
Svenskt Vatten

UTVECKLING

Rapport
Nr 2020-14

Mikroplast i dricksvatten

Inga Vanessa Kirstein

Allesio Gomiero

Mats Leeman

Jes Vollertsen

Hans Bertil Wittgren

Svenskt Vatten

UTVECKLING

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området.

Författarna är ensamt ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten AB

POSTADRESS BOX 14057, 16714 Bromma

BESÖKSADRESS Gustavslundsvägen 12, 16751 Bromma

TELEFON 08-506 002 00

E-MAIL svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se

RAPPORTENS TITEL: Mikroplast i dricksvatten

TITLE OF THE REPORT: Microplastics in drinking water

FÖRFATTARE: Inga Vanessa Kirstein (Aalborg Universitet), Allesio Gomiero (NORCE Norwegian Research Centre AS), Mats Leeman (SOLVE Research and Consultancy AB), Jes Vollertsen (Aalborg Universitet), Hans Bertil Wittgren (Sweden Water Research)

RAPPORTNUMMER: 2020-14

ANTAL SIDOR: 29

SAMMANDRAG: Mikroplast i dricksvatten från Vombverket i Skåne har analyserats när det gäller antal partiklar, massa och polymertyp. Resultaten tyder inte på någon nämnvärd belastning av polyeten från två långa ledningar av olika ålder. Innehållet av mikroplast förefaller vara 500 till 5 000 gånger lägre i det undersökta vattnet än i förpackat dricksvatten.

SUMMARY: Drinking water from Vomb waterworks, Scania, Sweden, has been analyzed for microplastics: number of particles, mass and polymer type. No real difference between the two distribution pipes, of different age, could be observed. The results indicate no considerable load of polyethylene from the long pipes. The content of microplastics appears to be 500 to 5000 times lower than in packaged drinking water.

SÖKORD: Kvantifiering mikroplaster; distributionssystem dricksvatten

KEYWORDS: Quantification microplastics; drinking water distribution

MÅLGRUPPER: Personal på vattenverk, beslutsfattare inom VA-sektorn, konsulter, forskare

RAPPORT: Finns att hämta hem som pdf från [Vattenbokhandeln](#).

UTGIVNINGÅR: 2020

UTGIVARE: © Svenskt Vatten AB

Om projektet

PROJEKTNUMMER: 18-112

PROJEKTETS NAMN: Mikro- och nanoplast i dricksvatten

PROJEKTETS FINANSIERING: Svenskt Vatten Utveckling, Sweden Water Research, Aalborg Universitet, NORCE Norwegian Research Centre AS och SOLVE Research and Consultancy AB

Förord

Projektet Mikroplast i dricksvatten initierades primärt på grund av att NSVA, Sydsvatten och VA SYD ville ta reda på om distributionsledningar för dricksvatten kan bidra till förekomst av mikroplast i kundernas kranvatten. Detta eftersom de flesta distributionsledningar är gjorda av plast, framför allt polyeten.

Det finns inga standardiserade metoder för provtagning, upparbetning och analys av mikroplast, och få jämförande studier mellan olika laboratorier har genomförts. Därför kopplades till projektet även en jämförande studie mellan laboratorier på Aalborgs och Göteborgs universitet.

I hypoteser antar man att de minsta partiklarna, i nanostorlek, kan vara de som är mest problematiska ur hälso- och miljösynpunkt. Samtidigt är analysen av dessa partiklar ännu mindre utvecklad än analysen av plastpartiklar i mikrostorlek. I projektet ingick därför även att studera förslag på hur man kan separera och analysera partiklar av nanostorlek.

Projektet har genomförts i samarbete mellan Sweden Water Research, Aalborg Universitet, NORCE Norwegian Research Centre AS, och SOLVE Research and Consultancy AB, med finansiering från dessa partner samt från Svenskt Vatten Utveckling (projekt 18-112). Delprojektet om jämförande studier mellan laboratorier har genomförts i samarbete med Göteborg Kretslopp och vatten och Göteborgs universitet.

Författarna vill framföra sitt tack för bidrag till projektets genomförande till Magnus Ek och Britt-Marie Pott (Sydsvatten), Victor Pelin, Dekel Melamed Carlström och Mats Levau (VA SYD), Olof Bergstedt (Göteborg Kretslopp och vatten), och Martin Hassellöv (Göteborgs universitet).

Hans Bertil Wittgren, projektledare

Innehåll

Förord.....	2
Sammanfattning.....	4
Summary.....	5
Förkortningar.....	6
1. Inledning.....	7
2. Forskningsläge.....	9
3. Metoder.....	11
3.1. Inledande försök.....	11
3.2. Provtagningsstrategi.....	11
3.3. Motverkande av förorening av prover.....	13
3.4. Extraktion av mikroplast.....	13
3.5. Analys med μ FTIR bildteknik.....	14
3.6. Analys med pyrolys GC-MS.....	15
3.7. Storleksseparation av nanopartiklar med AF4.....	16
4. Resultat.....	17
4.1 Mikroplast i Vombverkets distributionssystem för dricksvatten.....	17
4.2. Provtagning, separering och analys av nanopartiklar i dricksvatten.....	20
5. Diskussion.....	23
5.1. Mikroplast i Vombverkets dricksvattendistributionssystem.....	23
5.2. Jämförelser med andningsluft och dricksvatten på flaska.....	25
6. Slutsatser.....	26
Referenser.....	27

Sammanfattning

Kan plastledningar för distribution av dricksvatten bidra till förekomst av mikroplast i kundernas kranvatten? Mikroplast i dricksvatten från Vombverket i Skåne har analyserats när det gäller antal partiklar, massa och polymertyp. Resultaten tyder inte på någon nämnvärd belastning av polyeten från två långa ledningar av olika ålder. Innehållet av mikroplast verkar vara 500 till 5 000 gånger lägre i det undersökta vattnet än i förpackat dricksvatten.

De senaste åren har intresset ökat för mikroplast i dricksvatten, inte minst på grund av oro för människors hälsa, särskilt när det gäller små mikroplastpartiklar och nanoplast. Begreppet mikroplast används ofta för storleksintervallet 0,001–5 000 µm och begreppet nanoplast för intervallet 0,001–1 µm. Rapporten tar upp resultat från två delprojekt. I det ena undersöktes eventuellt tillskott av mikroplast från distributionsledningar av plast med framför allt infraröd bildteknik, i det andra analyserades nanopartiklar med delvis nya metoder.

Vombverket drivs av Sydvatten AB och får sitt råvatten från Vombsjön. Prover togs på nyproducerat dricksvatten på Vombverket, samt i början och slutet av två distributionsledningar som är 3,9 respektive 5,0 km långa. Samtidigt togs också blankprover för att hitta eventuella föroreningar. Mikroplastpartiklar hittades i alla blankprover; troligen var det luftburna föroreningar från provtagning och provberedning. Efter subtraktion av blankprovernans värden sågs inga partiklar i dricksvatten från Vombverket, medan mikroplast upptäcktes i låga koncentrationer i distributionssystemet, mellan 19 och 809 partiklar per m³.

Polyester och polyamid var de enda polymertyper som detekterades i alla fyra proverna i distributionssystemet. Akryl detekterades vid tre stationer, polyvinylklorid och polyeten vid två stationer vardera, samt polypropylen och polystyren vid en station vardera. Polyeten, materialet som ledningarna är tillverkade av, upptäcktes i början av den ena ledningen (pumpstation) och i slutet av den andra (brandpost). Baserat på storlek och polymertyp uppskattades massan av mikroplast i proverna. Typen av polymerer varierade mellan prover och provtagningsstationer, men någon egentlig skillnad mellan de två distributionsledningarna kunde inte observeras. Resultaten tyder inte på någon nämnvärd belastning av polyeten (PE) från de långa distributionsledningarna mellan pumpstationer och brandposter.

Vid Vombverket togs prover vid två tillfällen, i november 2018 och maj 2019, och resultaten visar att skillnaderna mellan två provtagningar kan vara stora. Framtida studier bör därför fokusera på den tidsmässiga variationen i råvattnets innehåll av mikroplast, samt följa i vilken grad en högre belastning kan avlägsnas under dricksvattenberedningen. På grund av risken för överföring till inre organ för partiklar som är mindre än 20 µm bör framtida studier fokusera på identifiering av små mikroplastpartiklar och på nanoplast.

För luft finns det gränsvärden för partiklar av olika storlek. För mikroplast i dricksvatten är det en bit kvar tills det går att införa gränsvärden. Generellt var antalet mikroplastpartiklar i undersökningen cirka 20 stycken per m³ dricksvatten, jämfört med 2–16 partiklar per m³ i inomhusluft. Men eftersom en människa andas mer än 10 m³ per dag men bara dricker 2–3 liter vatten är det troligt att luften är en viktigare mikroplastkälla. Vid studier av förpackat dricksvatten har det hittats 118 000 mikroplastpartiklar per m³ i återvinningsbara plastflaskor, 50 000 partiklar per m³ i glasflaskor och 11 000 partiklar per m³ i dryckeskartonger. Mikroplastinnehållet i det undersökta dricksvattnet verkar alltså vara 500 till 5 000 gånger lägre än i förpackat dricksvatten.

