blev bestemt ved oplukning af partiklerne i koncentreret salpetersyre og brintoverilte. Udvaskningen og væsken fra de oplukkede partikler blev analyseret med Thermo iCap 6000 ICP-OES.

7.4 Biocidholdige partikler i miljøet

7.4.1 Biocidholdige partikler i regnafstrømning

Metoderne beskrevet for undersøgelse af biocidholdige polymerpartikler i regnafstrømning er gengivet efter Liu et al. (2019a) og Liu et al. (2019b).

Indholdet i regnafstrømning blev undersøgt ved at måle på vand og sediment fra regnvandsbassiner. Disse data blev benyttet til at vurdere mængden af biocidholdige partikler fra malinger der kommer med regnvandet. Denne tilgang blev brugt, da vandet i regnvandsbassiner, i kombination med deres sedimenter, giver et gennemsnitligt billede af hvor meget der kommer med afstrømningen. Denne tilgang blev vurderet at være mere præcis end at forsøge at prøvetage enkelte regnhændelser, hvor det er yderst vanskeligt at tage repræsentative prøver. Der blev målt på i alt 7 bassiner, 3 der fik vand fra beboelsesområder, 2 fra industriområder, 1 fra handel (shopping center) og noget beboelse, og 1 motorvejsbassin (TABEL 6).

	Koordinat (N,Ø)	Bassin areal [m²]	Oplands- areal [ha]	Udtaget vand- mængde [L]	Organisk stof i sedi- ment [%]	Beskrivelse
R1	(56°11'39.8", 9°32'57.9")	4000	7,1	1016	1,01	Villabebyggelse samt vand fra omfartsvej. Konstrueret i 2008
R2	(56°10'18.4", 10°05'49.9")	11880	42,6	1139	2,10	Villabebyggelse. Konstrueret i 2005
R3	(56°10'18.4", 10°06'22.6")	11900	46,6	958	3,26	Villabebyggelse. Konstrueret i 2005
11	(56°10'49.0", 10°07'58.4")	7460	10,9	722	3,61	Let industri. Konstrueret i 2007
12	(56°28'29.3", 9°24'43.3")	6500	69,8	1078	8,96	Let industri, handel, byggemarkeder. Konstrueret før 1995, oprenset for sediment 10-15 år før prøvetagning
C1	(56°08'41.8", 10°08'12.2")	6050	19,0	850	1,13	Indkøbscenter, beboelsesejendomme. Konstrueret i 2008
H1	(56°13'13.9", 10°07'43.5")	5540	4,8	979	2,30	Motorvej. Konstrueret i 2009

TABEL 6. Bassiner undersøgt for biocidholdige partikler

7.4.1.1 Prøvetagning

Vandet fra bassinerne blev prøvetaget ved at filtrere vand på stålfiltre af tre omgange. Prøveudtagningerne blev gennemført under tørvejr med mindst to uger imellem. Tørvejr blev defineret ved, at der ingen regn forekom mindst to dage før prøvetagningen. Prøver blev opsamlet med en filtreringsindretning udstyret med et aftageligt 10 µm rustfrit stål filter (100 mm i diameter). Vand blev suget gennem enheden med en positiv fortrængningspumpe (FIGUR 12).

Under prøvetagning blev sugeslangen holdt ca. 20 cm under vandoverfladen af en svømmer. Indtaget blev placeret 5 – 10 m fra brinken på ca. 1 m vand. For hver prøvetagning blev der filtreret vand til filteret var tilstoppet, hvilket skete efter 201 til 454 L. De tre filtre per bassin blev analyseret som en prøve.

Sediment blev udtaget ved 1 m vanddybde med en Van Veen grab og opbevaret i 1 L glassbeholdere. Beholderne blev lukket uden tætningsring for at undgå gummimaterialer. Kun de øverste 5 cm af sedimenterne blev opsamlet fra hver grab. Ved 1 m vanddybde er deponerede sedimenter ikke tilbøjelige til at blive resuspenderet af vind (Bentzen et al. 2009), og sediment-akkumulationshastigheder kan forventes at ligge mellem 0,7 - 1,6 cm år⁻¹ (Damrat et al. 2013; Szmytkiewicz og Zalewska, 2014). Derfor forventes prøverne at repræsentere den gennem-snitlige sedimentdannelse over cirka 3 - 7 år. For hvert bassin blev prøver hentet fra tre tilfældigt valgte placeringer, kombineret og analyseret som en prøve. Mindst 3 L sedimenter blev opsamlet fra hvert bassin.



FIGUR 12. Prøvetagningsudstyr for vand fra regnvandsbassiner. Til venstre ses prøvetagningsstedet hvor sugeslangen tog vand ind, midt i billedet ses pumpen ovenpå en kasse, og til højre ses selve filteret.

7.4.1.2 Behandling af prøver af bassinvand

Filtrene fra prøvetagning af bassinvandet blev opbevaret i glasbeholdere og overhældt med en SDS opløsning (0,15 g L⁻¹) umiddelbart efter at de var taget. Efter prøverne var kommet til laboratoriet, blev filtre fra det samme bassin samlet i ét bægerglas og gennemvædet med 500 mL SDS-opløsning.

Prøver blev oxideret på filtrene i 2 dage ved tilsætning af 50 mL 50% brintoverilte til opløsningen med filtrene. Formålet med dette trin var dels at fjerne noget af det organisk stof og dels at åbne prøvematricen for en efterfølgende enzymatisk nedbrydning (Liu et al. 2019b). Partikler blev fjernet fra filtrene ved ultralyd og opsamlet i 200 mL SDS-opløsning. Prøverne blev inkuberet med enzymerne Cellubrix (500 μ L, Sigma-Aldrich) og Viscozyme (350 μ L, Sigma-Aldrich) ved 50°C i 3 dage, hvorpå Alcalase (500 μ L Novozymes) blev tilsat og opløsningen inkuberet i yderligere 3 dage ved 50°C. Endelig gennemgik prøven en Fenton-reaktion ved tilsætning af 146 mL 50% brintoverilte, 63 mL 0,1 M jernsulfat og 65 mL 0,1 M natriumhydroxid for at fjerne yderligere organisk materiale. Idet Fenton processen er eksotermisk, blev beholderen holdt på is og temperatur holdt på 15 – 19°C. Efter 4 timer var reaktionsraten reduceret tilstrækkeligt til at beholderen ikke længere behøvede være i isbad, og beholderen blev efterladt i 2 dage ved stuetemperatur. Prøverne blev filtreret på 10 μ m, Ø47 mm, stålfiltre, der blev overført til et 50 mL bægerglas med en 1,7 g cm⁻³ zinkkloridopløsning. Partikler blev fjernet fra filtrene ved ultralyd og overført til en 200 mL skilletragt af samme type som vist på FIGUR 6 til højre. Kolonnen blev derpå efterfyldt med zinkkloridopløsning.

Prøven gennemgik densitetsseparation to gange. Første gang fik væsken lov til at bundfælde i to timer. Anden gang stod den natten over. Bundfældede partikler blev drænet af, og den resterende væske blev filtreret gennem et 10 μ m, Ø47 mm, rustfrit stål filter. Opsamlede partikler blev overført til ren ethanol ved ultralyd. Suspensionen blev overført til et hætteglas og inddampet til tørhed ved at blæse N₂ (N5.0) over væskeoverfladen. Fem mL 50% ethanol blev derpå tilsat for efterfølgende kvantificering ved µFTIR- billeddannelse. Suspensionen blev derpå analyseret som beskrevet i afsnit 7.1.1 of 7.1.2.

Analyserne blev kvalitetssikret på forskellig vis. Et af problemerne i forhold til plastikmaterialer (det meste maling er plastikbaseret) var brugen af en plastik sugeslange (PVC) til filterenheden (slangen ses i vandet og mellem pumpe og filter på FIGUR 12). Derfor blev den potentielle forurening under prøvetagningen undersøgt. Hertil blev spektret af slangens materiale taget med ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance – FTIR, Cary 630 med en diamant-ATR-krystal, Agilent) og sammenlignet med alle partikler identificeret som PVC i µFTIR-billeddannelsen af prøverne. Spektrasammenligningen blev udført med softwaren OMNIC (Thermo Fisher, USA). I tilfælde af at de to spektre stemte overens, var der en risiko for, at denne PVC-partikel kunne stamme fra slangen, og den ville blive udelukket fra resultaterne.

Der blev taget diverse forholdsregler for at reducere forurening af prøverne under prøveoprensningen. Kun glas eller Teflonbelagt laboratorieudstyr blev brugt. Teflon er udelukket fra dataanalysen. Al laboratorieudstyr blev skyllet med Milli-Q vand, og stålfiltre blev glødet ved 500°C før brug. Alle åbne beholdere blev dækket med glasplader umiddelbart efter brug. For at modvirke luftbåren forurening blev luften i µFTIR-scanningsrummet kontinuerligt filtreret af en luftfiltreringsenhed (Dustbox® Hochleistungsluftreininger, Tyskland) med et HEPA-filter (H14, 7,5 m²). Endvidere var folk i laboratoriet iklædt bommuldskitler og analyser så vidt muligt gennemført i stinkskabe.

For at dokumentere omfanget af baggrundsforurening under prøveoparbejdningen, blev der lavet tre blank analyser. I alt 100 L filtreret Milli-Q vand (1,2 µm GF-filtre) blev filtreret på tre 10 µm stålfiltre (samme udstyr som til prøvetagning, FIGUR 12) og filtrene behandlet og analyseret som beskrevet for prøverne af bassinvand.

7.4.1.3 Behandling af prøver af bassinsediment

Isolering af polymerbaserede partikler fra sedimenterne fulgte en metode videreudviklet fra Masura et al. (2015) og Mintenig et al. (2017). Først blev partikler større end 2 mm fjernet fra de 3 L våde sedimenter ved vådsigtning på en 2 mm sigte. Den sigtede prøve blev opsamlet i 5 liter bægerglas. For at reducere det store vandvolumen, der kom på grund af vådsigtningen, henstod de opsamlede prøver i en uge, hvorefter supernatanten blev filtreret gennem et 10 µm rustfrit stål filter (Ø47 mm). Filtret blev derefter placeret i et bægerglas med 20 – 30 mL Milli-Q vand og ultralydsbehandlet i 15 min. De resterende partikler på filteret blev skyllet omhyggeligt ind i opløsningen og ført tilbage til 5 L bægerglasset med de bundfældede sedimenter.

Sedimenter indeholder aggregater af organisk stof og fine uorganiske partikler, som kan fange polymerbaserede partikler. Dette kunne reducere ekstraktionseffektiviteten af densitetsseparationen, da sådanne agglomererede partikler kan have densiteter tæt på sand og ler og dermed føre til et tab af partikler (Kooi et al. 2018). For at undgå denne fejl gennemgik sedimenterne en præoxidation designet til at reducere indholdet af organisk materiale og åbne matrixen før densitetsseparationen. Behandling med brintoverilte har vist sig at være effektiv til fjernelse af organisk materiale (Hurley et al. 2018), og en koncentration på 30% brintoverilte er ofte blevet anvendt hertil. Før bearbejdning af sedimentprøverne havde indledende forsøg på den samme matrix imidlertid vist, at brugen af 30% brintoverilte kan føre til en ukontrolleret eksotermisk reaktion og gasproduktion fra sedimentet, hvilket var vanskeligt at kontrollere og potentielt kan forårsage tab af partikler. Derfor blev sedimentprøverne opdelt i flere mindre portioner, som hver gennemgik oxidation ved en lavere brintoveriltekoncentration. Kort fortalt blev ca. 50 g vådt sediment taget fra og placeret i et 2 L bægerglas. Bægerglasset blev fyldt med 200 mL Milli-Q vand før tilsætning af 30 mL 30% brintoverilte (svarende til en brintoverilte slutkoncentration på 4%). Reaktoren blev holdt på 50°C ved at placere bægerglasset på en varmeplade og omrøre den forsigtigt. Temperaturen blev overvåget, og i tilfælde af at opløsningen blev
overophedet på grund af den eksoterme oxidationsreaktion, blev bægerglas placeret i et isbad, indtil reaktionen igen var under kontrol. Oxidationen blev fortsat ved tilsætning af yderligere 30 mL 30% brintoverilte hver 24. time, indtil der ikke blev observeret skumdannelse, når der blev tilsat brintoverilte. De præoxiderede sedimenter blev overført til en glasskål og tørret i en ovn ved 50°C. Denne procedure blev gentaget, indtil alle 3 L sedimenter var blevet behandlet. De tørrede sedimenter blev kombineret og underkastet yderligere oxidation med 15% brintoverilte ved 50°C i 7 dage. Temperaturen blev overvåget under oxidationen. Derefter blev sedimenterne ovntørret ved 50°C.

En delprøve på 200 g tørret sediment gennemgik densitetsseparation i 1,5 L zinkkloridopløsning (1,97 g cm⁻³), og forekomsten af polymerbaserede partikler blev kvantificeret baseret på denne tørvægt. Adskillelsen blev udført to gange i en 2 L skilletragt af samme type som vist i FIGUR 6 til højre. I den første separation blev den blandede opløsning beluftet med tør og støvfri komprimeret luft i en time og fik herefter lov til at bundfælde i 5 timer. De bundfældede partikler blev drænet af gennem bunden af tragten. I den anden separation blev opløsningen beluftet i 30 minutter og henstillet natten over, hvorefter de bundfældede partikler igen blev drænet af. Den resterende væske blev filtreret gennem et 10 µm rustfrit stål filter. Præoxidationen – beregnet til at åbne matrixen før densitetsseparation – var utilstrækkelig til at fjerne alt organisk materiale. De opsamlede partikler gennemgik derfor en Fenton-reaktion ved tilsætning af 146 mL 50% brintoverilte, 63 mL 0,1 M jernsulfat og 65 mL 0,1 M natriumhydroxid (Simon et al. 2018). Reaktionen blev holdt på 15 – 19°C ved at sætte reaktoren på is. Efter at reaktionen ikke længere var voldsomt eksotermisk, blev reaktorerne efterladt i 2 dage ved stuetemperatur. Derefter blev væsken filtreret gennem en 500 µm rustfrit stål sigte, efterfulgt af filtrering på et 10 µm stålfilter. De resterende partikler på sigten (500 – 2000 µm) blev opsamlet, tørret ved 50°C og analyseret med ATR-FTIR. Partikler på stålfilteret (10 – 500 μm) blev opsamlet i ren ethanol ved ultralydsbehandling. Suspensionen blev overført til et hætteglas og inddampet til tørhed ved at blæse N2 (N5.0) over væskeoverfladen. Fem mL 50% ethanol blev derpå tilsat for efterfølgende kvantificering ved µFTIR- billeddannelse. Suspensionen blev derpå analyseret som beskrevet i afsnit 7.1.1 of 7.1.2.

For at dokumentere omfanget af baggrundsforurening under prøveoparbejdningen, blev der lavet tre blank analyser. Vasket og udglødet sand på 75 – 1000 μ m (baskarp sand nr. 15) blev anvendt. Emnerne gennemgik de samme processer som beskrevet for sedimentprøverne.

Genfinding blev testet i triplikater for densitetsseparationstrinnet ved at spike 200 g udglødet sand med 300 styk røde 100 µm polystyren perler (Sigma-Aldrich, produkt nr. 56969) (FIGUR 13). Det spikede sand gik gennem samme separationstrin som beskrevet ovenfor, og de resulterende 10 µm rustfrit stål filtre blev undersøgt med stereomikroskop, og perlerne blev talt.