Summary

In recent years, the interest in occurrence of microplastics in drinking water has grown, with concern for human health being a major reason. We have studied the occurrence of microplastics in two plastic pipes in the distribution system for drinking water from the Vomb waterworks in Skåne, Sweden. Samples, including blank samples, were taken at freshly produced drinking water at the waterworks, and at the beginning and the end of two long distribution pipes (3,9 and 5,0 km, respectively). Following blank correction, no particles were observed in drinking water at the waterworks, while microplastics were detected at low concentrations, 19–809 particles m^{-3} , in the distribution system. Polyester and polyamide were the only polymer types detected in all four samples from the distribution system, acrylic was detected at three sampling stations, polyvinylchloride and polyethylene at two stations each, and polypropylene and polystyrene at one station each. Polyethylene, the material the pipes were made from, was detected at the beginning of one pipe (pumping station) and at the end of the other (hydrant). Based on size and polymer type, the masses of microplastics in the samples were estimated. Although blank correction resulted in no detected microplastic particles in drinking water at the Vomb waterworks, an estimate of mass showed a concentration of 608 ng m^{-3} . This contradiction is apparent, and explained by a difference in average particle size between blank samples and drinking water samples. Besides that, mass concentrations were the highest at the beginning of one pipe, and at the end of the other, ca 2000 ng m^{-3} , while blank corrected values were negative at the two remaining sampling sites.

With available methodology, primarily μFTIR imaging, microplastic particles $> \text{ca } 2\text{--}5 \mu\text{m}$ may be analyzed. But since it can be assumed that smaller particles, nanoparticles, can have more detrimental effects on organisms, we have also performed initial experiments to partition samples in fractions of nanoparticles in different size intervals with field flow fractionation (AF4). The study showed that AF4 can size separate particles over a wide range, from 20 till 700 nm, and may therefore be a suitable tool in analysis of nanoparticles. The idea is that the different size fractions are subsequently analyzed with pyrolysis GC-MS, to estimate mass and polymer types in the different fractions. Initial experiments, with samples of tap water from Lund, Sweden, showed no presence of plastic nanoparticles.

Conclusions

- Polymer types varied between samples and sampling stations, but no real difference between the two distribution pipes, of different age, could be observed. Specifically, the results indicate no considerable load of polyethylene (PE) from the long distribution pipes between pumping stations and hydrants.
- Samples were taken at the Vomb waterworks at two occasions, November 2018 and May 2019, and the results show that temporal differences may be large. Future studies therefore ought to focus on temporal variations in microplastics content of raw water, and follow to what degree a higher load may be removed in the drinking water production process. Furthermore, there is a need to investigate the respective contribution to total observed variability from sampling and analysis, on one hand, and the contribution from variability in the concentration of microplastics in the water, on the other.
- Due to the risk of transfer to internal organs of particles $< 20 \mu\text{m}$, future studies ought to focus on identification of small microplastic particles, and on nanoplastics.
- The content of microplastics, expressed as number of particles per volume unit, in the investigated Swedish drinking water, appears to be 500 to 5000 times lower than in packaged drinking water.

Förkortningar

MP mikroplast

Analysmetoder

AF4 Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation
ATR Attenuated Total Reflectance spectroscopy
FTIR Fourier Transform InfraRed spectroscopy
MALS Multi Angle Light Scattering detector
ICP-MS Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
ICP-OES Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
GC-MS Gas Chromatography - Mass Spectrometry
SEM-EDS Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

Polymerer

PA polyamid
PE polyeten
PP polypropylen
PS polystyren
PTFE polytetrafluoreten
PU polyuretan
PVC polyvinylklorid

1 Inledning

Mikroplast i miljön har under senare år uppmärksammats stort, såväl vetenskapligt som medialt och politiskt. Begreppet ”mikroplast” används ofta för att beskriva plastpartiklar i storleksintervallet 0,001-5000 μm (Naturvårdsverket, 2017). I den lägre regionen av intervallet (0,001-1 μm , d.v.s. 1-1000 nm) kan man använda begreppet ”nanoplast”. Att ett potentiellt miljöproblem definieras utifrån partikelstorlek är ovanligt i vattensammanhang, men känns igen från luftvårdsområdet, där gränsvärden finns för partiklar, PM_{10} och $\text{PM}_{2,5}$ (massan av partiklar mindre än 10 respektive 2,5 μm). För närvarande är det en bit kvar till att kunna etablera denna typ av gränsvärden för mikroplast i t.ex. dricksvatten. Skälen är främst två, och båda står i fokus för pågående forskning:

- i. Kunskaperna om eventuella negativa effekter på organismer, vid de halter som förekommer i miljön, behöver öka. Experiment som hittills kunnat påvisa effekter har genomförts i laboratorier med 100 till 1000-tals gånger högre koncentrationer än de som förekommer i ekosystem. Detta är naturligt för ett ungt forskningsområde, att man i första hand söker efter mekanismer bakom eventuell farlighet. Det är först när sådana mekanismer identifierats som man kan börja fundera på gränsvärden.
- ii. Det finns ingen standardiserad metodik för att kvantifiera mikroplast. Olika laboratorier använder olika metoder för provtagning, provberedning och analys, och eftersom halterna ofta är låga är dessutom risken för förorening av prover stor. Detta eftersom vår livsmiljö har så stora inslag av olika plastmaterial. Inte minst i luften inomhus finns mikroplast från t.ex. olika textilier.

På senare tid, bl.a. föranlett av en studie av Kosuth et al. (2018), har förekomsten av mikroplast i dricksvatten blivit en betydande fråga. Beträffande förekomst i dricksvatten finns en oro för direkt hälsofara för människor. Men som Rist et al. (2018) argumenterar, är denna hälsorisk sannolikt mindre än vad diskussionen i samhället antyder. Icke desto mindre är det viktigt för ansvariga aktörer att kunna dimensionera problemet, och t.ex. fick Livsmedelsverket i sitt regleringsbrev 2018 uppdraget att göra en kunskapssammanställning om plast i dricksvatten. Uppdraget redovisades i april 2020 och man drar utifrån analys av kranvatten i sex svenska städer slutsatsen att ”utifrån dagens kunskap i kombination med undersökningen av dricksvatten i Sverige har hälsorisker för människa på grund av förekomst av mikro- eller nanopartiklar av plast i dricksvatten inte kunnat påvisas eller tydligt misstänkas” (Livsmedelsverket, 2020).

Ett positivt steg på vägen till standardiserad metodik, är en nyligen genomförd översikt och utvärdering av datakvalitet i ett stort antal studier av mikroplast i sötvatten och dricksvatten (Koelmans et al., 2019). Författarna drar slutsatsen att mer högkvalitativa data behövs om förekomst av mikroplast i dricksvatten, för att bättre förstå exponering och utgöra underlag för värdering av hälsorisker.

Föreliggande projekt har tre delprojekt med följande infallsvinklar/syften:

1. **Undersöka ev. tillskott av mikroplast vid distribution av dricksvatten.** Dricksvattendistributörer ställer sig frågan om plaströr (eller ’relinade’ rör) bidrar till mikroplast i det dricksvatten som distribueras till kund.
2. **Analys av nanoplast.** Med befintlig metodik, framförallt används μFTIR bildteknik, kan man analysera mikroplastpartiklar $>$ ca 2-5 μm . Metodutveckling pågår för att med pyrolys GC-MS analysera summan av mindre partiklar. Pyrolystekniken kombineras med fältflödesfraktionering (AF4), där man kan dela upp ett prov i fraktioner av nanopartiklar i olika storleksintervall.

-
3. **Interkalibrering mellan två olika laboratorier**, för att få ett grepp om ev. skillnader när man analyserar samma prover. I ett antal provpunkter tas samtidigt prover som därefter bereds och analyseras vid Aalborg Universitet (AAU) respektive vid Göteborgs Universitet (GU). Det senare inom ramen för ett samarbete med ett parallellt SVU-projekt, 'Mikroplast från råvatten till dricksvatten', med Olof Bergstedt, Göteborg Kretslopp och Vatten, som projektledare.

Utifrån dessa syften är delprojektens målsättningar att:

1. besvara frågan om distributionssystemet för dricksvatten bidrar till mikroplastförekomsten i dricksvatten som levereras till kund;
2. bidra till att nanoplast kan analyseras i definierade storleksintervall;
3. kvantifiera intern avvikelse (dubbelprov) och avvikelse mellan olika laboratorier (AAU respektive GU).

I denna rapport redovisas resultat från delprojekten 1 och 2, medan resultaten från delprojekt 3 kommer att redovisas i en SVU-rapport tillsammans med projektet 'Mikroplast från råvatten till dricksvatten'.

2 Forskningsläge

Att förstå förekomst, spridning och effekter av mikroplast (MP) kräver pålitliga metoder för att identifiera dem. Första angreppssättet för att identifiera MP var med blotta ögat eller med mikroskopi utan ytterligare analys. Detta har visat sig mycket osäkert och felaktigheter upp till 70 % har rapporterats vid vidare analys av partiklar genom spektroskopi (Lenz et al., 2015; Hidalgo-Ruz et al., 2012). Enbart mikroskopi anses därför vanligtvis som en otillräcklig metod för MP-kvantifiering. För partiklar större än 0,1-0,5 mm, är det vanliga arbetssättet en tvåstegsprocess. Först används mikroskopi, för att identifiera kandidatpartiklar, och därefter analysera dem enskilt med enpunkts-FTIR eller Raman-spektroskopi. Detta förefaller ge tillförlitlig kvantifiering för de större MP-partiklarna, men med osäkerheter som ökar i det lägre storleksområdet (Lusher et al., 2017a). Pyrolys GC-MS (Hendrickson et al., 2018; Gomiero et al., 2019; Fischer & Scholz-Boettcher, 2019) och termodesorption GC-MS (Dümichen et al., 2015; 2019) är alternativ, som fått ökad uppmärksamhet, för att bestämma polymersammansättningen för partiklarna.

För MP mindre än 0,1-0,3 mm, har μ FTIR-analys visat sig vara effektivt (Mintenić et al., 2017; Primpke et al., 2017; Simon et al., 2018; Liu et al., 2019). Denna teknik möjliggör skanning av stora områden av filter eller transmissionsfönster (mikroskopglas genomskinligt för IR-strålning) för närvaro av MP och har framgångsrikt applicerats på MP-partiklar ner till 10 μ m. Även om det inte ännu bevisats, är det troligt att det går att nå ner till 3-5 μ m med tillämpning av μ FTIR-ATR-analys, och kanske även med μ Raman-analys. Analysteknikerna möjliggör också automatisering av MP-identifiering för partiklar under 300-500 μ m, och särskilt μ FTIR-analys har visat sig vara ett verktyg för snabb och reproducerbar MP-analys (Primpke et al., 2019). μ FTIR-analys betraktas av många som den mest lovande metoden för att bestämma såväl antal mikroplastpartiklar som deras storlek, och det pågår en konstant utveckling av metoderna för att förbättra analys säkerheten (Primpke et al., 2020).

Även om enpunkts-FTIR eller Raman-spektroskopi för de större partiklarna och μ FTIR-analys för de mindre partiklarna ger MP-kvantifiering av hög kvalitet, är teknikerna tidskrävande och kräver avancerad analysutrustning. För screeningsändamål, där uppskattningar är tillräckliga, har enkla tekniker såsom kemisk infärgning föreslagits och tillämpats på vissa matriser (Shim et al., 2016; Maes et al., 2017). Det finns dock fortfarande många obesvarade frågor, till exempel vilka plasttyper som tillvägagångssättet kan mäta, hur tillämpligt tillvägagångssättet är på komplexa matriser och om det faktiskt är snabbare än FTIR-teknikerna. Detta eftersom man under alla omständigheter måste bearbeta (rena) provet innan analys, och det är denna bearbetning som är den tidskrävande delen i arbetet.

Innan MP analyseras med spektroskopi eller kromatografi måste partiklarna extraheras från de matriser de finns i, samt uppkoncentreras. Provberedningsmetoderna beror på typen av matris med betydande skillnader i provberedningen vid analys av exempelvis vatten, sediment respektive biota. Provberedningsmetoderna beror dessutom på den efterföljande kvantifieringsmetoden, och måste i allmänhet optimeras för denna. Medan många publikationer har behandlat provberedningen, kräver de stora variationerna av matriser och analysmetoder ett fortsatt fokus på detta steg i analysen (Löder et al., 2017; Lorenz et al., 2019). Dessutom har publicerade MP-analyser, inklusive provberedning, sällan dokumenterat analysens effektivitet i termer av utbytesgrad eller kontaminering (Frère et al., 2016; Sánchez-Nieva et al., 2017). Betydande arbete måste därför fortfarande genomföras för att utveckla noggrann provberedning och analys. En annan aspekt av provberedning och efterföljande MP-karaktärisering är att det är tidskrävande, och det finns därför ett behov av effektivisering.

Nästan alla publicerade studier refererar till MP i termer av partikelantal inom ett visst storleksintervall (Löder et al, 2017). Sådan data är mycket viktiga vid bedömning av miljöpåverkan, men otillräcklig vid bedömningen av mikroplastens spridningsvägar och belastning på miljön. Därför måste även massan av MP bestämmas (Simon et al., 2018). Detta utgör ett betydande analytiskt problem eftersom de spektroskopiska metoderna är väl lämpade för kvantifiering av storlek och form, men mindre lämpade för kvantifiering av massa (Liu et al., 2019). GC-MS-metoderna är å andra sidan väl lämpade för kvantifiering av massa men kan inte kvantifiera storlek och form.

Kvantifiering av nanoplast, eller snarare kvantifiering av partiklar under den lägsta gränsen som kan uppnås med μ FTIR-analys, d.v.s. under några få mikrometer, är inte ordentligt undersökt. Hittills är det inte uppenbart vilken den mest lovande metoden kommer att bli (Silva et al, 2018). Ett antal metoder har dock föreslagits, t.ex. elektronmikroskopi, atomspektrometri och ljusspridningstekniker (Koelmans et al., 2015). Svepelektronmikroskopi - energidispersiv röntgenspektroskopi (SEM-EDS) kan användas för att skilja oorganiska partiklar från organiska genom att identifiera grundämnena i partiklarna. Det är dock en dyr teknik som kräver betydande provberedning (Silva et al., 2018). Tekniken ger dessutom inte partiklarnas materialsammansättning, vilket ökar risken för felaktiga bestämningar för miljöprover som innehåller stora mängder annat organiskt material än plast. Ett annat uppenbart alternativ är att tillämpa de tidigare beskrivna GC-MS-metoderna på storleksfraktionerade prover, och därigenom kvantifiera den totala massan av specifika plastpolymerer inom ett visst storleksintervall. Halle et al. (2017) har använt ett sådant tillvägagångssätt och erhållit några mycket lovande första resultat för nanoplast i havsvatten.

Som en sammanfattning av forskningsläget kan man konstatera att forskning om kvantifiering av mikroplast under de senaste åren har lett till markant förbättrade analysmetoder och därigenom avsevärt ökat trovärdigheten för erhållna data. Detta har uppnåtts dels genom förbättrade metoder för rening av prover och efterföljande kemisk kvantifiering av de renade partiklarna, dels genom en medvetenhet om att en kvalificerad analys måste följas av en kvantifiering av kontaminering under analysprocessen, samt en kvantifiering av utbytesgrad av den tillämpade metoden. Vi befinner oss i ett stadium där mikroplast kan identifieras, om än med vissa begränsningar. Identifieringen är fortfarande inte helt korrekt och det finns många olösta detaljer, men vi kan tillämpa metoderna med en rimlig reproducerbarhet och ge rimliga uppskattningar av innehållet av MP i en matris.

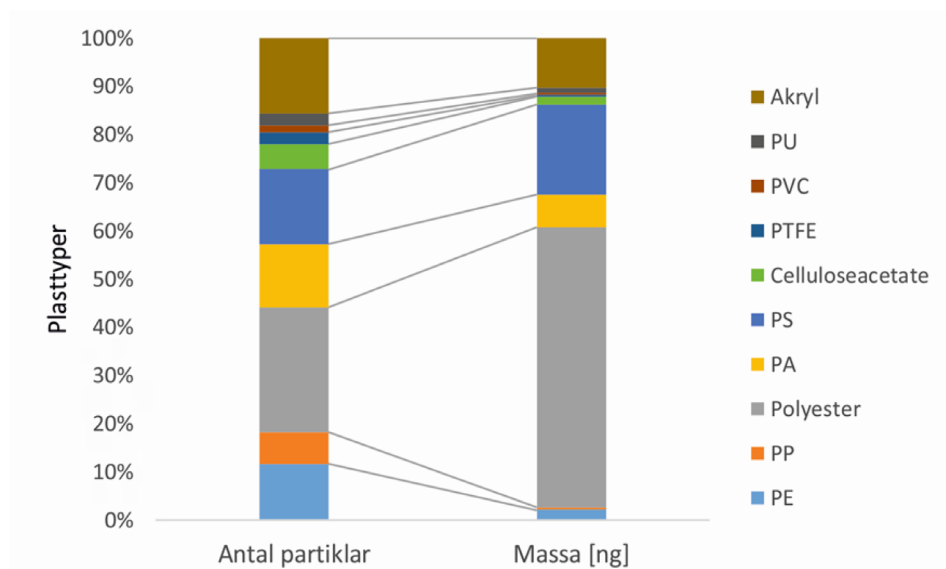
3 Metoder

Sydvatten AB producerar och tillhandahåller dricksvatten till 900 000 personer i sydvästra Sverige (Skåne). Dricksvattnet produceras vid två vattenverk med sjövattnet som råvattnet: Ringsjöverket (vatten från Bolmen) respektive Vombverket (vatten från Vombsjön). I detta projekt har vatten från Vombverket studerats (delprojekt 1, med målsättningen att besvara frågan om distributionssystemet för dricksvatten bidrar till mikroplastförekomsten i dricksvatten som levereras till kund). Tillvägagångssättet beskrivs i avsnitten 3.1-3.5.