FIGUR 13. Polystyren perler tilsat genfindingsforsøg (til venstre). Polystyren perler genfundet (til højre)

7.4.2 Biocidholdige partikler i jord og sediment fra en marina

Der blev taget 15 prøver af jord og sediment fra lystbådehavnen i Aalborg (FIGUR 14). Sediment blev udtaget med en Van Veen grab som tre selvstændige prøver (FIGUR 15), der derpå blev blandet og analyseret. Jordprøverne blev udtaget som 5 prøver med en metalspade indenfor en kvadrant på 1 × 1 m og derpå blandet til en prøve (FIGUR 15). I alt blev der udtaget 4 sedimentprøver og 11 jordprøver (FIGUR 14).

7.4.2.1 Prøveforberedelse

Prøverne blev behandlet og analyseret som beskrevet for sedimentprøver i afsnit 7.4.1.3, dog uden præoxidering af sedimentet. Den første flotation blev endvidere ikke gennemført i de mindre skilletragte, men i den store flotteringsenhed vist i FIGUR 6 til venstre. De koncentrerede prøver blev derpå analyseret som beskrevet i afsnit 7.1.1 og 7.1.2. Derudover blev prøverne ekstraheret og analyseret for biocidindholdet som beskrevet i afsnit 7.1.5.

I lidt flere detaljer undergik prøverne en prøveforberedelse i flere trin, fordi det er af største vigtighed at reducere matrixen og koncentrere analytterne (mikromalingspartikler og mikroplast) for at opnå en prøve egnet til yderligere analyse. Det første trin omfattede en præoxidation (FI-GUR 5 – trin 1) med 10% brintoverilte (H₂O₂) for at reducere det organiske indhold og bryde jord- og sedimentklumper. Efter dette trin blev prøverne tørret i en ovn ved 55°C i 10 dage. Derefter blev en densitetsseparation udført (FIGUR 5 – Trin 2) ved hjælp af en specialfremstillet luftassisteret flotationsindretning (FIGUR 6 til venstre) og zinkklorid med en massefylde på 1,9 g cm⁻³, som sikrede at de fleste af malingspartiklerne kunne ekstraheres (ikke alle malingspartikler kunne udvindes, da malinger har et meget bredt densitetsområde – se afsnit 8.1).



FIGUR 14. Prøvetagningssteder på og ved Aalborg Marina



FIGUR 15. Prøvetagningsmetodik for sediment- og jordprøver

Efter dette trin blev prøverne behandlet med en 5% SDS opløsning for yderligere at nedbryde det organiske materiale og åbne sammenklumpet materiale og forberede matricen til de følgende trin. Prøverne blev derpå behandlet med en kombination af enzymer (protease og cellulase) for at nedbryde specifikke organiske materialer (FIGUR 5 – trin 3.1 og 3.2), og derefter udførtes en Fenton-oxidation (FIGUR 5 – trin 3.3) for at eliminere det resterende organiske materiale. De nedbrudte prøver blev derefter underkastet en yderligere densitetsseparation i små skilletragte (FIGUR 5 – trin 4), hvor bundfaldet blev kasseret og det flydende materiale filtreret. Filtratet blev derefter overført til et hætteglas, inddampet og fikseret til et volumen på 5 mL af 50% ethanol/vand opløsning (FIGUR 5 – trin 5). Prøveforberedelsen af prøve T_3_2 blev afbrudt efter det første flotationstrin, fordi densitetsadskillelsen ikke kunne adskille de lette materialer fra de tunge, sandsynligvis på grund af en ekstremt høj mængde organisk stof i prøven. Prøverne blev herpå analyseret ved hjælp af FPA-µFTIR-billedanalyse (afsnit 7.1.2).

7.4.2.2 Tungmetaller og organiske biocider

Malingpartikler mistænkes for at udvaske en betydelig mængde tungmetaller over tid, delvis på grund af deres specifikke anvendelse (langsomt udslip mens det er i brug som bundmaling), og delvis på grund af den fysiske nedbrydning, der opstår, når malingerne udsættes for det naturlige miljø. Der blev derfor samtidigt med prøvetagning for malingspartikler udtaget prøver til vurdering af tungmetalforurening. Endvidere blev der udtaget prøver til analyse af organiske biocider.

Prøver blev opsamlet parallelt med mikromaling- / mikroplastprøverne, men i dette tilfælde blev kun plastværktøjer brugt til at reducere den potentielle kontaminering. To delprøver blev opsamlet fra hvert sted og overført til plastikflasker og opbevaret på køl indtil prøveforberedelsen.

Udvalgte metaller og andre grundstoffer blev analyseret med ICP-OES (Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy). Det anvendte instrument var en Thermo Fisher Scientific iCAP 7000-serie. Prøverne blev først frysetørret, derefter blev tredobbelte delprøver på 0,5 g (kun 0,2 g i tilfælde af prøve T_3_2) underkastet syreoplukning (5 mL 69% salpeter-syre) i en mikrobølgeovn ved anvendelse af en EPA-metode (EPA_3051A, beregnet til oplukning af sedimenter, slam, jord, olie). De nedbrudte prøver blev derefter fortyndet og filtreret

forud for analyse. Elementerne, der blev analyseret for, var: Aluminium (Al), arsen (As), barium (Ba), calcium (Ca), kadmium (Cd), krom (Cr), kobber (Cu), jern (Fe), mangan (Mn), nikkel (Ni), fosfor (P), bly (Pb), svovl (S), tin (Sn), strontium (Sr), titan (Ti) og zink (Zn). Prøver blev analyseret for organiske biocider som beskrevet i afsnit 7.1.5.

7.4.3 Biocidholdige partikler i støv fra sandblæsning af en facade

Sandblæsning af malede overflader, såsom bygningsfacader, formodes at generere en stor mængde mikromalingspartikler. For at vurdere størrelsen af dette fænomen blev prøver af støv/overfladejord fra en byggeplads i Aalborg, Danmark (57.052622, 9.913424) indsamlet (FI-GUR 16).

7.4.3.1 Prøvetagning

Der blev indsamlet i alt seks prøver. To prøver (SB1 og SB4) blev indsamlet direkte fra nyligt sandblæste facader, hvor der blev valgte to modsatte sider af bygningen. To andre prøver (SB2 og SB4) blev opsamlet fra jorden lige under de sandblæste vægge, mens de to sidste prøver (SB3 og SB6) blev udtaget som prøver af overfladestøv/jord på byggepladsen, i en omtrentlig afstand af 50 m fra den største af de sandblæste facader (FIGUR 17). Prøveudtagningen skete med en lille metalskovl, og de opsamlede prøver blev opbevaret i rengjorte glasbeholdere.



FIGUR 16. Prøvetagningssteder ved sandblæst bygning



FIGUR 17. Skitse af procedure for prøveindsamling ved sandblæst bygning, der viser de tre forskellige steder prøverne er indsamlet

7.4.3.2 Prøveforberedelse til mikromaling- og mikroplastanalyse

Prøverne blev opbevaret på køl til prøveforberedelsen startede. Først blev prøverne tørret i en ovn i to uger ved 55°C. Derefter blev der taget en delprøve på 30 g fra hver prøve og behandlet efter den tidligere beskrevne prøveforberedelsesprotokol (afsnit 7.1), herunder en første flotation i skilletragte med SPT på 1,9 g cm⁻³, en to-trins enzymatisk behandling (protease og cellulose) efterfulgt af en katalyseret oxidation (Fenton-reaktion) for at reducere den organiske belastning i prøverne. Prøverne blev delt i to fraktioner (>500 μ m og <500 μ m). Fraktionen over 500 μ m blev anvendt til fotografisk dokumentation og til opsamling af nogle enkelte ATR-FTIR-spektre; fraktionen under 500 μ m blev yderligere behandlet som følger: prøverne blev floteret endnu en gang i mindre skilletragte under anvendelse af den samme SPT opløsning og derefter overført til hætteglas indeholdende en 50% etanol opløsning. En delprøve på 150 μ L af hver prøve blev deponeret på et ZnSe vindue og scannet med FPA-µFTIR-billeddannelse, efterfulgt af automatiseret analyse med siMPle-softwaren (afsnit 7.1.2).

Derudover blev prøverne ekstraheret og analyseret for biocidindholdet som beskrevet i afsnit 7.1.5.

8. Resultat og diskussion

8.1 Udvikling af metoder for bestemmelse af malingspartikler i naturlige prøver

Resultater for udvikling af ekstraktionsmetoder for maling beskrevet i det efterfølgende er delvist gengivet efter Rasmussen (2018).

8.1.1 Referencepartiklers størrelse

Størrelsesvalideringen blev udført på hver af de to undersøgte størrelsesklasser, altså 20 – 80 μ m og 200 – 1000 μ m. Fraktionerne blev fremstillet ved sigtning (afsnit 7.1.4.2), og størrelsesklasserne referer til mindste og største maskevidde på sigterne. Der blev undersøgt 8 malinger, hvoraf de to, Hempel Alusafe (FIGUR 18) og Seajet 033 Shogun (FIGUR 19), er præsenteret nedenfor. De lodrette linjer i figurerne repræsenterer størrelsesområdet for sigterne, der blev brugt til at klassificere partiklerne. Grafen for Hempel Alusafe viser, at ingen af størrelsesklasserne består af partikler helt inden for det forventede interval. For de små partikler ses, at de fleste partikler ligger inden for det forventede interval. Det er imidlertid også tydeligt, at der er ganske mange partikler, der er større end forventet.



FIGUR 18. Eksempel på størrelsesfordeling for én af malingerne, Hempel Alusafe. Til venstre ses fraktionen 20-80 μ m, til højre fraktionen 200-1000 μ m

FIGUR 19 viser resultaterne fra størrelsesvalideringen af malingen Seajet 033 Shogun. Modsat Hempel Alusafe indeholder denne maling et stort antal partikler, der er mindre end det forventede interval. Nogle partikler var også større, men i meget mindre grad end dem stammende fra Hempel Alusafe.

Der er et antal forhold, der kan forklare, hvorfor partiklerne ikke var inden for det forventede interval. Under fremstilling af referencepartiklerne blev det bemærket, at Hempel Alusafe var en ret elastisk og klistret maling. Under validering af partikelstørrelse blev der taget forholdsregler for at sikre, at malingerne blev fordelt jævnt over mikroskopiglasset. Partikler af Hempel Alusafe havde dog en tendens til at klæbe sammen, hvilket resulterede i, at flere små partikler undertiden blev identificeret som én stor. Dette forklarer sandsynligvis hvorfor grafen viser en 'hale' mod større partikelstørrelser. På trods af dette fænomen overlappede ingen af malingerne i det lille størrelsesområde med det store størrelsesområde.



FIGUR 19. Eksempel på størrelsesfordeling for én af malingerne, Seajet 033 Shogun. Til venstre ses fraktionen 20-80 µm, til højre fraktionen 200-1000 µm

I modsætning til Hempel Alusafe var Seajet 033 Shogun en ganske sprød maling. Dette er tydeligt i graferne, der viser den store fraktion, hvor et stort antal partikler var mindre end forventet (FIGUR 19). Dette var, om end i mindre udstrækning, synligt for alle malinger, især i den store fraktion. En af årsagerne kunne være, at skøre malingspartikler brød op under håndtering. Den mest sandsynlige årsag er imidlertid, at partiklen blev klassificeret gennem tørsigtning, hvor det var vanskeligt at adskille partikler under 40 µm, da de klæbede sammen i større partikler eller til sigterne. Vådsigtning ville måske have give et bedre resultat, men da partiklerne også var beregnet til at blive brugt i andre forsøg, hvor vådsigtning ville været uhensigtsmæssig fordi det kunne føre til tab af biocider, blev det besluttet at holde fast i tørsigtning. De lidt uklart definerede størrelsesintervaller vurderes dog ikke at have påvirket forsøgene væsentligt, idet det vigtigste var, at den lille størrelsesfraktion ikke overlappede den store.

8.1.2 Massefylde af referencepartikler og malingsflager fra marina

I alt blev 47 malingsfragmenter opsamlet fra marinaerne. De indsamlede malingsfragmenter viste tydeligt, at partikler af maling ikke er homogene af natur, men lagdelte, idet både og skibe overmales gentagne gange (FIGUR 20).

FIGUR 21 viser den målte massefylde af referencemaling og malingsfragmenter fra marinaprøverne. TABEL 7 viser gennemsnittet, minimum og maksimum densitet. Generelt har primerne en lavere massefylde end bygningsmalinger og bundmalinger. De mørkegrå bjælker på figuren viser den relative densitet af referencemaling som angivet i producentens produktdatablad. Der er en stor forskel mellem den opgivne densitet og densiteten målt på de hærdede malinger. Når man arbejder med hærdet maling, er det vigtigt ikke at karakterisere dem ved den densitet, som fabrikanten opgiver, da dette ville føre til en betydelig undervurdering. Fabrikanterne måler sandsynligvis densiteten på våd maling, som stadig indeholder opløsningsmidler eller vand, der generelt har en lavere densitet end pigment, biocid og fyldstoffer (Stoye og Freitag, 1998). TABEL 7 og FIGUR 21 viser, at densiteterne på de undersøgte referencemalinger og de faktisk fundne malingsflager er tæt på hinanden, især for malinger med høj densitet, hvilket understøtter valget af de brugte referencemalinger til metodeudvikling.



FIGUR 20. Eksempler på malingsfragmenter brugt til validering, set ovenfra (til venstre) og snit (til højre)



FIGUR 21. De lysegrå bjælker viser målinger af densitet på referencemaling. De mørkegrå bjælker viser densiteten opgivet af producenterne. En referencemalings densitet er gennemsnittet af mindst tre målinger, hvor fejlbjælker repræsenterer standardafvigelsen på målingerne. De sorte trekanter repræsenterer måling af densitet fra 47 malingsfragmenter opsamlet i marinaområder.

	-	D		~				~	
	7	I)ensitet	at	reteren	cemalinder	. ഗവ	nrøver	tra	marinaer
IADEE		Densiter	a	relefen	oomanngoi	υg	prevor	пu	mannaci

		Densitet [g cm ⁻³]	
	Gennemsnit	Minimum	Maksimum
Referencemalinger	1,94	1,59	2,43
Prøver fra marinaer	1,85	1,21	2,38

8.1.3 Referencebibliotek

Resultatet af ATR-FTIR-analysen af referencemalingspartiklerne er et spektrum, der viser absorbansen af infrarødt lys i området 4000 – 400 cm⁻¹. Maling består af forskellige typer opløsningsmidler, bindemidler, biocider og pigment, der hver især bidrager til, hvor i spektret der er infrarød absorbans. Spektrene er unikke for den specifikke maling og kan bruges til at identificere lignende spektre fra ukendte prøver. Der findes dog mange typer maling, og i visse tilfælde kan det være vanskeligt helt sikkert at kunne påvise, om en partikel er af maling eller ej. Det er derfor væsentligt at have mange slags malinger med i databasen, og også variationer over samme malingstype.

Malingerne i undersøgelserne blev grupperet ud fra deres bindemiddel, altså den polymer der danner deres fysiske skelet (for eksempel akrylmaling, alkydmaling, polyuretanmaling) (FIGUR 22 til FIGUR 27). Biblioteket inkluderer både spektre fra nyligt udlagte malingerne og et antal malinger, der har været ældet under ultraviolet lys. Ældning får spektrene til at ændre form, nogle gange ganske væsentligt. På FIGUR 49 i afsnit 8.3.2.1 er der vist resultatet af en systematisk undersøgelse af ældningen, hvor maling har været udsat for stærk monokromatisk ultraviolet lys (253 nm). Det ses at spektrene dels får mere ud-fladede toppe og at der også kan komme nye toppe til, idet lyset nedbryder kemiske forbindelser, og materialet dermed kan absorbere IR lys ved andre bølgelængder.