Inom projektet har även viss metodutveckling skett (delprojekt 2, med målsättningen att bidra till att nanoplast kan analyseras i definierade storleksintervall). Tillvägagångssättet beskrivs i avsnitten 3.6-3.7.

3.1 Inledande försök

Inledande försök gjordes i november 2018 av dricksvatten på Vombverket, för att på plats testa provtagningsutrustning och extraktionsmetodik. Analys visade > 240 partiklar m^{-3} (> 6 μm) med en uppskattad massa av $2,5 \mu g m^{-3}$, med en fördelning mellan olika plasttyper enligt Figur 3.1. Utifrån detta försök, där utrustning och extraktion fungerade väl, planerades huvudstudien.

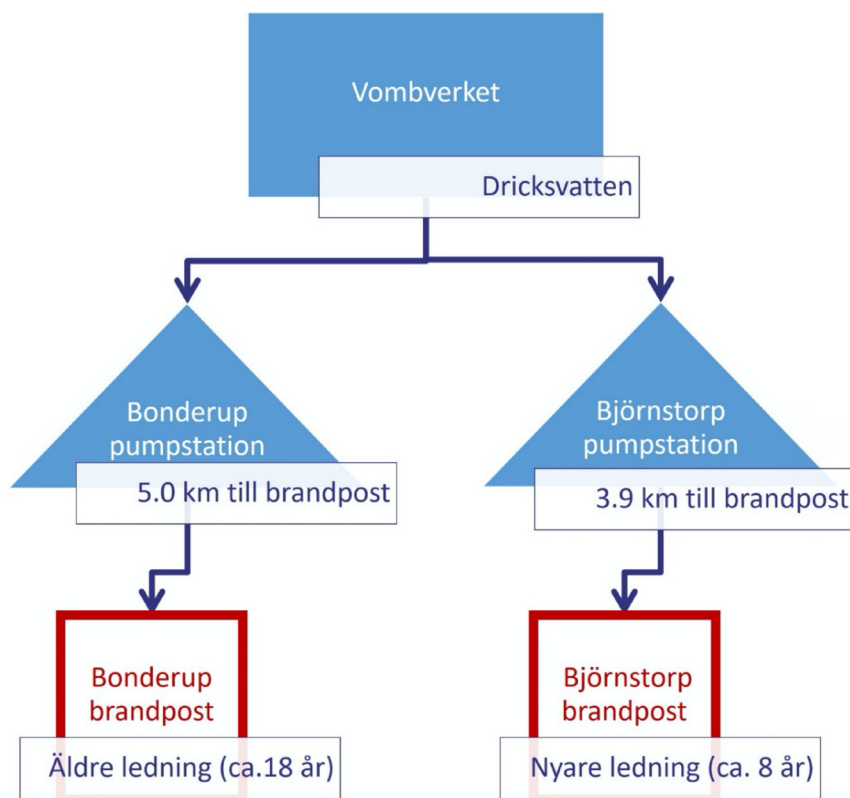


Figur 3.1

Totalt antal MP-partiklar och uppskattade massor, för olika polymertyper, i 1600 l dricksvatten vid Vombverket i november 2018 (n=2).

3.2 Provtagningsstrategi

Målet var att följa behandlat dricksvatten som producerats av, och distribuerats från, Vombverket för att se variationen i förekomst av mikroplast i vatten från samma källa, samt bedöma om mikroplast förefaller genereras i ledningarna som är gjorda av polyeten (PE). Med start i Vombverket följdes två leveranskedjor, 1. ledningen Vombverket - Björnstorp - Genarp (byggdes 2011 men togs i bruk 2018) och 2. ledningen Vombverket - Bonderup - Genarp (byggdes och togs i bruk 2000). Prov togs parallellt på båda ledningssystemen en dag var, vid en pumpstation och motsvarande brandpost. Fem olika provtagningsplatser längs distributionskedjan av dricksvatten från Vombverket testades (Figur 3.2). Triplikat och en fältblank togs på respektive plats. Provtagningen skedde mellan 13 och 16 maj 2019.

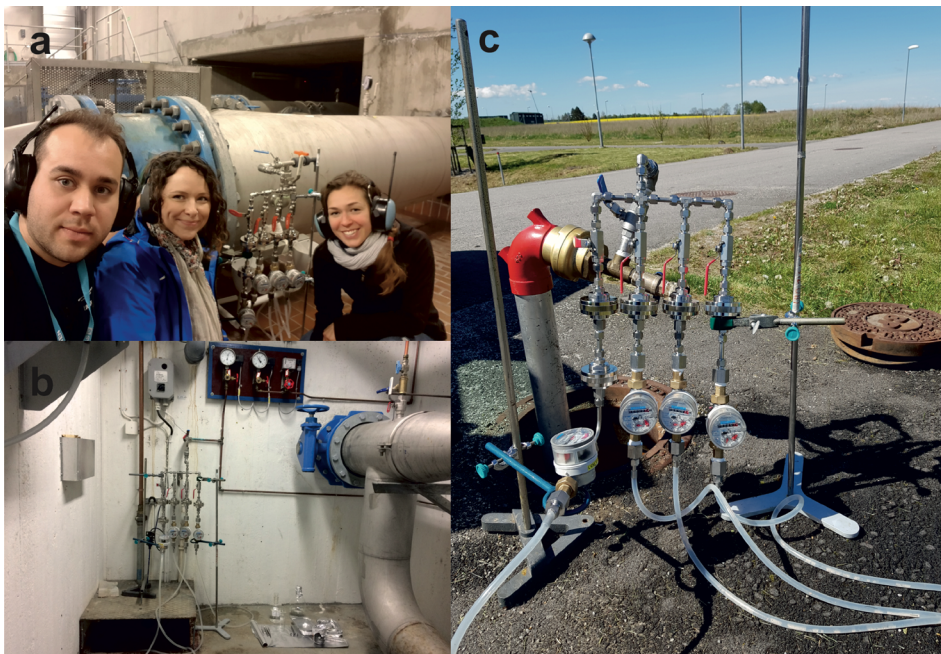


Figur 3.2
 Provtagningsplatser för distributionssystemet för dricksvatten. Både 'Bonderup brandpost' och 'Björnstorp brandpost' finns i Genarp.

	Vomb	Björnstorp		Bonderup	
Provtagningsdatum		Pumpstation	Brandpost	Pumpstation	Brandpost
2018-11-14	X				
2019-05-13	X				
2019-05-15	-	X	X		
2019-05-16				X	X

Vid varje station filtrerades triplikat av dricksvattenprover parallellt genom filter av rostfritt stål med porstorlek 5 µm, som placerades i filterhus av rostfritt stål fästa via rör av rostfritt stål. Inloppsröret fästes direkt på en vattenkran vid röret eller till en brandpost (Figur 3.3). Vattenflödet justerades till ungefär 10 l min⁻¹ när detta var möjligt. En flödesmätare anslöts till vart och ett av utloppsrören i filtreringsenheterna för att bestämma volymen av filtrerat vatten för varje replikat.

Vid varje provtagningsposition spolades den kompletta uppsättningen i tio minuter innan filter applicerades. Mellan 200 och 1100 l dricksvatten filtrerades. Målet var en provvolym på ca en m³, men filtreringen avbröts tidigare när filter av rostfritt stål täpptes till och vattenflödet minskade betydligt. Efteråt överfördes filtren till glaspetriskålar, täcktes med 70 % etanol och lagrades frysta vid -20°C tills vidare behandling.



Figur 3.3

Provtagningsstationer upprättade för provtagning av MP vid a) Vombverket, b) Bonderup pumpstation och c) Bonderup brandpost i Genarp.