FIGUR 22. Alkyd baserede malinger



FIGUR 23. Silikone baserede malinger





FIGUR 24. Polyuretan baserede malinger



FIGUR 25. Acrylic baserede malinger samt poly(hexylmethacrylate)





FIGUR 26. Bundmalinger (antifouling malinger)



FIGUR 27. Epoxy baserede malinger

FIGUR 28 viser spektre for to prøver af malingsflager fra marinaer, samt referencespektrum for deres nærmeste match i et kommercielt bibliotek. På denne måde blev disse to prøver karakteriseret som alkydmaling. Det kan i øvrigt bemærkes, at når man sammenligner prøverne med referencespektret ses, hvor alkyd-resinet bidrager til spektret, og hvor andre elementer i malingen bidrager. For eksempel omkring bølgenummer 1000-1100 cm⁻¹ hvor spidsen i spektret fra marina prøverne er tydeligt modificeret af et andet signal end det fra alkyd-resinet.



FIGUR 28. Kommercielt referencespektrum for alkyd-resin og to malingsflager fra marinaer

Referencemalingspartikler havde generelt mere intense toppe ved 3000 – 2800 cm⁻¹. Absorptionsbånd i denne region kan tilskrives strækning af C-H-bindinger (Crawford og Quinn, 2017a). Disse bindinger er til stede i en række organiske stoffer så som benzen, toluen eller xylen, som ofte bruges som opløsningsmidler i maling (Stoye og Freitag, 1998). Nogle opløsningsmiddelbaserede malinger hærder ved fordampning af organisk opløsningsmiddel. Før referencemalingen blev analyseret, havde de hærdet i 3 – 4 uger ved 50°C i en ovn. Malingsfragmenterne fra marinaområder blev samlet i januar. Fritidsbåde er typisk forberedt til en ny sæson omkring marts eller april. Antages at et fartøj males en gang om året, er det øverste lag af de fundne malingsfragmenter mindst 21 måneder gammelt. Dette kan til en vis grad forklare, hvorfor nogle af toppene er mindre i forhold til referencespektret. Udover fordampning af opløsningsmidler kan eksponeringen for miljøbetingelser også forårsage nedbrydning af organiske komponenter, såsom polymerbaserede bindemidler.

FIGUR 22 til FIGUR 28 viser, at dele af absorptionsbåndene, specielt området mellem 3000 – 2800 cm⁻¹, er relativt ens i de forskellige spektre. Maling består af mange forskellige forbindel-

ser, der igen producerer et ret komplekst spektrum. De fleste af de bånd, der er unikke for maling, findes i det såkaldte fingeraftryksområde mellem 1500 – 500 cm⁻¹. Teknologiske begrænsninger i de anvendte FTIR metoder betyder dog, at nogle oplysninger går tabt ved lavere bølgetal (Crawford og Quinn, 2017a). Disse begrænsninger forekommer på grund af den infrarøde gennemsigtighed af komponenter, der anvendes inde i spektrometret. Således har µFTIR billeddannelsesudstyret anvendt i dette studie en nedre grænse på cirka 850 cm⁻¹. Man kunne have valgt en anden spektroskopisk teknologi, nemlig Raman, til analyse af prøverne. I Raman spektroskopi er en prøve karakteriseret ved den uelastiske lysspredning af de tilstedeværende molekyler. Denne metode tillader identificering af absorptionsbånd ned til 50 cm⁻¹ (Imhof et al. 2012). Da Raman spektroskopi er en spredningsteknik, er den bedre til at analysere tykke og stærkt absorberende partikler sammenlignet med FTIR. Fluorescens af farvede partikler har imidlertid vist sig at gøre det problematisk at få et godt Raman-spektrum. Endvidere er Raman en meget langsom scanningsteknologi i forhold til µFTIR, og samlet set er µF-TIR den mest velegnede teknologi til opgaven.

8.1.4 Separation af referencepartikler ved flotation

FIGUR 29, FIGUR 30 og FIGUR 31 viser genfindingsgraden for store malingspartikler (200 – 1000 μm) fra flotation af otte referencemalinger ved tre densiteter. Ses for eksempel på FI-GUR 29 er det klart, at malinger med en densitet under de 1,9 g cm⁻³ som separationsvæsken har bliver separeret ud med næsten 100%, mens de malinger, der er på eller over denne densitet ikke separeres ud. Når densiteten af flotationsmediet stiger fra 1,9 g cm⁻³ (FIGUR 29) til 2,4 g cm⁻³ (FIGUR 31), øges også genfindingen af partikler. Referencemalingerne opfører sig stort set som forventet. Når densiteten af partiklerne kommer tæt på densiteten af separationsvæsken, flyder malingspartiklerne ikke altid til tops, selvom deres densitet indikerer at de burde. Dette kunne skyldes, at selvom densiteten ofte blev målt og om nødvendigt korrigeret, kunne der være nogen variation i densiteten af væsken anvendt til hver flotation.



FIGUR 29. Genfinding af malingspartikler ($200 - 1000 \ \mu m$) ved flotation i ZnCl₂ på 1,9 g cm⁻¹. Tallene på x-aksen angiver malingernes densitet. Forkortelserne angiver malingstypen (TA-BEL 1)



FIGUR 30. Genfinding af malingspartikler ($200 - 1000 \ \mu m$) ved flotation i SPT opløsning på 2,2 g cm⁻¹. Tallene på x-aksen angiver malingernes densitet. Forkortelserne angiver malingstypen (TABEL 1)



FIGUR 31. Genfinding af malingspartikler (200 – 1000 μ m) ved flotation i SPT opløsning på 2,4 g cm⁻¹. Tallene på x-aksen angiver malingernes densitet. Forkortelserne angiver malingstypen (TABEL 1)

FIGUR 32, FIGUR 33 og FIGUR 34 viser genfinding af små partikler (20 – 80 μ m) fra flotation af de samme otte referencemalinger ved de samme tre densiteter. I lighed med den store størrelsesfraktion stiger genfindingen ved højere densitet for flotationsmediet. Der er dog en større variation i resultaterne. Flotationen med ZnCl₂ ved 1,9 g cm⁻³ (FIGUR 32) viste en meget højere genfinding med de små end med de store partikler. Et lignende resultat forekom ved flotation under anvendelse af SPT ved 2,2 g cm⁻³ og 2,4 g cm⁻³.

I nogle tilfælde var genfindingen af små partikler med ZnCl₂ højere end forventet og undertiden højere end med de tættere SPT-opløsninger. Ved forsøgsopstart blev partiklerne hældt på overfladen af separationsvæsken, hvilket måske førte til, at de blev holdt oppe af væskens overfladespænding. Den højere viskositet af ZnCl₂ gør opblanding ved luftindblæsning mindre effektiv, da de højere forskydningskræfter får væsken til at stabilisere sig hurtigere og derved

reducere opblandingen. Overfladespænding har også vist sig at holde malingspartikler flydende i havoverfladen (Song et al. 2014). Formen på malingspartiklerne kunne også påvirke deres opførsel. Når partiklerne bliver mindre ændrer deres form sig fra at være fragmenter af meget uregelmæssig form til at blive stadig mere sfæriske. Dette fører også til en ændring af partiklernes relative overfladeareal.



FIGUR 32. Genfinding af malingspartikler ($20 - 80 \ \mu m$) ved flotation i ZnCl₂ på 1,9 g cm⁻¹. Tallene på x-aksen angiver malingernes densitet. Forkortelserne angiver malingstypen (TABEL 1)



FIGUR 33. Genfinding af malingspartikler $(20 - 80 \ \mu\text{m})$ ved flotation i en SPT opløsning på 2,2 g cm⁻¹. Tallene på x-aksen angiver malingernes densitet. Forkortelserne angiver malingstypen (TABEL 1)



FIGUR 34. Genfinding af malingspartikler ($20 - 80 \mu m$) ved flotation i en SPT opløsning på 2,4 g cm⁻¹. Tallene på x-aksen angiver malingernes densitet. Forkortelserne angiver malingstypen (TABEL 1)

8.1.5 Flotation i standard jord

Efter flotation af malingspartikler blev det undersøgt, hvor meget standardjord der flyder i SPT ved 2,4 g cm⁻³ for at vurdere egnetheden af at benytte separationsmedier med meget høj densitet. I gennemsnit flød 5,4% af jorden ved denne densitet. Separationstiden (24, 72 og 120 timer) havde ingen tydelig indflydelse på mængden af jord, der flød i SPT ved 2,4 g cm⁻³. Ved et tilsvarende forsøg med ZnCl₂ ved en densitet på 1,9 g cm⁻³, flød i snit 1,1% af jorden.

Selvom en høj densitet altså er mere effektiv til at separere malingspartikler fra jord, så har det samtidigt den ulempe, at der flotteres en ret stor mængde uønsket materiale, hvilket vanskeliggør den efterfølgende kemiske karakterisering af prøven.

8.1.6 To-fase separation

Tre alternativer blev testet: Ethanol, mineralolie og polyethylenglycol (PEG). Af disse viste hexan og PEG sig at være de bedste til ekstraktion af maling til den non-polære fase. For PEG kunne to-fase separation dog kun opnås ved anvendelse af K₃PO₄ som den polære fase. Mineralolie var også et nyttigt alternativ, men det kan være vanskeligt at fjerne fra malingspartiklerne bagefter, hvilket kræver yderligere efterfølgende oprensning af prøverne (Crichton et al. 2017). Kombinationen af mineralolien og ZnCl₂ viste fin adskillelse, men den høje viskositet i begge væsker gjorde kombinationen uegnede til brug på grund af dannelse af blivende luftbobler ved grænsefladen. Samlet viste resultaterne, at hexan var den mest hensigtsmæssige non-polære væske for ekstraktion af malingspartikler fra jorden. En klar ulempe ved brug af opløsningsmidler som hexan til ekstraktion af maling er dog dens evne til at opløse aromatiske kulhydratharpikser, der bruges i nogle malinger (Solventis, 2018). En sådan opløsning blev også set i de gennemførte forsøg (FIGUR 35). I alle tilfælde viste malingspartiklerne endvidere synlig nedbrydning efter henstand i en time.



FIGUR 35. A) To-fase system med hexan og saltvand sammen med malingspartikler. B) Tofasesystem med hexan og saltvand sammen med jord i en 50 mL skilletragt. C) Malingspartikler 5 – 2 mm efter adskillelse med PEG og K₃PO₄. Bemærk, hvordan den røde maling delvist er opløst og blå partikler er brudt op. Den hvide bygningsmaling viste ingen synlig nedbrydning. D) Rest efter filtrering af hexanfase.

Forsøg med to-fase separation af standard jord, der var blevet for-separeret med ZnCL₂, viste, at selvom de fleste malingspartikler blev trukket ud af matrixen, var to-fase separationen ikke særlig effektiv til fjernelse af den resterende jordfraktion. Ved hver gentagelse af to-fase separationen var der også en lille mængde jord til stede i hexanfasen. Dette var ikke et problem, for at tælle malingspartikler til genfindingsforsøg, da partiklerne i jordfraktionen var meget mindre end malingspartiklerne, men for virkelige prøver med mikro-maling og mikroplast ned til 10 µm kan dette dog gøre den efterfølgende analyse vanskelig.

Et vigtigt kriterium for en vellykket to-fase separation er, at IR-spektrene ikke ændres af mediet der bruges til ekstraktionen. Efter adskillelse med hexan-saltvand blev partikler af tre malinger analyseret med ATR-FTIR for at undersøge, om deres spektrum havde ændret sig. viser spektrene for malingerne før (reference) og efter adskillelsen. Alle malinger blev identificeret korrekt også efter separationen.



FIGUR 36. Sammenligning af IR-spektre for HB, SSM og HHRX før og efter to-fase separation i hexan-saltvand. De sorte streger viser referencespektre, og de grå linjer viser spektre efter to-fase separation. Forkortelserne angiver malingstypen (TABEL 1)

Tabel 3.1 giver en oversigt over de testede systemer og hvordan de fungerede. Afkrydsningsfelterne viser, hvilke systemer der producerede god adskillelse til de to faser. Alt i alt viste tofase separationsteknikken sig at kræve noget mere metodeudvikling før den synes at være endelig på plads, og metoden blev ikke forfulgt yderligere i dette projekt.

TABEL 8. Forskellige kombinationer af polær og non-polær fase afprøvet i to-fase separation. Et plus angiver en god separation af organisk stof over i den non-polære fase, et minus angiver ringe separation.

	Etanol	Mineralolie	PEG	Hexan
Saltvand	-	+	-	+
K ₃ PO ₄	+	+	+	+
SPT	+	+	-	+
ZnCL ₂	-	-	-	+

8.1.7 Metodeevaluering på en jordprøve fra en marina

Densitetsseparation af den naturlige prøve blev delt i tre dele. 1) Ekstraktion af mikro-maling og mikroplast fra en indledende flotation med ZnCl₂ ved 1,9 g cm⁻³. 2) Ekstraktion af mikro-maling og mikroplast fra en efterfølgende flotation af den fraktion, der sank ved trin 1) under anvendelse af SPT ved 2,4 g cm⁻³. 3) Ekstraktion af mikro-maling og mikroplast >500 μ m i en fraktion sigtet fra trin 1) med SPT ved 2,4 g cm⁻³ (se også afsnit 7.1.4.8). FIGUR 37 viser ekstraktion af materialer i hvert trin. Det største antal syntetiske partikler blev ekstraheret under den indledende flotation med ZnCl₂ ved 1,9 g cm⁻³ (175.636 partikler kg⁻¹). Efter en efterfølgende flotation med SPT ved 2,4 g cm⁻³ blev yderligere 14.545 partikler kg⁻¹ ekstraheret. Endelig blev i alt 3.004 partikler kg⁻¹ >500 μ m ekstraheret efter en flotation med SPT ved 2,4 g cm⁻³. I trin 1) blev 44% af de scannede partikler identificeret som maling, mens 56% fandtes at være plast. I trin 2) var 82% af partiklerne maling og 18% var plast. I trin 3) viste det sig, at 30% var maling, mens 56% var plast.



FIGUR 37. Sammenligning af indhold af mikromaling og mikroplast i en jordprøve fra et oplagsområde til fritidsbåde (FIGUR 8). 1) Ekstraktion af partikler fra densitetsseparation med ZnCl₂ ved 1,9 g cm⁻³. 2) Ekstraktion af partikler fra en efterfølgende densitetsseparation af den del af prøven der sank ved 1) under anvendelse af SPT ved 2,4 g cm⁻³. 3) Ekstraktion af partikler >500 µm fra densitetsseparation under anvendelse af SPT ved 2,4 g cm⁻³.

De to dele af prøven <500 µm blev analyseret med FPA-µFTIR (afsnit 7.1.2). Fra fraktionen >500 µm blev i alt 92 partikler analyseret med ATR FTIR. FIGUR 38 viser fordelingen af syntetiske polymerer fundet i prøverne. I trin 1) var den mest almindelige polymertype alkyd, PVC og PP. I trin 2) blev der fundet en langt større fraktion af maling. Den mest almindeligt identificerede type var bundmaling (antifouling maling, AF maling) efterfulgt af alkyd og PVC. I trin 3) var de tre mest almindelige polymerer alkyd, PE og PVC.



FIGUR 38. Polymerfordeling for de tre prøvetrin vist i FIGUR 37

Når man overvejer forskellen i densitet mellem plast og maling, er disse resultater ikke overraskende. Densiteten af de mest almindelige plasttyper er mellem 0,9 og 1,5 g cm⁻³ (Crawford og Quinn, 2017b), mens malingers densitet viste sig at være 1,21 til 2,43 g cm⁻³, hvor 54% af de undersøgte typer havde en densitet højere end 1,9 g cm⁻³ (afsnit 8.1.2). Det forventes derfor, at det meste af mikroplasten fjernes under den indledende flotation med ZnCl₂ på 1,9 g cm⁻³, og at det mest ville være malinger, der forbliver i bundfaldet.

Samlet set viser metodeudviklingen for separation af malingspartikler, at det kan være ganske vanskeligt at finde alle malingpartikler i en naturlig prøve. Det står endvidere klart, at det er noget vanskeligere at opnå en god ekstraktion af malingspartikler end af partikler af almindelig plast. Man kan ikke blot øge densiteten på separationsvæsken. Selvom dette giver højere ekstraktion af malingspartikler, giver det også en øget ekstraktion af interfererende materiale, der kan være vanskeligt at slippe af med.

8.2 Dannelse af biocidholdige partikler og frigivelse ved mekanisk belasting

Biocidholdige partikler dannes ved langsom nedbrydning af materialer under påvirkning af vind og vejr, såvel som ved aktiv bearbejdning af overflader. I denne del af projektet ses på hvordan biocidholdige partikler dannes samt hvor store de dannede partikler er. Der ses på nedbrydning af malede facader når disse udsættes for mekanisk stress i form af rystelser, samt på dannelse af partikler under højtryksrensning og sandblæsning af malede overflader. Denne viden er af betydning for fremtidige undersøgelser af spredning af biocidholdige partikler i miljøet, da transportvejen for en partikle afhænger væsentligt af deres størrelse.

8.2.1 Nedbrydning af facadematerialer under mekanisk belastning

FIGUR 39 og FIGUR 40 viser koncentrationerne i afstrømningen fra forsøgspanelerne (FIGUR 10) for et udvalg af biocider i løbet af forsøget – de ikke-viste biocider afslørede det samme mønster. Kontrolforsøget blev udført for at være i stand til at sammenligne med ældre data, hvor de samme paneler blev brugt i en tidligere undersøgelse (Bester et al. 2014). Meget høje koncentrationer (2 – 900 mg L⁻¹) blev målt i afstrømningen fra panelerne direkte efter konstruktion. Som forventet fra tidligere eksperimenter (Bester et al. 2014; Bollmann et al. 2016; Bollmann et al. 2017) falder koncentrationerne markant efter de første regnhændelser. Som det har været set i de tidligere forsøg, blev methylisothiazolinon også her udvasket hurtigst, efterfulgt af diuron og OIT, mens terbutryn og carbendazim blev udvasket langsomst.



FIGUR 39. Koncentration af et udvalg af biocider i afstrømningen af panelerne udsat for naturligt / kunstigt vejr og to mekaniske stressforsøg: (a) kontrolforsøg uden belastning, (b) vibration og (c) højtryksrensning (to gentagelser repræsenterer de to replikat paneler, prøver 5 og 8 var naturlige regnhændelser).

Prøverne 3 – 10 viste næsten samme koncentrationer, uafhængigt af, om det var et belastet panel eller et kontrolpanel, undtagen prøver 5 og 8, som var ca. 10 gange lavere i alle eksperimenter (såvel belastet som ubelastet). For disse to prøver var der tale om naturlige regnhændelser efter de to mekaniske belastningsforsøg og ikke sprøjtning med demineraliseret vand. Ikke desto mindre opførte alle seks paneler sig på sammenlignelig måde. Det kan derfor konkluderes, at det næppe har været den mekaniske belastning, der har være årsagen til dette koncentrationsfald, men i stedet det faktum, at disse to begivenheder stammede fra to større regnhændelser, mens de resterende prøver stammede fra kunstig regn (sprøjtning med demineraliseret vand). En sådan 10-fold forskel kan også ses hvis man sammenligner de nærværende resultater for koncentrationer direkte efter konstruktion af panelerne (sprøjtning med demineraliseret vand) med koncentrationerne i den tidligere undersøgelse, hvor de samme testpaneler blev brugt, og hvor kun naturlige regnhændelser blev opsamlet (Bester et al. 2014; Bollmann et al. 2016; Bollmann et al. 2017). Det er interessant, at alle seks paneler opførte sig på sammenlignelig måde, så vidt det kan ses ud fra de logaritmiske plots. Altså uafhængigt af, om de var belastet eller ej. Vibrationer (FIGUR 39b): Den oprindelige hypotese var, at små bevægelser (så som vibrationer der kan forekomme ved stærk vind) kan ændre overfladen eller endda producere små (mikroskopiske) revner og således bidrage til en øget udvaskning. I oversigten på FIGUR 39b springer imidlertid ingen forskelle i kontrolforsøget i øjet. Dette første indtryk understøttes af det detaljerede vibrationsforsøg som vist i FIGUR 39d. Selv ved omfattende modulering af energi og frekvens, kan der ikke induceres nogen signifikant og gentagelig ændring i udvaskningen. Det stofspecifikke plot i FIGUR 40 giver ingen yderligere oplysninger om vibrationernes effekt. Det kan således konkluderes, at vibrationer sandsynligvis ikke var årsagen til de øgede emissioner efter uvejr, der blev observeret i de ældre eksperimenter (Bester et al. 2014). Vibrationsamplituden som blev påført i eksperimentet var adskillige millimeter. Det kan dog ikke udelukkes, at dele af bygninger under stærk storm (herunder vores paneler) bevæger sig mere end dette. At virkelige bygningsdele bevæger sig lige så meget som testpanelerne, må dog anses som værende usandsynligt.



FIGUR 40. Stof-specifikke plot for forsøg med mekanisk belastning

Højtryksrensning (FIGUR 39c): Modsat vibrationerne kan nogle ændringer i udvaskningen påvises i både det første og det andet belastningsforsøg. Imidlertid falder alle koncentrationer snarere end at de øges. Interessant nok ændrer også mønsteret sig: Under højtryksrensning er MI ikke længere den hurtigst udvaskede forbindelse, men i stedet diuron. Denne virkning er synlig i begge forsøg med højtryksrensning. Denne virkning bliver endnu mere tydelig på de stofspecifikke plot (FIGUR 40). Udvaskning af MI er klart negativt påvirket af højtryksrensning med en forskel på 2 størrelsesordener. Dette gælder også i mindre omfang for diuron og alle andre forbindelser, hvor forskellen snarere er omkring en størrelsesorden. Forskellene mellem stofferne synes tydeligt at indikere en kemisk proces bag og ikke kun fortynding med den høje mængde vand, der anvendes i højtryksrensning.

Højtryksrensning (og dermed dråber der påføres med stor belastning, som det opleves under kraftig slagregn) kan tydeligvis påvirke udvaskningen. Dette bidragede dog heller ikke til den

øgede udvaskning under højtryksrensningen, da de observerede effekter snarere førte til lavere udvaskning.

FIGUR 41 viser resultaterne fra FPA-µFTIR analysen. Kun akrylholdige partikler er vist, da pudsen var akrylbaseret. Det er tydeligt, at der findes partikler i afstrømningsvandet fra panelerne efter opsætning. Derimod bliver der ikke dannet nogen partikler under øget belastning: Hverken højtryksrensning eller vibrationer førte til partikeldannelse. Andre syntetiske og ikkesyntetiske partikler kunne måles, det kan her ud fra sluttes, at der ikke er tale om en analysefejl. TABEL 9 viser dimensionerne for de fundne partikler. Der ses at være ret stor forskel i de fundne partiklers størrelse, med Panel 1, 2 og 5 havende de mindste partikler, og Panel 4 og 6 havende de største. Årsagen til denne forskel kendes ikke.



FIGUR 41. Antal af acrylholdige-partikler (Acrylic, PMMA and Acrylic paints) i afstrømning fra nybyggede paneler og under andet forsøget med mekanisk belastning; nd: under detektionsgrænsen.

TABEL 9. Oversigt over resultater fra µFTIR analyse på afstrømning fra testpaneler ved kunstig regn efter konstruktion (prøve 1) og efter det andet belastningsforsøg. Tabellen viser antal partikler fundet i prøven, længden er partiklens længste dimension, Feret minimum diameteren er bredden af den smalleste rektangel som kan tegnes omkring partiklen, og den ækvivalente ellipse bredde er den mindste diameter på den ellipse, der har samme største diameter som partiklen og samme areal som partiklen. D10 er 10% fraktilen, D50 er 50% fraktilen og D90 er 90% fraktilen for størrelsesfordelingen når partiklerne sorteres fra mindst til størst. Alle mål er i µm.

		F	Prøve 1 (e	fter opsa	etning af	panelern	e)		Prøve 2	(ved 2. b	elastning	sforsøg)	
		Panel 1	Panel 2	Panel 3	Panel 4	Panel 5	Panel 6	Panel 1	Panel 2	Panel 3	Panel 4	Panel 5	Panel 6
Antal		199	83	234	124	74	11	0	0	0	0	0	0
Længde	D10	33	38	46	88	30	246	0	0	0	0	0	0
	D50	62	72	109	237	70	282	0	0	0	0	0	0
	D90	174	144	276	515	190	421	0	0	0	0	0	0
Bredde	D10	25	28	32	51	24	58	0	0	0	0	0	0
(Feret min.	D50	41	41	69	152	41	124	0	0	0	0	0	0
um.	D90	95	81	180	324	99	242	0	0	0	0	0	0
Bredde	D10	20	21	26	40	20	40	0	0	0	0	0	0
(ækv. el-	D50	33	32	50	78	32	72	0	0	0	0	0	0
bredde)	D90	64	57	101	136	68	127	0	0	0	0	0	0

Både emissionsprofilerne fra biociderne og analysen af partiklerne gav lignende resultater: Koncentrationen efter mekaniske belastning påvirkede ikke koncentration i afstrømningen fra panelerne og førte heller ikke til en øget partikelfrigivelse. Dette er til en vis grad i modstrid med tidligere erfaringer fra forsøgspanelerne (Bester et al. 2014), hvilket måske kan være forårsaget af at vindkræfterne, der blev oplevet under det forrige eksperiment, var endnu højere end induceret af guitarforstærkeren i det nuværende eksperiment, eller at de naturlige effekter ikke kunne efterlignes ved udsættelse af panelerne for sinuslignende frekvenser.

Derimod blev der fundet signifikante emissioner af partikler fra nye paneler, hvilket formentlig også vil være tilfældet for virkelige bygningsdele.

8.2.2 Dannelse af biocidholdige partikler ved sandblæsning

Partiklerne fra sandblæsningen var generelt små. FIGUR 42 viser partikler, der flyder i en skilletragt med SPT. Størrelserne af partiklerne fra sandblæsningen blev beregnet som længde, bredde og Feret minimum diameter, hvor den sidste værdi er bredden af den rektangel, der kan indramme partiklen, hvor rektangelens længde er partiklens længde. TABEL 20 viser D10, D50, D90, mindste størrelse fundet og længste størrelse fundet. Fordelingen på størrelseskategorier for længde, bredde og Feret miniumum diameter ses i FIGUR 43, mens fordelingen af masse af malingspartikler i forhold til deres størrelse ses i FIGUR 44.



FIGUR 42. Eksempel på partikler i sidste trin af separation med SPT

TABEL 10. Størrelser på partikler dannet ved sandblæsning af malinger. Navnene henviser til TABEL 1. Alle mål er i μ m.

Længde							Bredde					Feret minimum diameter				
Maling	D10	D50	D90	Min	Мах	D10	D50	D90	Min	Мах	D10	D50	D90	Min	Мах	
HB	18	42	107	14	364	9	20	51	7	130	12	28	76	6	204	
NEAF	23	69	204	14	446	13	40	109	7	261	17	53	139	6	348	
SS	23	56	161	14	360	11	30	76	7	180	15	39	104	6	268	
SSM	23	51	132	14	380	12	28	69	6	178	15	36	94	6	320	

WAK	41	98	232	17	1113	20	54	109	7	208	26	70	150	6	406
MMP	25	44	86	14	386	11	22	43	6	119	13	29	60	6	251
HPUR	25	47	98	14	371	14	27	52	7	144	18	34	67	6	242

Hempel Basic Antifouling



Nautical Eroding_Antifouling



Sadolin Sokkelmaling



Sadolin Stærk Murmaling



Pro Mix Aqua WAK 2500-90



Marlin Metal Primer



Hempel Polyurethane 55210







FIGUR 44. Partiklernes størrelse versus den akkumulerede masse

De syv malinger var ret forskellige i forhold til hvor store partikler, der blev dannet ved sandblæsningen. De fineste partikler, og dermed dem, der kan transporteres lettest med vind og vejr, stammede fra Marlin Metal Primer (MMP), mens de største kom fra Nautical Eroding Antifouling (NEAF) og Pro Mix Aqua WAK 2500-90 (WAK). 50% af MMP partiklerne var 44 μ m lange, mens NEAF og WAK var henholdsvis 69 og 98 μ m lange. Det var dog en relativ beskeden del af massen, der lå under disse D50 længder, nemlig henholdsvis 7,1%, 1,2% og 4,4%. Halvdelen af massen af MMP partikler fandtes under 92 μ m, mens det samme tal for NEAF og WAK var 170 μ m og 256 μ m. Med andre ord, vil der alene ud fra de dannede partiklers størrelse og masse være forskel på hvor let de kan transporteres, og dermed agere som vektorer for biocider.

8.3 Frigivelse af biocider fra malingspartikler

8.3.1 Udvaskning af organiske biocider fra malingspartikler

8.3.1.1 Udvaskning i vand

FIGUR 45 viser udvaskningskinetikken af methylisothiazolinon, octylisothiazolinon, terbutryn og diuron fra malingspartikler (de andre biocider findes i Bilag 1). Som forventet fra tidligere forsøg (Bester et al. 2014) var udvaskningen fra facademalingen (åben formulering RMI, afsnit 7.3.1.1) diffusionskontrolleret, således at der opstod en balance mellem partikler og vandfase. Selvom der for nogle biocider (f.eks. MI) blev opnået en stabil ligevægt allerede inden for få minutter, viste andre biocider lidt længere ligevægtstider på op til 24 timer. For flere forbindelser lå ligevægten på malingspartikelsiden, med kun op til 15% af udgangsniveauet af aktiv bestanddel udvasket (TABEL 20). Kun carbendazim (73%), mecoprop (35%) og isoproturon (42%) var højere. Methylisothiazolinon og benzisothiazolinon var allerede i malingen i ukendt koncentration før tilsætning, således at den målte fraktion oversteg 100%. Udvaskningskinetikken var temmelig ens for begge partikelstørrelser, og ligevægten blev nået på lignende niveauer. Det at ligevægten blev nået på samme niveau viser, at der er tale om en sand ligevægt mellem vand og malingspartikel, og at der ikke er biocid immobiliseret inde i partiklen.

For bundmaling var billedet mindre tydeligt. To processer så ud til at optræde samtidigt og resultaterne heraf overlejrer derfor hinanden. På den ene side så der ud til at være en diffusionsstyret proces, der kunne identificeres for nogle forbindelser (f.eks. methylisothiazolinon og isoproturon), og deres ligevægtstid var afhængig af partikelstørrelsen, idet den var kortere for mindre partikler. Ligevægtstiden var længere for bundmalingen end for facademalingen. Selv for de stoffer, der diffunderede langsomst ud af bundmalingen, blev ligevægten nået indenfor 48 timer. På trods af lignende startkoncentration af den aktive bestanddel i materialerne var ligevægtskoncentrationerne i de fleste tilfælde lavere end for facademalingen. Kun diuron og isoproturon nåede næsten ens ligevægtskoncentrationer.