3.3 Motverkande av förorening av prover

Utrustningen hettades upp vid 500°C i en muffelugn eller sköljdes rikligt innan användning. Alla lösningar som användes filtrerades innan användning genom ett glasfiberfilter med porstorlek 0,7 µm. För att förhindra luftburen kontamination genomfördes provförberedelser i ett dragskåp med laminärt luftflöde, och laboratoriet var utrustat med en Dustbox® med HEPA-filter. Eftersom kontamination aldrig kan uteslutas helt togs det ett fältblankprov vid varje station, vilket behandlades och analyserades parallellt med respektive dricksvattenprov.

Fältblankproverna togs ut parallellt med mikroplastproverna. Uppställningen framgår av Figur 3.3c, där mikroplastproverna togs ut i de tre grenarna till höger, och blankprovet i den vänstra grenen. Denna bestod av två filterhållare, där det övre innehöll ett 0,7 µm-glasfiberfilter, och det nedre ett 5 µm-filter av rostfritt stål, av samma typ som användes för uttag av mikroplastproverna. Vattnet filtrerades således först genom 0,7 µm-filtret, och därefter genom 5 µm-filtret. Det senare analyserades sedan parallellt med filtren för mikroplastproverna. Plastpartiklar som återfinns i blankprovet kommer då från hanteringen av filtret och den efterföljande analysen, och är därmed ett uttryck för förorening.

Då föroreningen sker vid hantering av filtret, är den inte proportionell mot volymen filtrerat vatten. Korrektur av provresultaten för blankvärden sker därför per analys, och inte i förhållande till filtrerat vattenvolym.

3.4 Extraktion av mikroplast

På laboratoriet tinades proverna och de rostfria stålfiltren överfördes kvantitativt till glasbägare och inkuberades därefter i 5 %-ig natriumlaurylsulfat (en detergent) under 24 timmar vid 50°C för att öppna matrisen. Därefter ultraljudbehandlades filtren och spolades noggrant innan de placerades på en glasfiltreringsenhet. Natriumlaurylsulfat avlägsnades från provet och bägaren och filtreringsenheten spolades rikligt med ultrarent Milli Q-vatten och 50 % etanol. Därefter sköljdes partiklarna från filtren tillbaka i bägaren med partikelfri 50 % etanol.

Proven från Björnstorps pumpstation innehöll stora mängder oorganiska partiklar som avlägsnades genom att utföra en densitetsseparation med hjälp av en lösning av natriumpolystyrensulfonat ($\rho = 1,8 \text{ g cm}^{-3}$). Efter en sedimenteringstid på 24 timmar rensades det sedimenterade materialet och supernatanten filtrerades genom ett rostfritt stålfiler med porstorlek $5 \mu\text{m}$, såsom beskrivits ovan.

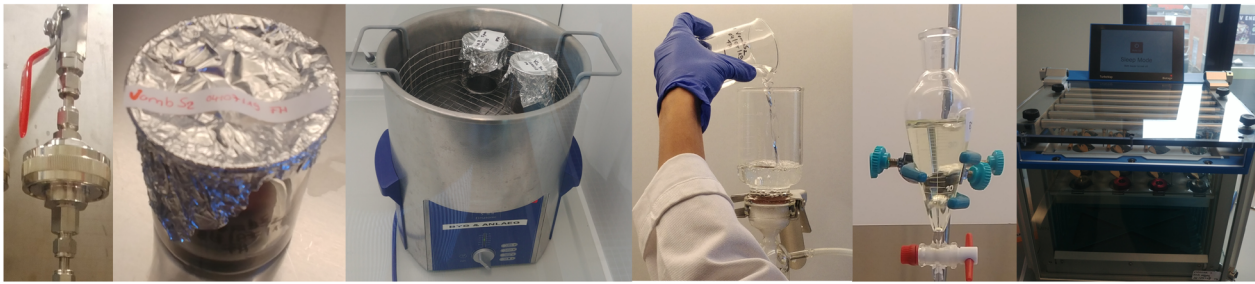
De kvarvarande partikel-etanol suspensionerna överfördes gradvis till 10 ml glasflaskor och indunstades med kvävgas vid 50°C . Den slutliga provvolymen var 5 ml. Därefter ultraljudbehandlades provsuspensionerna för att reducera partikeladsorption, samt homogeniserades innan överföring till ett transmissionsfönster av zinkselenid. En delmängd av provet överfördes till transmissionsfönstret med kapillärpipett av glas, täcktes med en glasbägare och torkades på en värmeplatta vid 55°C .

3.5 Analys med μFTIR bildteknik

Mängden och den kemiska sammansättningen av den extraherade mikroplasten från dricksvatten bestämdes med användning av en Focal Plane Array (FPA) baserad Fourier Transform Infraröd (FTIR) bildteknik. För detta användes ett Cary 620 FTIR-mikroskop tillsammans med ett Cary 670 IR-spektroskop för att avsöka partiklar avsatta på transmissionsfönstret. Mikroskopet var utrustat med ett 25x Cassegrain-objektiv och en 128×128 kvicksilverkadmiumtellurid (MCT) FPA-detektor med en pixelupplösning på $3,3 \mu\text{m}$. Alla skanningar utfördes i transmissionsläge med ett spektralt intervall på $3750 - 850 \text{ cm}^{-1}$ vid 8 cm^{-1} -upplösning, och med tillämpning av 30 samtidigt tillagda skanningar i transmissionsläge.

Arbetsflödet för MP-extraktion (avsnitt 3.4), -analys och -identifiering illustreras i Figur 3.4.

Extraktion av mikroplast

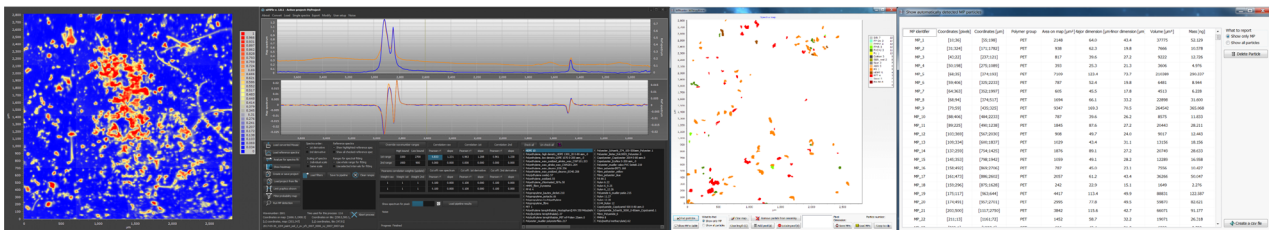


Provtagare för dricksvatten Natriumlaurylsulfat, 5 % Ultraljudsbehandling Filtrering Densitetsseparering Indunstning

Från provextrakt till en stor mängd data



Från en stor mängd data till identifiering av mikroplast



Figur 3.4
Arbetsflöde för MP-extraktion, -analys och -identifiering från dricksvattenprover.

3.6 Analys med pyrolys GC-MS

För att analysera partiklar under detektionsgränsen för µFTIR-analys (< 6 µm), filterades kranvatten i triplikat på 0,2 och 3 µm silverfilter för ytterligare metodutveckling. Dessutom togs ett blankprov per provuppsättning. Efter filtrering veks filtren två gånger och förvarades i aluminiumfolie i glasskålar, som lagrades frysta vid -20 °C tills vidare behandling på NORCE Norwegian Research Centre AS.

Silverfiltren fuktades för att undvika förlust av partiklar och krossades försiktigt med en rostfri stålspatel i en glasmortel. Det erhållna våta materialet överfördes kvantitativt till en 100 ml separatortratt och det tillsattes högdensitetslösning av ZnCl₂ som gav slutprovet en densitet på 1,70 g cm⁻³. Efter en sedimenteringstid på 3 dagar filterades supernatanten genom ett 0,7 µm glasfiberfilter som placerades i en pyrolysskål och behandlades med pyrolys GC-MS. Termokemolys gjordes genom tillsats av 10 ml av 25 %-ig tetrametylammoniumhydroxid. Pyrolys utfördes vid 590 °C. De erhållna pyrogrammen jämfördes med en anpassad databas och dubbelkontrollerades mot litteratordata. Massan beräknades genom jämförelse av kalibreringskurvor erhållna genom pyrolys av standardiserade och certifierade polymerer.

3.7 Storleksseparation av nanopartiklar med AF4

Alla bärarvätskor tillreddes med ultrarent vatten filtrerat genom en Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore Co. Ltd., Billerica, USA; resistans = $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Bärarvätskan filtrerades ytterligare i AF4 systemet, både genom det inbyggda filtret i HPLC-pumpen samt genom en extra filter-enhet som använde ett membran med 100 nm porstorlek.

Polystyrenlatexsfärer (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA) användes för att kalibrera systemet. Den nominella diametern av polystyrenlatexsfärerna var 20, 60, 100, 300, 500, och 700 nm.