Biocid	Facad	emaling	Bund	maling
	80 – 200 µm	500 – 1000 μm	80 – 200 μm	500 – 1000 μm
MI	149*	137*	52.0	50.8
BIT	111*	117*	0.76	0.81
CD	67.8	78.5		
MCPP	35.4	35.6	19.4	7.27
IP	43.8	40.9	36.7	34.7
IPBC	3.05	4.10	0.31	1.15
DR	15.1	12.0	13.4	15.1
ТВ	1.50	1.42	0.04	0.04
IRG	0.68	0.64	0.03	0.03
OIT	12.9	11.1	2.53	2.90
TBZ	3.10	3.20	0.07	0.07
DCOIT	0.27	0.16		0.10
PPZ	1.73	1.75	0.01	0.02

TABEL 11. Udvasket fraktion i procent i forhold til den tilsatte mængde

* Maling indeholdende MI og BIT før tilsætning

På den anden side viste ikke alle forbindelser tidsafhængig udvaskningskinetik fra bundmaling. Flere forbindelser, herunder terbutryn, viste meget konstant udvaskning. Årsagen til denne opførsel kan kun antages, da der ikke er noget klart bevis, der peger i retning af en bestemt årsag. Den anvendte bundmaling (Hempel Mille NCT) er en selvpolerende bundmaling med ukendt patenteret bindemiddelsystem. Ikke desto mindre beskriver Hempel, at frigivelsen af aktive ingredienser sker gennem langsom opløsning af malingsoverfladen (Hempel, 2016). Hvis dette var den eneste frigivelsesmekanisme, ville udvaskningen således ikke være diffusionsstyret men kontrolleret af opløsningen af malingsoverfladen. Tidsrammen for forsøget kan have været for kort til faktisk at opløse overfladen, således at kun aktiv ingrediens, der oprindeligt var i kontakt med vand, kunne frigives til vandfasen. Hvis diffusionsraten var lav, kunne ligevægten mellem vand og malingspartikel endvidere muligvis kun omfatte det øverste overfladelag, mens de dybere lag kunne være næsten uændrede indenfor forsøgets tidsramme.



FIGUR 45. Udvaskningskinetik af MI, OIT, terbutryn og isoproturon fra 80 – 200 µm og 500 – 1000 µm partikler af en facademaling (åben formulering RMI, afsnit 7.3.1.1) og en kommerciel bundmaling (Hempel Mille NCT). Bemærk de forskellige y-akser. Antal i procent repræsenterer den udvaskede mængde. Sammenlignelige indledende biocidkon-centrationer, ekskl. MI der var højere i facademaling.

På den anden side var det samlede overfladeareal for de mindre partikler knap 6 gange større end overfladearealet for de større partikler (under forudsætning af runde partikler og jævn størrelsesfordeling). Hvis processen skyldes opløsning af overfladelaget, ville man således kunne forvente en knap 6 gange større mængde biocider for de små partikler i forhold til de store. Dette var dog åbenlyst ikke tilfældet i de pågældende forsøg (FIGUR 45 og TABEL 20).

Som vist i FIGUR 46a korrelerede desorptionskonstanterne for facademalingspartikler godt med tidligere bestemte acrylat-vand desorptionskonstanter og puds-vand desorptionskonstanter (akrylatbindemiddel). Derudover var der en god korrelation til octanol-vand fordelingskonstanten. I modsætning hertil viste sammenhængen mellem desorptionskonstanter fra partikler af bundmaling fra dette projekt (FIGUR 46b) og dem fra rent acrylat og acrylatpuds samt octanol-vand (alle fra litteraturen) en stort forskel: For lavere værdier (log Kd på 1-2) var desorptionskonstanterne for partikler af bundmaling mindre end andre konstanter, mens de var højere for højere værdier (log Kd på 3-5). Dette skyldes på den ene side, at bindemidlet i facademaling er sammenligneligt med polymeren i litteraturen, mens bindemidlet i bundmaling er mindre velkendt - hvilket godt kan give en forskel i ligevægten. Men årsagen skal sandsynligvis også søges i det faktum, at værdierne fra terbutryn og cybutryn blev behandlet som ligevægtskonstanter, mens meget tyder på, at der ikke er tale om en kinetisk udvaskningsproces, der fører til en ligevægt med konstante koncentrationer i vandet: Mens ligevægt for f.eks. isoproturon svarer meget til den for facademaling og bundmaling (44% vs. 37% hhv. 41% vs. 35%, FIGUR 45), er der en faktor 50 forskel mellem de to materialer for terbutryn. Lignede høje forskelle fandtes for tebuconazol, propiconazol, (ikke relevant for bundmaling) og cybutryn (som tidligere har været relevant for bundmaling) og BIT (som er relevant som in-can konserveringsmiddel). Hele datasættet er vist i bilag 1 (FIGUR 61).



FIGUR 46. Korrelation af målte ligevægtsdesorptionskonstanten (Kd) beregnet fra data vist i FIGUR 45, til fordelingskonstanter fra litteraturen. På figurens x-akser vises resultaterne fra forsøgene i denne rapport, mens resultaterne fra litteraturen vises på y-akserne: Akrylat-vand (KAW), acrylatpuds-vand (Kd (acrylat puds)), organisk fraktion i acrylatpuds-vand (KOM (acrylatpuds)), og octanol-vand fordelingskonstant (KOW) - [1] Bollmann et al. 2015, [2] Styszko et al. 2014, [3] Paulus 2005 og SRC 2014.

8.3.1.2 Udvaskning i porøst medie (sand)

FIGUR 47 viser udvaskning af methylisothiazolinon, diuron, terbutryn og octylisothiazolinone fra de to malingstyper og de to partikelstørrelsesfraktioner blandet i sand, der derpå blev udsat for udvaskning (komplet datasæt for alle biocider ses i Bilag 1). Dataene viser, at den samlede masse, der blev udvasket under de syv udvaskningscyklusser var højere, jo mindre partiklerne var. Biocider blev udvasket i større mængder fra facademalingen end fra den kommercielle bundmaling. Emissionerne per udvaskning faldt generelt for hver udvaskningscyklus. De større partikler havde dog en tendens til at have den maksimale udvaskning under den anden cyklus (se f.eks. isoproturon og diuron). Terbutryn og cybutryn viste igen lave og konstante

koncentrationer. Ikke desto mindre varierede den samlede masse, der blev genfundet inklusive metanolekstraktion af sand-partikel blandingen (FIGUR 48) (den anvendte ekstraktionsprotokol var valideret til at være tilstrækkelig til at ekstrahere biocider fra pudspartikler). Resultaterne fra udvaskning i porøst medie peger mod en diffusionskontrolleret proces og understøtter således konklusionerne fra foregående afsnit. I løbet af de korte udvaskningscyklusser på 1 minut nåede systemerne dog aldrig ligevægtstilstand.

Particle size: 500-1000µm



FIGUR 47. Udvaskning af biocider fra malingspartikler i sand i syv på hinanden følgende udvaskningscyklusser (hver med 1 min kontakttid) afhængig af partikelstørrelsen [(a/c) $80 - 200 \mu$ m og (b/d) $500 - 1000 \mu$ m] og malingstype [(a/b) facademaling og (c/d) kommerciel bundmaling]. Fejlbjælker: Standardafvigelse (n = 3).



Particle size: 80-200µm

FIGUR 48. Udvasket fraktion af biocider fra malingspartikler i sand i syv på hinanden følgende udvaskningscyklusser (hver med 1 minut kontakttid) afhængig af partikelstørrelsen og malingstype. Fejlbjælker: Standardafvigelse (n = 3). MI og BIT: Ukendt koncentration ved forsøgets start

8.3.2 Udvaskning af uorganiske biocider fra malingspartikler

8.3.2.1 UV eksponering af partikler

UV eksponering gav anledning til synlige ændringer i partiklernes IR-spektre. Bånd optrådte på grund af dannelsen af OH (3500 – 3200 cm⁻¹) og C=O (ca. 1740 cm⁻¹) grupper (FIGUR 49). Båndintensiteter ved 2960, 2925 og 2850 cm⁻¹, der er relateret til C-H-strækning for methyl- og methylengrupper, faldt, hvilket indikerer faldende kædelængde og fragmentering af polymer-rygraden i malingene. Udseendet af det udvaskede materiale for UV-eksponerede og ikke-eksponerede partikler adskilte sig også væsentligt (FIGUR 50). Væsken fra de eksponerede partikler blev misfarvet, mens væsken fra de ikke-eksponerede partikler forblev gennemsigtig.



Zn Paint

Paint Mix 1











Paint mix 4



Wavelength

Paint Mix 5



FIGUR 49. Spektre af flager af zinkmaling og de enkelte malinger som malingsblandingen bestod af, målt efter forskellige UV-C eksponeringstider.



FIGUR 50. 72-timers udvaskning af eksponerede (venstre) og ikke-eksponerede (højre) zinkmalingspartikler

8.3.2.2 Udvaskning fra partikler af zink maling

TABEL 12 opsummerer den samlede mængde af elementer ekstraheret fra partikler af zinkmaling samt den mængde, der udvaskedes fra 1 g malingspartikel over tid beregnet som gennemsnittet af tre replikater. UV-eksponering øgede frigivelsen af zink, svovl og cadmium. Koncentrationen af zink og svovl var markant højere i udvaskningen af de eksponerede partikler end af de ikke-eksponerede partikler og cadmiumkoncentrationen steg lidt. Mængden af frigivet kobber var sammenlignelig i vand fra begge typer udvask. Det mest mobile element i både de ikke-eksponerede og eksponerede partikler var svovl. Fraktionen af det samlede svovlindhold, der blev udvasket, var større end de andre elementer (TABEL 13, FIGUR 51). Den initiale frigivne masse af zink fra de UV-eksponerede partikler var høj. Det kan formentlig relateres til den modificerede overflade af partiklen, hvorfra zink er lettere udvaskelig, når polymerrygraden er fragmenteret og svækket.

				Koncentrat	ion [µg g⁻¹]			
		lkke-eks	sponeret			UV-eks	poneret	
	Cd	Cu	S	Zn	Cd	Cu	S	Zn
Total	3,48	8,65	868	14696	3,49	8,97	838	13242
1 time	0,05	0,02	55	142	0,12	0,08	347	946
6 timer	0,06	0,12	63	171	0,15	0,09	389	883
24 timer	0,08	0,55	75	153	0,18	0,11	395	773
48 timer	0,11	0,96	83	144	0,23	0,28	423	706
72 timer	0,12	0,65	90	144	0,25	0,29	448	635
168 timer	0,17	0,30	109	85	0,29	0,79	496	378

TABEL 12. Det samlede indhold af detekterede elementer og deres mængde, der udvaskes fra 1 g ikke-eksponerede og UV-eksponerede zinkmalingspartikler.

TABEL 13. Fraktionen af elementerne udvasket over tid, relateret til deres samlede koncentration i zinkmalingspartiklerne

Relativ koncentration [%]										
		lkke-ek	sponeret			UV-eks	poneret			
	Cd	Cu	S	Zn	Cd	Cu	S	Zn		
1 time	1,3	0,2	6,36	0,97	3	0,9	41	7		
6 timer	1,8	1,3	7,29	1,17	4	1,0	46	7		
24 timer	2,4	6,3	8,62	1,04	5	1,3	47	6		
48 timer	3,1	11	9,58	0,98	7	3,1	50	5		
72 timer	3,3	7,5	10,32	0,98	7	4,3	53	5		
168 timer	4,9	3,4	12,50	0,58	8	8,9	59	3		



FIGUR 51. Fraktionen af elementerne udvasket over tid fra ikke-eksponerede (A) og UV-eksponerede (B) zinkmalingspartikler relateret til deres samlede koncentration

Koncentrationen af cadmium, kobber og svovl steg over tid, mens zink blev reduceret over tid under udvaskningen af både UV-eksponerede og ikke-eksponerede partikler (FIGUR 52). Faldet var mere markant i udvaskningen af eksponerede partikler end i de ikke-eksponerede. 40% af det initialt frigivne zink blev målt efter 168 timer i de eksponerede udvaskninger, hvorimod 60% var til stede ved afslutningen af eksperimentet i de ikke-eksponerede udvaskninger. Koncentrationsreduktionen kan formentlig tilskrives på den ene side re-adsorption af zink ioner til partiklerne eller til andre malingskomponenter, der kan fungere som sorbenter (Jessop og Turner 2011). På den anden side afhænger opløseligheden af biocider af pH (Lagerström et al. 2018). pH-værdien faldt med 0,6 enheder sammenlignet med kontrolprøverne i begyndelsen og steg til pH-værdien af kontrollerne ved afslutningen af forsøget med de eksponerede partikler. pH-faldet kan relateres til den øjeblikkelige frigivelse af en stor mængde zink (ligninger 1a-1c). Den lavere pH fremmede sandsynligvis udvaskningen af kobber, cadmium og svovl, da der var en stærk korrelation mellem pH og koncentrationen af elementerne (TABEL 14). Imidlertid øgede frigivelsen af disse elementer og andre organiske bestanddele af malingen muligvis pH (ligning 2).

R-COO-Zn-OOCR + 2 Na ⁺ =2 RCOO ⁻ Na ⁺ +Zn ²⁺	(Singh and Turner 2009)	Ligning 1a
$Zn^{2+} + 2H_2O=Zn(OH)_2 + 2H^+$	(Hanzawa et al. 1997)	Ligning 1b
$ZnO+ 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$	(Richardson and Lange 2011)	Ligning 1c
$\frac{1}{2}$ Cu ₂ O + H ⁺ = Cu ⁺ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	(Jessop and Turner 2011)	Ligning 2

pH og zinkkoncentrationen var negativt korreleret i udvaskningen af både ikke-eksponerede og eksponerede partikler (TABEL 14 og TABEL 15), hvilket betyder, at den stigende pH decelererede opløsningen af zinkforbindelser fra partiklerne. Det er sandsynligt, at den inhiberende virkning af pH-stigningen sammen med re-adsorptionen af zink forårsagede koncentrationsnedgangen af zink i opløsningen over tid.





TABEL 14. Pearson korrelationskoefficienter for ikke-eksponerede zinkmalingspartikler

	Log(Cd+1)	Log(Cu+1)	Log(S+1)	Log(Zn+1)	рН	
Log(Cd+1)						
Log(Cu+1)	0,42					
-----------	-------	-------	-------	-------	--	
Log(S+1)	0,91	0,49				
Log(Zn+1)	-0,75	0,01	-0,61			
рН	0,70	-0,07	0,54	-0,88		

TABEL 15. Pearson korrelationskoefficienter for UV-eksponerede zinkmalingspartikler

	Log(Cd+1)	Log(Cu+1)	Log(S+1)	Log(Zn+1)	рН	
Log(Cd+1)						
Log(Cu+1)	0,85					
Log(S+1)	0,95	0,90				
Log(Zn+1)	-0,84	-0,93	-0,88			
рН	0,84	0,90	0,85	-0,90		

8.3.2.3 Udvaskning fra partikler af malingsblandinger

Den samlede mængde af detekterede elementer og de koncentrationer, der blev udvasket fra 1 g partikler, er opsummeret i TABEL 16. Malingsblandingen indeholdt kobber i den højeste koncentration, mens zink også var en væsentlig fraktion af de uorganiske forbindelser. UV-eksponering forøgede mobiliteten af alle elementer (TABEL 17, FIGUR 53), og kobber og zink var til stede i markant højere koncentrationer i udvaskningen af de UV-eksponerede partikler end i udvaskningen fra de ikke-eksponerede partikler.