Det AF4 system som användes var av modellen Eclipse 2 (Wyatt Technology, Tyskland), kopplat till en UV detektor (UV-975, Jasco Co., Japan) som mätte vid en våglängd av 254 nm, en MALS (DAWN HELEOS II, Wyatt Technology, Tyskland), och en dRI detektor (Optilab T-rEX, Wyatt Technology, Tyskland). Den AF4 kanal som användes var en Wyatt SC-kanal med ett regenererat cellulosa (RC) membran med porer motsvarande en nominell molekylvikt (MWCO) av 10 kDa. I storlek motsvarar 10 kDa MWCO cirka 3 nm, partiklar minde än så kan inte analyseras.

Separationskanalen sköljdes med bärarvätska under 10 minuter utan tvärflöde efter varje analys, för att rensa separationssystemet.

Kranvattenprover togs i apparathallen (försöksanläggningen) på Institutionen för Kemiteknik vid Lunds Universitet. Totalt filtrerades 40 liter vatten genom ett tvärflödes filtreringssystem (LabUnit M₁₀, Alfa Laval Co. AB, Lund, Sverige). Filtreringssystemet var utrustat med ett 10 kDa RC membran. Efter filtrering sonikerades RC membranet med 100 ml ultrarent (Milli-Q) vatten. Blankprov togs från det filtrerade kranvattenet (permeatet) från filtreringssystemet för att bestämma bakgrundssignaler. För att förhindra partiklar från att aggregera tillsattes 0,1 % av surfaktanten FL-70 och för att förhindra mikrobiell aktivitet tillsattes 0,02 % NaN₃ till både kranvatten och blankprovet. Alla prover förvarades vid 4 °C innan analys. För att avlägsna partiklar större än 800 nm innan analyserna så filtrerades proverna genom ett sprutfilter (0,8 µm, RC membran, Whatman, Storbritannien). Från separationerna av kranvatten samlades fraktioner i tre olika storleksintervall (F1: 20-100 nm, F2: 100-200 nm, F3: 200-300 nm). De samlade fraktionerna analyserades sedan både kvalitativt och kvantitativt för metaller med ICP-analys.

4 Resultat

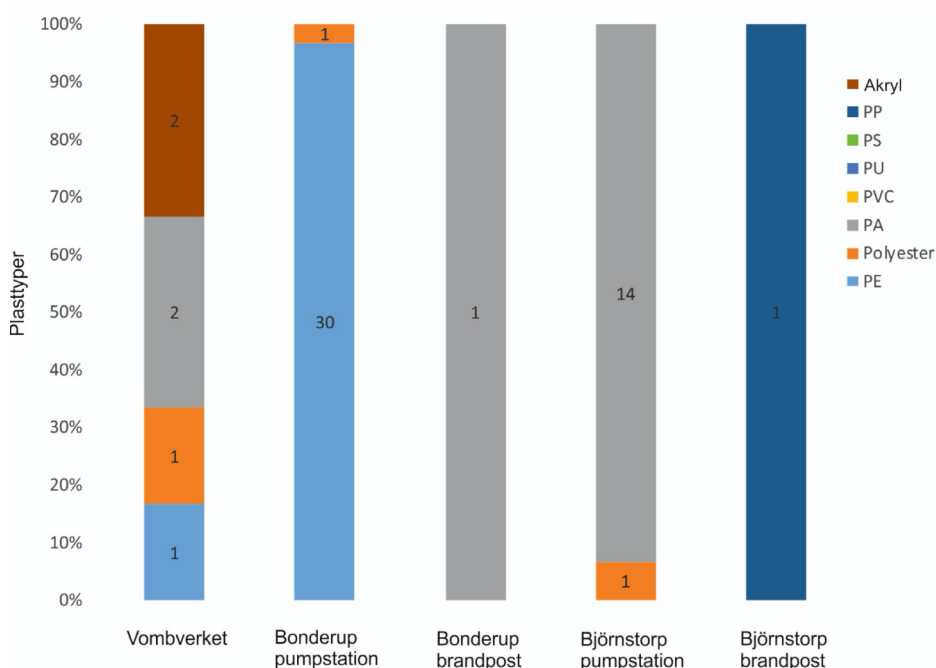
Här redovisas först resultat från studierna av vatten från Vombverket (avsnitt 4.1), och därefter resultat från metodutveckling beträffande analys av nanoplast (avsnitt 4.2).

4.1 Mikroplast i Vombverkets distributionssystem för dricksvatten

4.1.1 Blankprover

För att uppskatta graden av förorening av prover togs ett blankprov vid varje station. För korrektion subtraherades mängden MP i blankprover för varje polymergrupp och station från respektive prov. Eftersom endast hela partiklar kan subtraheras har värdena avrundats. Subtraktionen utfördes för varje syntetisk polymergrupp och de nya negativa partikelantalen efter blank-korrektion korrigerades till noll. Samma procedur gjordes för korrigerig av partikelmassa.

De dominerande syntetiska polymertyperna, som detekterades i tre av fem blankprover var PA och polyester (Figur 4.1). Det lägsta antalet MP beräknades i blankproverna från Björnstorps respektive Bonderups brandposter (en partikel vardera). Det högsta antalet bestämdes i blankprovet från Bonderups pumpstation (Figur 4.1).

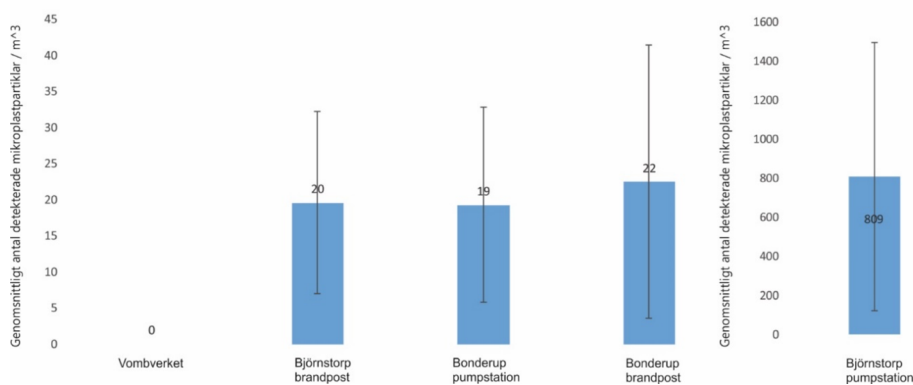


Figur 4.1

MP sammansättning och antal registrerade MP i blankprover.

4.1.2 MP-mängd, -storlek, -massa och -distribution

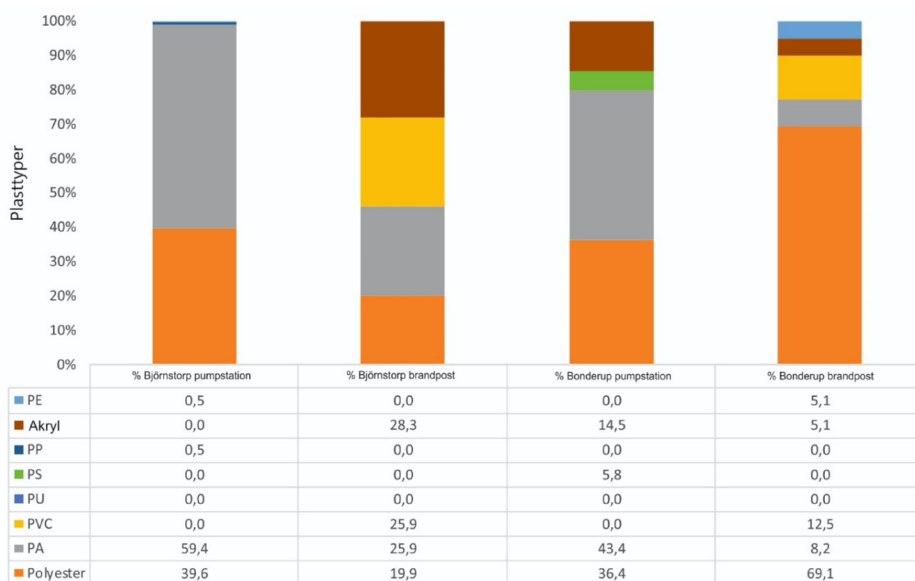
MP upptäcktes i låga koncentrationer, 19 - 809 partiklar m^{-3} , i Vombverkets distributionssystem (Figur 4.2). Efter blankkorrigerig sågs inga partiklar i dricksvatten från Vombverket (Figur 4.2). I allmänhet har den högsta koncentrationen av MP detekterats i dricksvattnet i Björnstorps pumpstation med ett medelvärde på 809 ± 688 partiklar m^{-3} (Figur 4.2). I dricksvattenprover från Björnstorps brandpost, Bonderups pumpstation och Bonderups brandpost upptäcktes liknande antal MP-partiklar (Figur 4.2).