					Koncentrat	tion [µg g ⁻¹]					
		lki	ke-ekspone		UV-eksponeret						
	Cd	Cu	S	Pb	Zn	Cd	Cu	S	Pb	Zn	
Total	0,14	24941	1275	25	9589	0,14	25082	1304	24,9	9742	
1 time	*	4,5	*	ND	91	0,06	67	*	0,27	1669	
6 timer	*	4,6	*	ND	112	0,07	82	*	0,22	1797	
24 timer	*	4,5	*	ND	245	0,08	102	*	0,20	1856	
48 timer	*	3,7	*	ND	361	0,08	126	*	0,16	2043	
72 timer	*	3,9	*	ND	447	0,08	158	*	0,15	2076	
168 timer	*	7,1	*	ND	521	0,09	216	*	0,22	2393	

TABEL 16. Det samlede indhold af detekterede elementer og deres mængde, der udvaskes fra 1 g ikke-eksponerede og UV-eksponerede partikler af malingsblandinger

* Koncentrationer uden for ICP'ens kalibreringsområde

Koncentrationen af metaller steg med tiden i begge typer udvaskninger (FIGUR 54), og der var en stærk positiv sammenhæng mellem koncentrationen af kobber, cadmium og zink i udvaskningen af eksponerede partikler (TABEL 19). pH-værdien faldt med tiden i udvaskningen af de ikke-eksponerede partikler, og der var en negativ sammenhæng mellem pH og zinkkoncentration, mens pH ikke påvirkede udvaskning af kobber (TABEL 18). pH-værdien i vandet fra de eksponerede partikler faldt sammenlignet med kontrolprøverne, og den var lavere end pHværdien i vandet fra udvaskningerne af ikke-eksponerede partikler under hele forsøget. pHfaldet kan relateres til den store mængde frigivet zink (ligning 1b) såvel som dannelsen af sure C=O-grupper på grund af UV-eksponering, som det også ses i spektret af malingsblanding 1, 2 og 4 (FIGUR 49). Der var ingen sammenhæng mellem pH og koncentration af metaller, hvilket indikerer, at pH ikke påvirkede udvaskning af metal fra de UV-eksponerede partikler.

	Relativ koncentration [%]												
	lkke-eks	poneret		UV-eksponeret									
	Cu	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn							
1 time	0,018	0,9	45	0,27	1,08	17							
6 timer	0,019	1,2	47	0,33	0,88	18							
24 timer	0,018	2,6	54	0,41	0,82	19							
48 timer	0,015	3,8	59	0,50	0,66	21							
72 timer	0,016	4,7	59	0,63	0,60	21							
168 timer	0,029	5,4	64	0,86	0,87	25							

TABEL 17. Fraktionen af elementerne udvaskes over tid relateret til deres samlede koncentration i partikler af malingsblandinger



FIGUR 53. Fraktionen af elementerne der blev udvasket over tid fra ikke-eksponerede (A) og UV-eksponerede (B) malingsblandingspartikler relateret til deres samlede koncentration. Bemærk logaritmisk y-akse.



FIGUR 54. Masse af elementer, der blev udvasket fra 1 g ikke-eksponerede og UV-eksponerede malingsblandingspartikler over tid, samt pH i udvaskningen. Bemærk logaritmisk y-akse på metallerne.

[Overskrift]	Log(Cd+1)	Log(Cu+1)
Log(Cu+1)		
Log(Zn+1)	0,21	
pН	-0,43	-0,87

TABEL 18. Pearson korrelationskoefficienter for ikke-eksponerede malingsblandingspartikler

TABEL 19. Pearson korrelationskoefficienter for UV-eksponerede partikler af malingsblandingspartikler

	Log(Cd+1)	Log(Cu+1)	Log(Zn+1)	Log(Pb+1)	рН
Log(Cd+1)					
Log(Cu+1)	0,94				
Log(Zn+1)	0,95	0,89			
Log(Pb+1)	-0,30	-0,41	-0,35		
рН	-0,06	-0,06	-0,18	0,29	

8.3.2.4 Betydning af UV-eksponering

UV-eksponering resulterede i højere udvaskede metalkoncentrationer på grund af de inducerede ændringer i materialet, hvilket øgede elementernes mobilitet. Zink var mere mobil end kobber i alle typer partikler under de simulerede forhold. Desuden var zink mere mobil i de UVeksponerede partikler af malingsblandinger end i partikler af zinkmalingen. Selvom den samlede mængde zink i malingsblandingen var mindre end i zinkmalingen, var den til stede i højere koncentrationer i udvaskningen af de eksponerede malingsblandingspartikler. Det kan på den ene side relateres til de forskellige malingskomponenter, da malingsegenskaberne styrer frigivelseshastigheden for biocider (Lagerström et al. 2018). På den anden side kunne den længere UV-eksponeringstid for malingsblandingspartiklerne udgøre en sådan forskel.

UV-eksponering af partikler påvirkede pH i deres udvaskning indirekte gennem den højere koncentration af frigivne metaller og direkte ved dannelsen af sure grupper på polymerkæderne. Forskellen mellem pH-værdien af udvaskningerne i partikler fra eksponeret zinkmaling og malingsblandinger kan relateres til forskellene i malingskomponenterne, hvilket resulterer i højere re-adsorption af zink ioner til partikeloverflader eller andre malingskomponenter i zinkmalingen.

8.4 Biocidholdige partikler i miljøet

8.4.1 Biocidholdige partikler i urban regnafstrømning

Resultaterne beskrevet for undersøgelse af biocidholdige polymerpartikler i regnafstrømning er gengivet efter Liu et al. (2019a) og Liu et al. (2019b).

8.4.1.1 Vandprøver fra bassinerne

De blanke prøver viste en beskeden kontaminering med PE, PA, polyester og acryl polymer partikler. For hver af de tre blanke blev en delprøve på 600 µL deponeret og scannet. I disse

blev der fundet i alt otte polymerpartikler, hvoraf tre var af PE, to af PA, to af polyester og en af akryl. Massen på de otte polymerpartikler blev estimeret til 339 ng. Forureningen kan stamme fra udstyret og den omgivende luft, men ikke fra det filtrerede vand, der blev brugt til at fremstille de blanke. Derfor må forureningen være relateret til laboratoriebehandlingen af prøven og ikke det filtrerede volumen, hvilket fører til en beregnet kontaminering på 22 polymerpartikler per forarbejdet prøve, svarende til cirka 942 ng per forarbejdet prøve. I gennemsnit blev 954 L bassinvand analyseret per prøve, hvilket svarer til en forurening på cirka 23 partikler m⁻³ eller 987 ng m⁻³. Der blev ikke fundet nogen kontaminering med malingspartikler.

I alt blev 3436 partikler identificeret som polymerbaseret i prøverne fra de syv bassiner. Den laveste værdi var fra H1 (TABEL 6) med 58 partikler, og den højeste værdi var fra C1 med 1946 partikler. Koncentrationen per bassin varierede fra 490 til 22894 partikler m⁻³, svarende til 85 til 1143 μg m⁻³ (TABEL 20). Sammenlignet med kontamineringen af prøverne (målt ud fra de blanke) ses, at H1 var tæt på kontaminationsniveauet (58 partikler fundet i den analyserede prøve og 22 i blank prøver). For de andre bassiner var kontamineringen lav.

TABEL 20.	Concentra	ation af	polymerb	aserede	partikler	i de syv	regnva	ndsbass	iner.

	R1	R2	R3	11	12	C1	H1	Gennemsnit
Partikel m-3	796	490	1409	5249	11348	22894	494	1409
µg m⁻³	186	128	231	521	664	1143	85	231

Polymererne fundet i de syv bassiner kunne tildeles 17 polymergrupper: PE, PS, PVC, PP, PA, PU, polyester, epoxy, PVAC, acryl, SAN, vinylcopolymer, EVA, PVA, phenoxyharpiks, alkyd- og akrylmaling. Nogle af disse blev kun påvist i beskeden mængde i prøverne, nemlig PA, PU, epoxy, PVAC, akryl, SAN, vinylcopolymer, EVA, PVA, phenoxyharpiks, alkyd og akrylmaling. Gruppen af disse "andre" partikler indeholdt 148 partikler, svarende til 4,3% af det samlede antal identificerede polymerpartikler (TABEL 21).

TABEL 21. Polymertype, antal, dimension og masse af alle polymerbaserede partikler fundet i vand fra de syv regnvandsbassiner

Polymer	Antal fundet	Median af målt største dimension [µm]	Median estimeret masse [ng]
PE	314	41,6	6,1
Polyester	189	46,8	12,4
PP	2458	51,7	10,1
PS	74	62,6	20
PVC	253	109	156
PA	34	35,1	5,7
PU	18	42,1	9,7
Ероху	19	39,6	6,6
Acrylic	5	44,8	10,3
San	2	144,3	80
Vinyl copolymer	1	22,9	1,8
EVA	6	31,6	4,3
PVA	1	44,4	3,9
PVAC	53	30,1	3,9
Phenoxy resin	1	45,5	7
Acrylic maling	2	44,9	22,1

Alkyd 6 63,9 31,6	6 63,9 31	63,9 31,6
-------------------	-----------	-----------

Af de 3436 fundne polymerpartikler var 2 entydigt identificeret som maling (acrylmaling). Nogle partikler af andre polymerer kunne også stamme fra maling, idet de bruges som bindere i visse typer maling. Det drejer sig om polyuretan, epoxy, acrylic, alkyd. Men selv i det usand-synlige tilfælde, at alle partikler af disse polymerer stammer fra malinger, så udgør den samlede andel af potentielle malingspartikler under 1,5% af alle polymerbaserede partikler i vandet. Den samlede koncentration af malingspartikler vil derfor være i det lave nanogram per liter område, hvilket igen betyder, at partiklernes betydning som vektorer for biocider i afstrømmet regnvand bliver yderst beskeden.

8.4.2 Biocidholdige partikler i jord og sediment fra et marinaområde

Alle de analyserede prøver indeholdt både mikroplast og mikropartikler af maling (TABEL 22 og FIGUR 55). Indholdet af malingspartikler spændte fra 2,8 10¹ partikler kg⁻¹ (prøve T_4_1 – sediment) til 1,0 10⁵ partikler kg⁻¹ (prøve T_4_2 – marina). Fra et masseperspektiv er prøve T_1_2 (marina) den mest forurenede og viste en koncentration på 1,8 10⁴ µg kg⁻¹ af mikropartikler af maling. Den laveste massebaserede koncentration blev fundet i prøve T_4_1 (sediment). Der blev fundet store mængder malingspartikler i alle prøver indsamlet på marinaområdet samt i nogle af sedimentprøverne (FIGUR 55A, C). Den mest udbredte malingstype, der blev identificeret i prøverne, var alkyd og nåede 80% af partikelantallet og 48% af partikelmassen i prøve T_4_2. Alle resultaterne er sammenfattet i TABEL 22 og FIGUR 55. Prøvetagningsstederne ses af FIGUR 14.

TABEL 22. Oversigtsresultater for de analyserede prøver (FIGUR 14), inklusive partikelantal og massebaseret koncentration såvel som de målte hoveddimensioner for længde, bredde og Feret minimum diameter (D10, D50, D90). Farvekode af rækkerne angiver type af prøvetagningssted (blå: havnesediment; rød: marinaområde; grøn: omkringliggende grønt område); n står for antal partikler

Prøve	Mali	nger	Mikro	oplast	La	ængde (µ	m)	В	redde (µr	n)	Feret	minimun	n (µm)
	n kg ⁻¹	µg kg⁻¹	n kg ⁻¹	µg kg⁻¹	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90
T_1_1	5,5 10 ³	7,9 10 ³	3,3 10 ⁴	4,2 10 ³	30	76	196	15	37	77	20	50	115
T_1_2	7,5 10 ⁴	1,8 10 ⁴	1,7 10⁵	3,9 10 ⁴	38	80	211	18	37	88	24	51	139
T_1_3	1,3 10 ³	5,9 10 ¹	2,8 10 ⁴	4,0 10 ³	33	76	207	17	35	72	23	47	104
T_1_4	5,3 10 ²	7,1 10 ¹	2,4 10 ⁵	1,5 10 ³	28	53	125	15	26	46	19	35	70
T_2_1	2,8 10 ³	1,4 10 ³	2,0 10 ⁴	1,4 10 ³	30	64	181	15	30	65	21	41	105
T_2_2	2,6 10 ⁴	3,9 10 ³	9,1 10 ⁴	3,8 10 ⁴	35	78	205	18	38	96	22	51	136
T_2_3	7,3 10 ²	5,3 10 ¹	1,1 10 ⁴	7,9 10 ²	33	64	167	17	32	60	22	42	87
T_2_4	1,8 10 ²	4,1 10 ²	1,5 10 ³	4,3 10 ¹	26	57	60	11	30	48	15	40	65
T_2_5	1,2 10 ³	2,1 10 ²	1,8 10 ⁴	1,6 10 ³	33	65	153	16	36	76	21	45	99
T_4_1	2,8 10 ¹	1,4 10 ⁰	4,7 10 ³	1,2 10 ³	34	60	205	17	30	67	22	39	110
T_4_2	1,0 10⁵	2,0 10 ³	2,5 10 ⁴	2,2 10 ³	27	57	125	13	23	49	17	34	79
T_4_3	3,0 10 ³	1,1 10 ²	1,1 10 ⁴	1,3 10 ³	31	56	144	17	30	63	22	38	83
T_5_1	5,8 10 ²	1,5 10 ²	2,4 10 ⁴	3,1 10 ³	30	70	186	16	30	69	20	39	97
T_5_2	5,1 10 ⁴	8,1 10 ³	1,8 10⁵	1,6 10 ⁴	30	56	146	15	29	60	20	38	86
Median	2,1 10 ³	3,1 10 ²	2,4 10 ⁴	1,9 10 ³	32	76	201	16	36	75	21	49	110
Max	1,0 10 ⁵	1,8 10 ⁴	1,8 10 ⁵	3,9 10 ⁴	38	80	211	18	38	96	24	51	139
Min	2,8 10 ¹	1,4 10 ⁰	1,5 10 ³	4,3 10 ¹	28	53	125	15	26	46	19	35	70

С



FIGUR 55. A) Mikroplastisk (lyseblå) og malingspartikler (grå) partikel-baseret koncentration (antal kg⁻¹); B) Procentuel polymersammensætning ud fra partikelantal; C) Mikroplastisk (lyseblå) og malingspartikler (grå) massebaseret koncentration (µg kg⁻¹); D) Procentuel polymersammensætning ud fra masse. Farvekode over søjlerne angiver type af prøvetagningssted (blå: havnesediment; rød: marinaområde; grøn: omkringliggende grønt område)

Koncentrationen af metaller i jord- og sedimentprøver udviste et ganske heterogent billede (FI-GUR 56). De højeste koncentrationer af kobber og zink blev fundet i prøverne T_3_2, T_5_2 og T_1_2, alle prøver indsamlet på marinaområder. Disse to metaller er i udstrakt grad brugt i bundmalinger, f.eks. formuleret som kobber- og zinkoxid. Disse prøver, samt nogle andre, der også var relateret til marinaen, viste også den højeste koncentration af andre metaller, såsom arsen, cadmium, krom og bly. Hovedresultaterne er sammenfattet i TABEL 24 og FIGUR 56 illustrerer koncentrationen af disse metaller og nogle andre relevante grundstoffer.



FIGUR 56. Koncentration af nogle af metallerne fundet i prøver fra marinaen og de omkringliggende arealer. Farvekode af søjlerne angiver type af prøvetagningssted (blå: havnesediment; rød: marinaområde; grøn: omkringliggende grønt område)

De højeste organiske biocidkoncentrationer blev fundet for diuron, irgarol/cybutryn og DCOIT. Endvidere blev der fundet MI og BIT samt træbeskyttelsesmidlerne TBZ og PPZ i lave koncentrationer (FIGUR 57). Høje indhold af organiske biocider korrelerede med høje indhold af zink og kobber (FIGUR 56) og malingspartikler (FIGUR 55).

Prøve	AI	As	Ва	Са	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Р	Pb	S	Sn	Sr	Ti	Zn
T_1_1	4455	35	215	16307	0	20	213	15315	141	12	247	93	12606	35	68	80	474
T_1_2	1548	23	138	3625	0	63	3248	6565	118	10	170	378	766	80	21	47	1512
T_1_3	3954	16	159	9286	0	11	60	7644	209	11	950	133	825	0	25	89	370
T_1_4	2714	13	29	3919	0	6	9	3969	141	5	600	19	553	ND	9	57	118
T_2_1	1766	8	11	17214	ND	5	4	4005	97	3	456	6	1885	ND	60	57	29
T_2_2	2983	7	82	5272	0	16	356	6789	176	11	640	280	1142	11	22	75	677
T_2_3	4778	18	338	10371	1	12	229	9572	241	15	1655	181	1074	1	43	107	646
T_2_4	2114	9	87	8333	1	15	47	3991	81	7	1741	112	600	1	29	46	498
T_2_5	2191	4	21	3400	ND	4	6	3862	92	4	288	19	271	ND	6	54	67
T_3_2	1559	292	129	12954	1	263	5444	43708	538	26	1077	1442	1929	19	94	85	2500
T_4_1	1212	4	8	19329	0	2	28	3048	106	3	261	4	1644	ND	174	44	67
T_4_2	1199	1	80	4033	0	6	1138	2728	75	4	266	15	136	2	11	52	1637
T_4_3	1050	1	9	6214	0	3	1456	3200	84	3	193	4	132	1	17	60	1313
T_5_1	8992	17	26	21900	1	28	88	22430	320	21	810	29	13429	1	99	119	188
T_5_2	1458	5	24	10749	1	12	5332	6810	171	7	245	50	371	62	64	149	3492

TABEL 23. Middelindhold [µg g⁻¹] af metaller og visse andre grundstoffer i prøver fra marinaområdet (FIGUR 14)



FIGUR 57. Biocidkoncentration i prøver fra marinaområdet (FIGUR 14)

8.4.3 Biocidholdige partikler i støv fra sandblæsning af en facade

Fraktionen over 500 µm brugt til at opsamle billeder ved hjælp af stereomikroskopi (Zeiss Stereo Discovery V8, Zeiss GmbH, Oberkochen, Tyskland) samt tage ATR-spektre af partiklerne. Alle partikler, der blev analyseret ved ATR-FTIR, viste et lignende spektrum svarende til de to, der er vist i FIGUR 58. Disse spektre var alle meget lig et akrylmalingspektrum, og det blev derfor konkluderet, at bygningen generelt havde været påført denne type maling. På grund af prøvestørrelsen og antallet af partikler fundet heri, var en kvantitativ måling af fraktionen >500 µm ikke repræsentativ, og der er derfor ikke vist yderligere data herfor.





FIGUR 58. Stereomikroskopibilleder af to partikler >500 µm isoleret fra de indsamlede prøver (øverst). Partiklen til venstre hører til prøven SB1 (direkte fra væggen). Nederst ses ATR-FTIR-spektrene af partiklerne (rødt og orange spektrum), sammen med et typisk rent akrylmalingspektrum (blåt spektrum).

Fraktionen <500 µm blev analyseret ved hjælp af FPA-µFTIR-billeddannelse kombineret med siMPle automatiseret detektion, hvilket gjorde det muligt at identificere de fleste af de materialer, der var til stede i de analyserede prøver (FIGUR 59) (afsnit 7.1.2).



FIGUR 59. Synligt billede af prøve SB1 dannet med µFTIR (venstre) og det tilsvarende siMPle kort, der fremhæver den rumlige fordeling af polymererne i prøven (højre).

Resultaterne viser en massiv koncentration af akrylmalingspartikler i prøverne opsamlet direkte fra facaden og også i umiddelbar nærhed (prøver SB1 og SB4 samt prøver SB2 og SB5). Koncentrationen af partikler spænder fra ca. 10^6 partikler kg⁻¹ (prøver SB1 og SB4) til ca. $3 - 4 \ 10^5$ partikler kg⁻¹ (prøver SB2 og SB4). De to prøver, der blev opsamlet langt fra væggene, udviste en meget lavere koncentration, der spændte mellem 1,3 10^4 og 4 10^4 partikler kg⁻¹, altså to størrelsesordener lavere end facadeprøverne. De væsentligste resultater er sammenfattet i FIGUR 60 og TABEL 24.

	SB1	SB2	SB3	SB4	SB5	SB6	Median	Мах	Min
Antal kg ⁻¹	1202222	315556	13333	1266667	374444	41111	345000	1266667	13333
Mass µg kg ⁻¹	552616	151403	614	200892	87499	5506	11945	552616	614

TABEL 24. Målte koncentrationer af mikroplast- og mikromalingspartikler



FIGUR 60. Koncentration af mikroplast- og mikromalingspartikler (antal kg⁻¹) og relativ procentuel polymersammensætning på de undersøgte steder.

Den største fraktion af mikroplast- og mikromalingspartikler i prøverne bestod af akrylmaling, hvilket er i overensstemmelse med arten af disse prøver og det sted, hvor de blev opsamlet. Koncentrationen af akrylmaling faldt, når man bevægede sig fra facaden til de umiddelbare omgivelser, og faldt drastisk i prøverne indsamlet omkring 50 m fra selve facaden. De vigtigste parametre relateret til størrelsen af de identificerede partikler i prøverne er opsummeret i TA-BEL 25.

		SB1	SB2	SB3	SB4	SB5	SB6	Median	Max	Min
Længde (µm)	D10	30	28	26	25	34	30	29	34	25
	D50	60	59	56	50	65	56	57	65	50
	D90	201	155	92	158	161	166	159	201	92
Eq. ellipse bredde (μm)	D10	17	14	17	14	17	16	16	17	14
	D50	31	29	30	26	35	29	29	35	26
	D90	88	66	49	66	79	61	66	88	49
	D10	22	18	21	18	23	19	20	23	18
Feret min. diameter	D50	40	39	34	34	47	40	40	47	34
(μ)	D90	129	100	61	100	111	102	101	129	61

TABEL 25. Størrelsesfordeling for mikroplast- og mikromalingspartikler i støv og jord fra en facaderenovering

Der blev endvidere målt biocider i det ene sæt prøver (SB1 – 3). I alt tre af de målte biocider blev fundet over detektionsgrænsen: methylisothiazolinone (MI), carbendazim (CD) og iodocarb (IPBC) (FIGUR 61). Koncentrationerne for specielt carbendazim viste den samme tendens som for malingspartiklerne. Iodocarb var høj på facaden og fraværende i de andre prøver. Methylisothiazolinone blev fundet ved facadens fod, men ikke på facaden, hvilket kunne indikere, at dette stof har været anvendt på/ved bygningen, men ikke som en del af den afrensede facademaling.



FIGUR 61. Biocidindhold i støv fra sandblæste facader

9. Konklusion

Projektet var struktureret omkring fem delhypoteser. Den første hypotese (1.1) var, at langsom, naturlig forvitring af maling er en betydelig kilde til biocidholdige partikler. Dette blev primært undersøgt ved forsøg med udendørs paneler (afsnit 7.2.1 og 8.2.1) og ved måling af diffus udledning af partikler fra byområder via afstrømmet regnvand (afsnit 7.4.1 og 8.4.1). Undersøgelser af malingspartikler i en vis afstand af punktkilder (marinaområder, afsnit 7.4.2 og 8.4.2, samt en facaderenovering, afsnit 7.4.3 og 8.4.3), bidrog endvidere til at afklare denne hypotese. Samlet set blev der kun fundet meget lidt diffus udledning af malingspartikler via regnafstrømning sammenlignet med andre polymerbaserede partikler. Endvidere kunne der ikke påvises malingspartikler fra forsøgspanelerne, selvom disse blev udsat for kraftig mekanisk stress. Samlet set tyder dette på, at malingspartikler ikke er væsentlige vektorer for at transportere biocider diffust ud i miljøet.

Punktkilder i form af bygningsrenovering og overfladearbejde af f.eks. både viste sig dog at være ganske væsentlige kilder til biocidforurening, som også oprindeligt antaget (hypotese 1.2). Dette blev primært undersøgt ved forsøg med sandblæsning af malede overflader (afsnit 7.2.3 og 8.2.2) og målinger på to punktkilder, nemlig marinaområder (afsnit 7.4.2 og 8.4.2), samt en facaderenovering (afsnit 7.4.3 og 8.4.3). De to undersøgte punktkilder viste adskillige størrelsesordener højere koncentrationer af partikler af maling, såvel som biocider herfra. Størrelsesfordelingen af malinger sandblæst i laboratoriet viste, at hovedparten af partiklerne var mindre end cirka 300-500 μ m. Selvom også store mineralske partikler til tider kan spredes langt med vind (van der Does et al. 2018), er det dog primært de mindre partikler (< 20 – 30 μ m), der bliver transporteret over lange afstande (f.eks. Kok et al. 2012). Mængden heraf der blev skabt ved sandblæsningen var dog ganske beskeden, og mens vindspredning af malingspartikler derfor i princippet kan forekomme, er det næppe en væsentlig mekanisme for deres spredning.

Malingspartikler der bliver spredt i miljøet vil frigive deres biocider. Projektets tredje hypotese (2.1) var, at dette skete langsomt sammenlignet med den tid det tager at sprede partiklerne. Hastigheden med hvilken partikler mister deres biocidindhold blev undersøgt i to uafhængige forsøgsrækker: Den ene forsøgsrække fokuserede på organiske biocider (afsnit 7.3.1 og 8.3.1) mens den anden forsøgsrække fokuserede på tungmetaller (afsnit 7.3.2 og 8.3.2). De organiske biocider adresserede såvel facademalinger som bundmalinger, og her blev biociderne vasket ret hurtigt ud af facademalingerne, men en del langsommere ud af bundmalingerne. Forsøgsrækkerne med udvaskning af tungmetaller fra bundmalinger viste samme tendens som for de organiske biocider: Tungmetaller blev vasket ret langsomt ud af partiklerne, og også en del langsommere end de organiske biocider i samme malingstype. På den anden side blev metallerne vasket signifikant hurtigere ud af bundmalingspartikler, der havde være udsat for UV-lys, idet UV-lyset påvirkede malingspartiklens polymerstruktur. Ser man samlet på biocidpartiklernes mobilitet og hastigheden med hvilken biocider udvaskes fra partiklerne, vil spredning af biocider fra facademalinger derfor næppe ske via mikromalingspartikler, men snarere som opløste biocider. For bundmalinger ser det dog anderledes ud, idet biociderne her - såvel de organiske som de uorganiske - vil forblive i længere tid i partiklerne, og derfor have en større sandsynlighed for at blive spredt via disse.

Dette knytter an til den fjerde hypotese (2.2), nemlig at biociderne udvaskes fra partiklerne, efter at de er blevet afsat i miljøet. Dette kunne bekræftes at være tilfældet i forbindelse med målinger på en facaderenovering, hvor der var høj koncentration af biocider i støvet på en nyligt sandblæst facade, og også høje koncentrationer ved dennes fod. Hvorvidt dette altid vil være korrekt må afhænge af alderen på malingen på facaden. Om det også er tilfældet ved naturlig erosion af malede overflader er noget mere usikkert.

Projektets femte hypotese (3.1) forudså at forekomsten af biocidholdige partikler falder med afstanden fra punktkilder. Dette kunne tydeligt observeres i forbindelse med undersøgelserne på marinaområdet (afsnit 7.4.2 og 8.4.2) og facaderenoveringen (afsnit 7.4.3 og 8.4.3), hvor der var et ganske markant fald med aftagende afstand fra punktkilderne. Dette blev også bekræftet gennem det faktum, at der kun blev fundet ganske få malingspartikler i afstrømmet regnvand og sedimenter fra regnvandsbassiner (afsnit 7.4.1 og 8.4.1). Konklusionen blev yderligere bekræftet af at sandblæsning skabte relativt store partikler, der næppe er særligt mobile i bymiljøet.

Ud over at besvare projektets hypoteser, førte arbejdet til en forbedret metodik til ekstraktion og måling af malingspartikler i miljøet. Der blev også skabt en erkendelse af, at selv med meget avancerede ekstraktionsmetoder kan det være vanskeligt at oprense alle malingspartikler fra en jord- eller sedimentmatrice, idet densiteten for nogle malingspartikler ligger i samme lag som uorganisk materiale i matricen.

10. Perspektivering

Projektet har vist, at partikler af maling, særligt bundmaling, kan være vektorer for biocidforurening, men at hovedparten næppe spredes langt fra kilden. Der vil med andre ord være områder med høj koncentration af biocid skabt ved, at malingsstøv er blevet afsat i forbindelse med en aktivitet så som overfladebearbejdning eller nyetablering af bygninger, skibe, både og konstruktioner. Koncentrationerne af f.eks. tungmetaller i sådanne områder kan være endog meget høje.

Projektet har vist, at biocider siver ret hurtigt ud af mikropartikler af facademaling, og at der ret hurtigt indtræder ligevægt mellem biocidet i eller på partikler og vandet. Dette indikerer, at facademalingspartikler kun i beskedent omfang kan forventes at være en vektor for spredning af biocider. Anderledes stiller det sig med bundmaling, som kun langsomt frigiver biociderne som malingen er udstyret med. Mikropartikler af bundmaling kan derfor være en væsentlig vektor for spredning af biocider til omkringliggende arealer.

Fokus i fremtidige undersøgelser af malingspartikler som vektorer for spredning af biocider kan derfor med fordel fokusere på hot-spots og de miljømæssige forhold, der er omkring disse. For spredning over længere afstande, er det nærliggende at se på primært mikropartikler af bundmaling og hvordan biocider frigives herfra.

11. Referencer

- Ali HR, Arifin MM, Sheikh MA, Shazili NAM, Bakari SS, Bachok Z (2014). Contamination of diuron in coastal waters around Malaysian Peninsular. Marine Pollution Bulletin, 85(1): 287–291
- Almeida E, Diamantino TC, de Sousa O (2007). Marine paints: The particular case of antifouling paints. Progress in Organic Coatings 59: 2–20
- Andersson TM, Nordstierna L, Bergek J, Blanck H, Holmberg K, Nydén M (2015). Use of microcapsules as controlled release devices for coatings. Advances in colloid and interface science, 222: 18–43
- Andrady AL (2011). Microplastics in the marine environment. Marine pollution Bulletin 62, s. 1696-1605.
- Beauchemin S, MacLean LCW, Rasmussen PE (2011).Lead speciation in indoor dust: a case study to assess old paint contribution in a Canadian urban house. Environmental Geochemistry and Health, 33(4): 343-352
- Bighiu MA, Eriksson-Wiklund A-K, Eklund B (2017). Biofouling of leisure boats as a source of metal pollution. Environmental Science and Pollution Research International, 24(1): 997–1006.
- Biselli S, Bester K, Hühnerfuss H, Fent K (2000). Concentrations of the Antifouling Compound Irgarol 1051 and of Organotins in Water and Sediments of German North and Baltic Sea Marinas. Marine Pollution Bulletin 40(3), 233-243.
- Bentzen T, Larsen T, Rasmussen M (2009). Predictions of resuspension of highway detention pond deposits in interrain event periods due to wind-induced currents and waves. Journal of Environmental Engineering, 135, 1286–1293
- Bester K, Vollertsen J, Bollmann UE (2014). Water driven leaching of biocides from paints and renders – Methods for the improvement of emission scenarios concerning biocides in buildings. The Danish Environmental Protection Agency, Pesticides Research no. 156, pp. 102. ISBN 978-87-93178-11-3
- Bollmann UE, Vollertsen J, Carmeliet J, Bester K (2014). Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment - Concentrations, mass loads and emission processes. Water Research, 56:66-76
- Bollmann UE, Ou Y, Mayer P, Trapp S, Bester K. (2015). Polyacrylate-water partitioning of biocidal compounds: Enhancing the understanding of biocide partitioning between render and water. Chemosphere 119: 1021-1026.
- Bollmann UE, Minelgaite G, Schluesener M, Ternes T, Vollertsen J, Bester K (2016). Leaching of terbutryn and its photodegradation products from artificial walls under natural weather conditions. Environmental Science & Technology, 50(8): 4289–4295
- Bollmann UE, Fernández-Calviño D, Brandt KK, Storgaard MS, Sanderson H, Bester K (2017). Biocide Runoff from Building Facades: Degradation Kinetics in Soil. Environmental Science and Technology 51(7): 3694-3702.
- Bressi M, Sciare J, Ghersi V, Mihalopoulos N, Petit J-E, Nicolas JB, Moukhtar S, Rosso A, Féron A, Bonnaire N, Poulakis E, Theodosi C (2014). Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France). Atmospheric Chemistry and Physics, 14(16): 8813-8839
- Breuer K, Hofbauer W, Krueger N, Mayer F, Scherer C, Schwerd R, Sedlbauer K (2012). Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von Bioziden in Bautenbeschichtungen (Effectiveness and durability of biocidal ingredients in façade coatings). Bauphysik 34(4), 170-182.
- Bucheli T, Müller SR, Voegelin A, Schwarzenbach RP (1998). Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-Mecoprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface waters. Environ. Sci. Technol., 32: 3465-3471.