Figur 4.2
Blankkorrigerat antal MP-partiklar för varje station i dricksvattensystemet (n = 3).

Polyester- respektive PA-partiklar var de enda polymertyper som detekterades i alla fyra prover i distributionssystemet, akryl detekterades vid tre stationer, PVC och PE vid två stationer vardera, samt PP och PS vid en station vardera (Figur 4.3). PU återfanns inte i något prov. PVC detekterades endast i dricksvatten från de båda brandposterna (Figur 4.3). I prover från Björnstorps pumpstation, med flest antal partiklar, identifierades en andel på 59 % som PA och 40 % som polyester, medan PE endast utgjorde 0,5 % av partiklarna (Figur 4.3). PE, materialet ledningarna är tillverkade av, upptäcktes, förutom i Björnstorps pumpstation, endast i prover från Bonderups brandpost, 5 % (Figur 4.3).

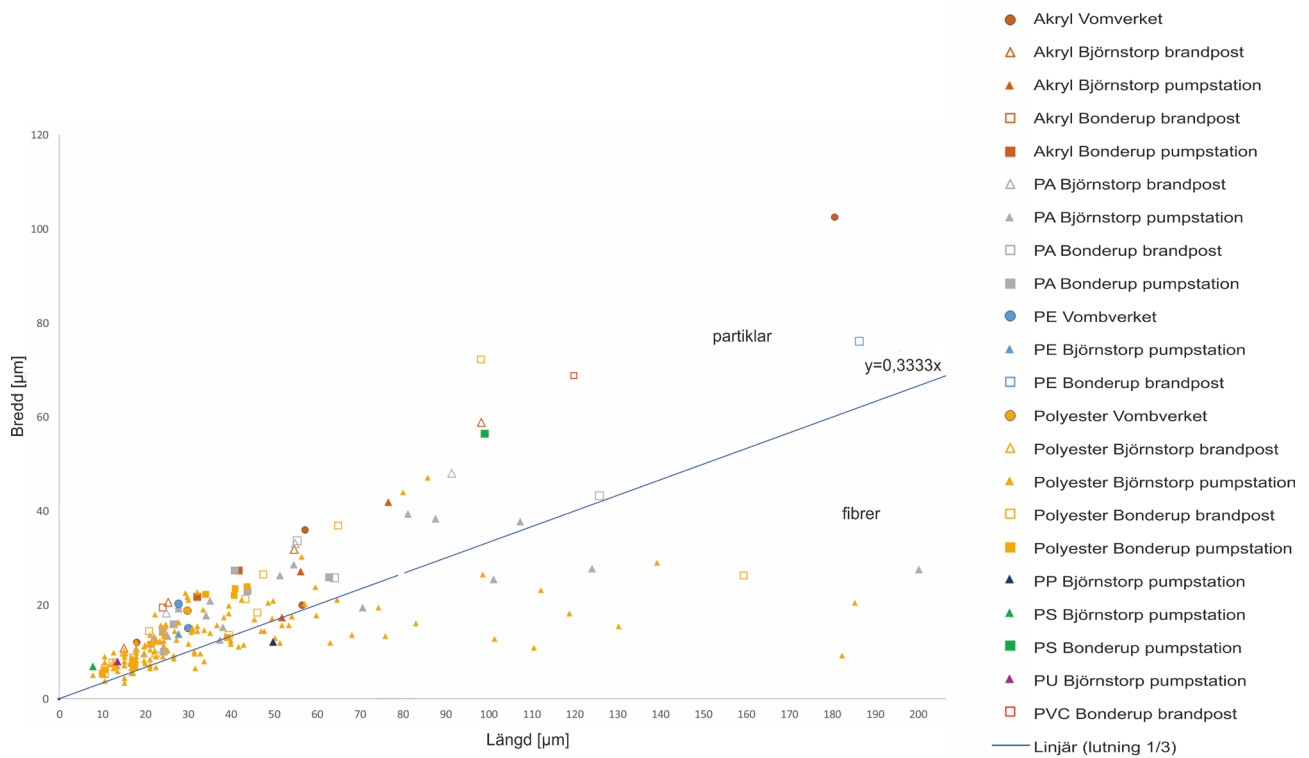
Vid tolkning av resultaten för fördelning mellan olika plasttyper i de olika proverna, ska man vara uppmärksam på att de flesta proverna innehöll ganska få mikroplastpartiklar (Figur 4.2), och att resultaten därför är behäftade med en väsentlig osäkerhet.



Figur 4.3
Blankkorrigerad andel av antalet MP-partiklar av olika plasttyper för pumpstationerna och brandposterna (n = 3).

För att definiera storleken på upptäckta MP-partiklar uppskattades partiklarnas längd och bredd, samt partiklarnas yta. Av alla detekterade MP i dricksvattensystemet hade 55 % en längd på 20 - 80 µm (Figur 4.4). Totalt detekterades 33 % med en längd på 5 - 20 µm och 12 % hade längd > 80 µm (Figur 4.4). Majoriteten av de detekterade partiklarna, 74 %, hade en bredd av 5 - 20 µm. Vidare hade 24 % en bredd på 20 - 80 µm, medan endast 1 % var < 5 µm och 0,4 % > 80 µm.

Av detekterade MP var 32 % < 20 µm i både längd och bredd (Figur 4.4). Inom storleksområdet 20 - 80 µm i längd och 20 - 40 µm i bredd, fanns 55 % av all detekterad MP.

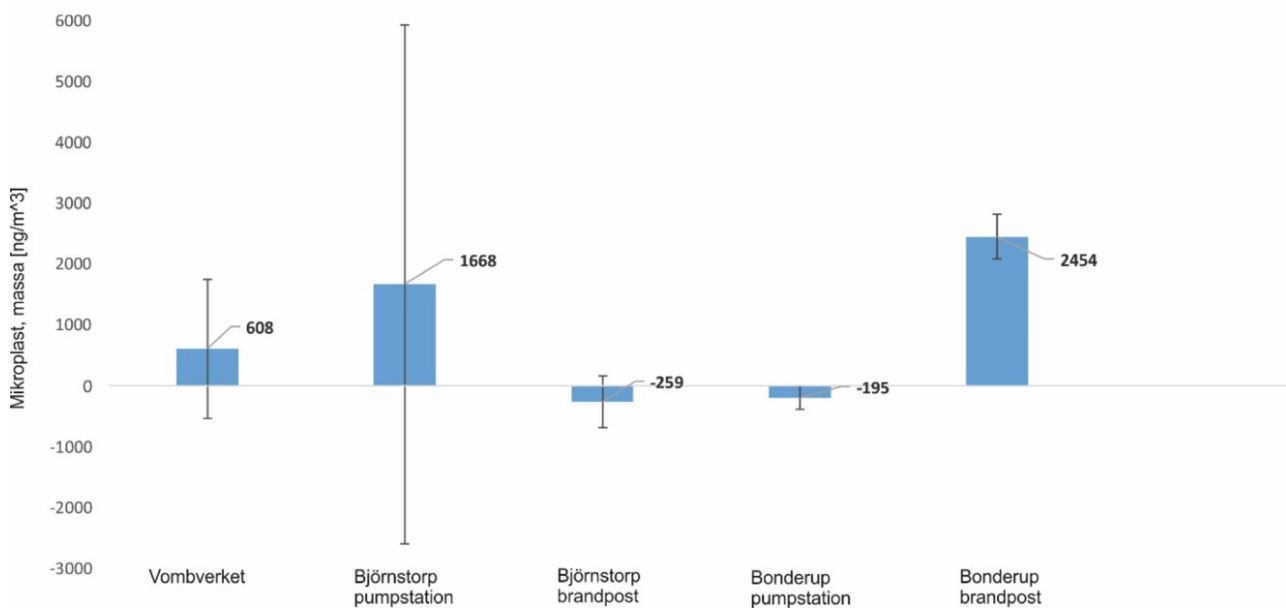


Baserat på storlek och polymertyp har massan av MP uppskattats. Även om det efter blankkorrigerigering av partikelantal inte kunde ses några MP i dricksvatten från Vombverket (Figur 4.2), visade en uppskattning av blankkorrigerade MP en koncentration på 608 ng m⁻³ i Vombverkets dricksvatten (Figur 4.5).

De högsta masskoncentrationerna uppskattades i prover från Björnstorps pumpstation respektive Bonderups brandpost, medan värdena för Björnstorps brandpost och Bonderups pumpstation och var mycket låga (Figur 4.5).

Figur 4.4

Längd mot bredd hos MP, samt fördelning mellan partiklar och fibrer. Olika plasttyper indikeras av olika färger, olika provplatser indikeras med olika former, och den linjära funktionen delar upptäckta MP i partiklar och fibrer. Fibrer definieras här som partiklar med ett längd:bredd-förhållande > 3, en definition som används av WHO för definition av asbestfibrer.