- Burkhardt M, Zuleeg S, Vonbank R, Bester K, Carmeliet J, Boller M, Wangler T (2012). Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions, Environmental Science & Technology, 46, 5497-5503
- Chai C, de Brito J, Gaspar PL, Silva A (2014). Predicting the Service Life of Exterior Wall Painting: Techno-Economic Analysis of Alternative Maintenance Strategies. Journal of Construction Engineering and Management, 140(3): 04013057
- Cole M, Lindeque P, Fileman E, Halsband C, Goodhead R, Moger J, Galloway TS (2013). Microplastic ingestion by zooplankton. Environmental Science and Technology, 47(12): 6646-6655
- Crawford CB, Quinn B (2017a). 9 microplastic separation techniques. In C. B. Crawford and B. Quinn (Eds.) Microplastic Pollutants: 219 267. Elsevier.
- Crawford CB, Quinn B (2017b). 9 microplastic separation techniques. In C. B. Crawford, & B. Quinn (Eds.) Microplastic Pollutants, (s. 203 218). Elsevier
- Crichton EM, Noel M, Gies, EA, Ross P (2017). A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. Analytical Methods, 9(9): 1419-1428
- Damrat M, Zaborska A, Zajaczkowski M (2013). Sedimentation from suspension and sediment accumulation rate in the River Vistula prodelta, Gulf of Gdańsk (Baltic Sea). Oceanologia 55, 937–950
- Decelis R, Vella AJ (2007). Contamination of outdoor settled dust by butyltins in Malta. Applied Organometallic Chemistry, 21(4): 239-245
- Dias JL, Silva A, Chai C, Gaspar PL, de Brito J (2014). Neural networks applied to service life prediction of exterior painted surfaces. Building Research & Information, 42(3): 371–380
- Eerkes-Medrano D, Thompson RC, Aldridge DC (2015). Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. Water Research, 75: 63-82
- Hanzawa, Yukiko, Daisuke Hiroishi, Chihiro Matsuura, Kenkichi Ishigure, Masashi Nagao, and Masashi Haginuma. 1997. "Hydrolysis of Zinc Ion and Solubility of Zinc Oxide in High-Temperature Aqueous Systems." Nuclear Science and Engineering 127 (3): 292–99
- Hempel, 2016. Den Lille Søstærke. <u>https://www.hempel.dk/~/media/Global/files/yacht/bro-</u> chures/2017/2017-Hempel-PM-DK-Web.pdf
- Hensen, B., Lange, J., Jackisch, N., Zieger, F., Olsson, O., Kümmerer, K. (2018). Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems. Water research, 144: 413–423
- Hurley RR, Lusher AL, Olsen M, Nizzetto L (2018). Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. Environmental Science and Technology, 52: 7409-7417
- Imhof H, Schmid J, Niessner R, Ivleva NP, Laforsch C (2012). A novel highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. Limnology and Oceanography: Methods, 10, 524–537.
- Iqbal M, Tao Y, Xie S, Zhu Y, Chen D, Wang X, Huang L, Peng D, Sattar A, Shabbir MAB, Hussain HI, Ahmed S, Yuan Z (2016). Aqueous two-phase system (atps): an overview and advances in its applications. Biological Procedures Online, 18(1): 18
- Jartun M, Ottesen JM, Steinnes E (2003). Urban soil pollution and the playfields of small children. Journal De Physique. IV:JP, 107(1): 671-674
- Jartun M, Pettersen A (2010). Contaminants in urban runoff to Norwegian fjords. Journal of Soils and Sediments, 10(2): 155-161
- Jämsä S, Mahlberg R, Holopainen U, Ropponen J, Savolainen A, Ritschkoff AC (2013). Slow release of a biocidal agent from polymeric microcapsules for preventing biodeterioration. Progress in organic coatings, 76(1): 269–276
- Jessop A, Turner A (2011). Leaching of Cu and Zn from Discarded Boat Paint Particles into Tap Water and Rain Water. Chemosphere 83 (11): 1575–80

- Kaonga CC; Takeda K, Sakugawa H (2015). Antifouling agents and Fenitrothion contamination in seawater, sediment, plankton, fish and selected marine animals from the Seto Inland Sea, Japan. Geochemical Journal, 49(1): 23-37
- Kok JF, Parteli EJR, Michaels TI, Bou Karam D (2012) The physics of wind-blown sand and dust. Reports on Progress in Physics, 75(10): 106901
- Kooi M, Besseling E, Kroeze C, van Wezel AP, Koelmans AA (2018). Modeling the Fate and Transport of Plastic Debris in Freshwaters: Review and Guidance, in: Wagner, M., Lambert, S. (Eds.), Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants? Springer International Publishing, Cham, pp. 125–152
- Lagerström M, Lindgren JF, Holmqvist A, Dahlström M, Ytreberg E (2018). In Situ Release Rates of Cu and Zn from Commercial Antifouling Paints at Different Salinities. Marine Pollution Bulletin 127(December 2017): 289–96
- Lassen C, Hansen SF, Magnusson K, Norén F, Hartmann NIB, Jensen PR, Nielsen TG, Brinch A (2015). Microplastics - Occurrence, Effects and Sources of Releases to the Environment in Denmark. Environmental Project No. 1793, Danish Ministry of the Environment–Environmental Protection Agency, Denmark
- Liu F, Olesen KB, Borregaard AR, Vollertsen J (2019a). Microplastics in urban and highway stormwater retention ponds. Science of the Total Environment, 671, 992-1000
- Liu F, Vianello A, Vollertsen J (2019b). Retention of microplastics in sediments of urban and highway stormwater retention ponds. Environmental Pollution, 255: 113335;
- Ljung E, Olesen KB, Andersson P-G, Fältström E, Vollertsen J, Wittgren HB (2018). Microplastics in the water and nutrient-cycle (Mikroplaster i kretsloppet). Svenskt Vatten Utveckling 2018-13
- Löder MGJ, Imhof HK, Ladehoff M, Löschel LA, Lorenz C, Mintenig S, Piehl S, Primpke S, Schrank I, Laforsch C, Gerdts G (2017). Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. Environmental Science and Technology, 51(24): 14283-14292
- Lusher AL, McHugh M, Thompson RC (2013). Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. Marine Pollution Bulletin, 67(1-2): 94-99
- Masura J, Baker J, Foster G, Arthur C, Herring C (2015). Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA. Technical Memorandum NOS-OR&R-48.
- Mintenig SM, Int-Veen I, Löder MGJ, Primpke S, Gerdts G (2017). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. Water Research, 108, 365–372
- Nordstierna L, Abdalla AA, Masuda M, Skarnemark G, Nydén M (2010). Molecular release from painted surfaces: Free and encapsulated biocides. Progress in organic coatings, 69(1): 45–48
- Paijens C, Bressy A, Frere B, Moilleron R (2019). Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment. Environmental Science and Pollution Research. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06608-7
- Parks R, Donnier-Marechal M, Frickers PE, Turner A, Readman JW (2010). Antifouling biocides in discarded marine paint particles. Marine Pollution Bulletin, 60: 1226-1230
- Paulus W (2005). Directory of Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook. Dordrecht, Netherlands, Springer.
- Primpke S, Lorenz C, Rascher-Friesenhausen R, Gerdts G (2017). An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. Analytical Methods, 9: 1499-1511
- Rasmussen LA (2018). Extraction of Micro-Paint and Microplastics from Soil through Density Separation. Aalborg University, Environmental Engineering, Master thesis, pp. 41
- Richardson JJ, Lange FF (2011). Rapid Synthesis of Epitaxial ZnO Films from Aqueous Solution Using Microwave Heating. Journal of Materials Chemistry 21(6): 1859–65

- Rillig MC (2012). Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? Environmental Science & Technology, 46(12): 6453-6454
- Rocha-Santos T, Duarte AC (2015). A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. Trends in Analytical Chemistry, 65: 47-53
- Rogula-Kozłowska W, Majewski G, Czechowski PO (2015). The size distribution and origin of elements bound to ambient particles: a case study of a Polish urban area. Environmental Monitoring and Assessment. 187(5): 240
- Sapozhnikova Y, Wirth E, Schiff K, Fulton M (2013). Antifouling biocides in water and sediments from California marinas. Marine Pollution Bulletin, 69(1–2): 189–194
- Schoknecht U, Wegner R, Horn W, Jann O (2003). Emission of biocides from treated materials - Test procedures for water and air, Environ. Sci Pollut. Res., 10, 154-161
- Schoknecht U, Gruycheva J, Mathies H, Bergmann H, Burkhardt M (2009). Leaching of Biocides Used in Façade Coatings under Laboratory Test Conditions. Environmental Science & Technology, 43(24): 9321–9328
- Schoknecht U, Sommerfeld T, Borho N, Bagda E (2013). Interlaboratory comparison for a laboratory leaching test procedure with façade coatings. Progress in Organic Coatings, 76(2–3): 351-359
- Simon M, van Alst N, Vollertsen J (2018). Quantification of Microplastic Mass and Removal Rates at Wastewater Treatment Plants Applying Focal Plane Array (FPA)-Based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. Water Research, 142:1-9
- Singh N, Turner A (2009). Leaching of Copper and Zinc from Spent Antifouling Paint Particles. Environmental Pollution 157 (2): 371–76
- Song Y-K, Hong SH, Jang M, Kang JH, Kwon OY, Han GM, Shim WJ (2014). Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer. Environmental science technology, 48(16): 9014-9021
- Szmytkiewicz A, Zalewska T (2014). Sediment deposition and accumulation rates determined by sediment trap and 210Pb isotope methods in the Outer Puck Bay (Baltic Sea). Oceanologia 56, 85–106
- Solventis (2018). Aromatic Solvent C9 URL: https://www.solventis.net/products/hydrocarbons/aromatic-solvent-c9/
- Soroldoni S, Castro IB, Abreu F, Duarte FA, Choueri RB, Moller Jr. OO, Fillmann G, Pinho GLL (2018). Antifouling paint particles: Sources, occurrence, composition and Dynamics. Water Research, 137: 47-56
- SRC (2014). PhysProp Database http://esc.syrres.com/fatepointer/search.asp (assessed 25/02/2014).
- Stoye D, Freitag W (1998). Paints, coatings and solvents. 2., completely revised edition, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: Wiley-VCH, ISBN 3-527-28863-5.
- Styszko K, Bollmann UE, Wangler TP, Bester K (2014). Desorption of biocides from renders modified with acrylate and silicone. Chemosphere 95: 188-192.
- Styszko K, Bollmann UE, Bester K (2015). Leaching of biocides from polymer renders under wet/dry cycles Rates and mechanisms. Chemosphere, 138: 609-615
- Styszko K, Kupiec K (2016). Determination of diffusion coefficients of biocides on their passage through organic resin-based renders. Chemisphere, 160: 273-279
- Tagg AS, Sapp M, Harrison JP, Ojedá JJ (2015). Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. Analytical Chemistry, 87 (12): 6032–6040
- Turner A (2010). Marine pollution from antifouling paint particles. Marine Pollution Bulletin, 60(2): 159-171
- van Cauwenberghe L, Devriese L, Galgani F, Robbens J, Janssen CR (2015). Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. Marine Environmental Research, 111: 5-17

- van der Does M, Knippertz P, Zschenderlein P, Giles Harrison R Stuut JBW (2018). The mysterious long-range transport of giant mineral dust particles. Science advances, 4(12): eaau2768
- Vianello A, Jensen RL, Liu L, Vollertsen J (2019). Simulated human exposure to indoor airborne microplastic combining a human-shaped breathing device with FPA-Imaging-µF-TIR. Scientific Reports, doi: 10.1038/s41598-019-45054-w
- Watermann B, Eklund B (2019). Can the input of biocides and polymeric substances from antifouling paints into the sea be reduced by the use of non-toxic hard coatings? Marine Pollution Bulletin, 144: 146-151

Bilag 1. Udvaskning af organiske biocider fra malingspartikler



FIGUR 62. Udvaskningskinetik af MI, OIT, terbutryn og isoproturon fra 80 – 200 µm og 500 – 1000 µm partikler af en facademaling (åben ramme formulering RMI, afsnit 7.3.1.1) og en kommerciel bundmaling (HEMPEL MILLE NCT). Bemærk de forskellige y-akser. Antal i procent repræsenterer den udvaskede mængde. Sammenlignelige indledende biocidkoncentrationer, ekskl. MI der var højere i facademaling.



FIGUR 63. Udvaskning af biocider fra malingspartikler i sand i syv på hinanden følgende udvaskningscyklusser (hver med 1 min kontakttid) afhængig af partikelstørrelsen [(a/c) $80 - 200 \mu m$ og (b/d) $500 - 1000 \mu m$] og malingstype [(a/b) facademaling og (c/d) kommerciel bundmaling]. Fejlbjælker: Standardafvigelse (n = 3).

Partikelbårne biocider

Maling på skibe, både, bygninger, biler og konstruktioner indeholder biocider til at kontrollere organismer, der ellers koloniserer overfladerne. Endvidere indeholder nogle materialer i sig selv biocider, f.eks. plastmaterialer, tætningsmasse og polymerbaseret puds. Når materialerne er våde, udvaskes biociderne langsomt og spredes i omgivelserne. Men opløst transport er ikke den eneste vej for disse biocider til miljøet. De biocidholdige materialer nedbrydes også ved slid, hvilket resulterer i, at biocidholdige støvpartikler kan sprede sig.

Hidtil har omfanget af og mekanismerne ved partikelbåren biocidforurening været stort set ukendt. Det har således ikke været muligt at svare på spørgsmål, såsom hvor stor en del af biocidfrigivelsen fra f.eks. bygningsmaterialer, skibe og både som er relateret til biocidholdige partikler, typisk malingspartikler, og hvor stor en del som er relateret til kontinuerlig udvaskning fra intakte materialer. Viden om vigtigheden af punktkilder kontra diffuse kilder, og om biocidholdige partikler kan fungere som vektor for spredning af biocider, har været mangelfuld.

Studiet førte til ny viden om, hvordan malingspartikler kan ekstraheres og analyseres, samt viden om metodens begrænsninger. Biocidholdige partikler som vektorer for spredning af biocider blev undersøgt ved at se på, hvor hurtigt biocider blev udvasket fra partikler i forskellige størrelsesklasser. For facademalinger blev partiklerne undersøgt for organiske biocider, og for bundmalinger for såvel organiske biocider som tungmetaller.

Som helt overordnet resultat tyder studiet på, at malingspartikler samt partikler af polymer-baseret puds og lignende kan føre til hot-spots for forurening med biocider, men at spredningen over længere distancer almindeligvis er noget mere beskeden.



Miljøstyrelsen Tolderlundsvej 5 5000 Odense C

www.mst.dk