Figur 4.5

Blankkorrigerad MP-massa för varje station i dricksvattensystemet (n = 3).

4.2 Provtagning, separering och analys av nanopartiklar i dricksvatten

4.2.1 MP-mängd, -massa och -fördelning för 3 µm- och 0,2 µm-filter

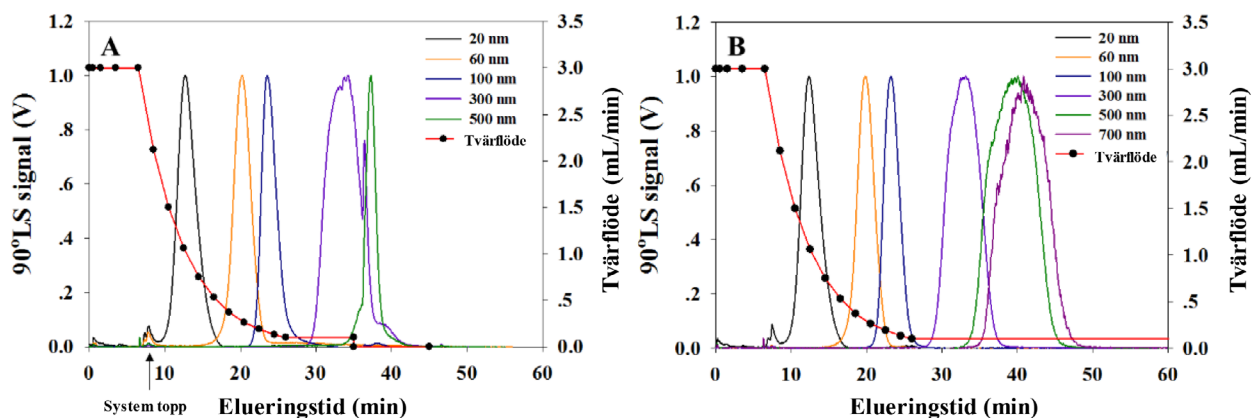
Pyrolys GC-MS analys av kranvattenprover på 3 µm silverfilter visade förekomst av polyester och PA, med masskoncentrationerna $33 \pm 4,8 \text{ ng m}^{-3}$ respektive $12 \pm 3,6 \text{ ng m}^{-3}$. På 0,2 µm silverfilter fanns ingen MP. Ingen MP hittades i blankproverna. Med andra ord detekterades ingen MP i storleksintervallet 0,2-3 µm.

4.2.2 Storleksseparation av nanopartiklar med AF4

För att säkerställa att AF4 separationen fungerade tillfredställande och gav tillräcklig storleksseparation utfördes tester med väldefinierade standarder med känd storlek. Grafen i Figur 4.6A visar fraktogram från analysen av polystyrenlatexsfärer (diameter 20, 60, 100, 300 respektive 500 nm). Figuren visar att metoden storleksseparerar partiklar i de förväntade intervallen 20 till 500 nm. Den andra grafen (Figur 4.6B) visar resultaten från en modifierad separationsmetod som även tillåter partiklar av 700 nm diameter att storlekssepareras.

Figur 4.6

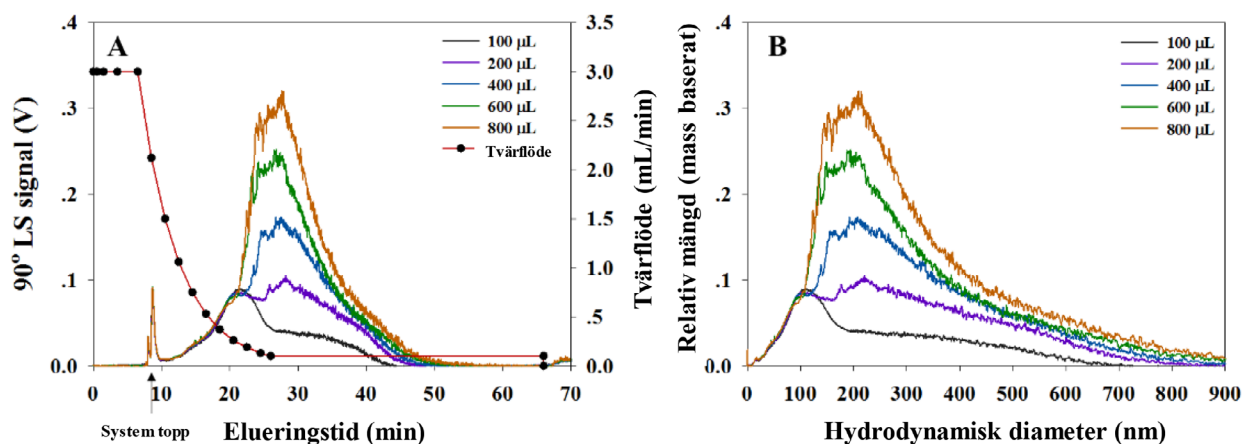
Separation av nanopartiklar med AF4-MALS. Storleksstandarder av polystyren i området 20 till 500 nm (A) respektive 20 till 700 nm (B). Graferna visar signalen från MALS-detektorn vid 90° spridningsvinkel.



Efter att ha visat att partiklar över ett brett storleksområde kan storlekssepareras inleds en undersökning med en modell av vattenprover. Kranvatten samlades i försöksanläggningen (pilotanläggningen) på Institutionen för Kemiteknik på Kemicentrum, Lunds Universitet. Kranvattenproverna koncentrerades för att sedan analyseras. Figur 4.7A visar fraktogrammen från AF4-analysen och Figur 4.7B visar storleksfördelningen av partiklarna i ett av kranvattenproverna. Flera olika provvolymerna användes. En observation som kan göras i Figur 4.7A är att partiklarna i kranvatten i huvudsak är fördelade i två storlekspopulationer. Den mindre storlekspopulationen med toppmaxima vid ca 20 min och den större storlekspopulationen med topp maxima vid ca 27 minuter. Från de data som presenteras i Figur 4.7A och instrumentinställningar kan man transformera eleringstiden av partiklarna till en storleksfördelning, och Figur 4.7B visar att de vanligast förekommande partiklarna är i storleksintervallet 100 till 400 nm.

Figur 4.7.

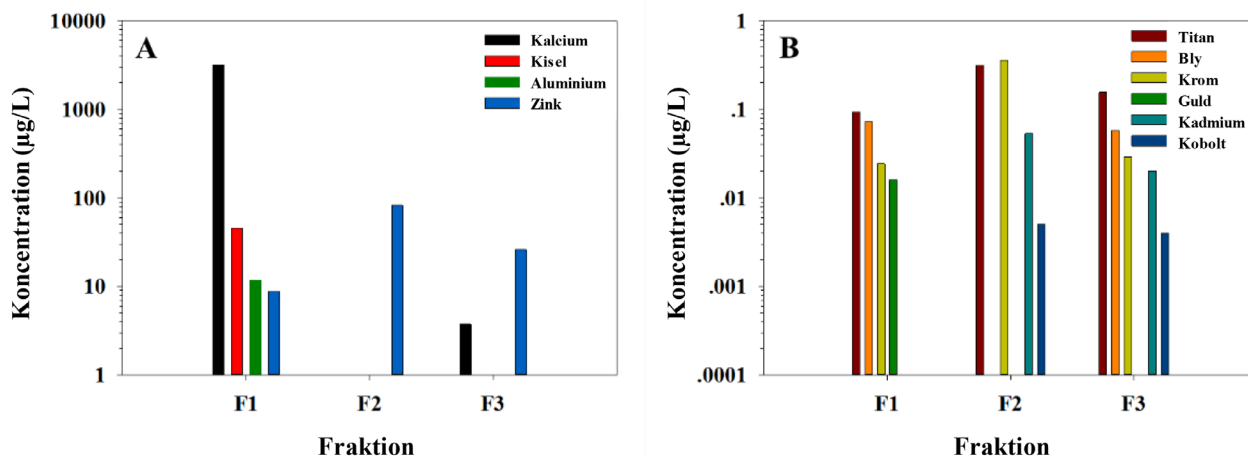
Separation av kranvatten- vattenprover med olika provvolymerna med AF4-MALS. AF4-MALS data från analys av olika provvolymerna i storleksområdet 100 till 800 μL (A), samt storleksfördelning i hydrodynamisk diameter baserat på eleringstiden från AF4-kanalen (B).



Baserat på resultaten i Figur 4.7 och den relativa förekomsten av de olika partiklarna samlades tre fraktioner i storleksintervallen 20 - 100 nm (Fraktion F1), 100 till 200 nm (Fraktion F2) och slutligen i intervallet 200 - 300 nm (Fraktion F3). Fraktionerna analyserades sedan med ICP-OES för grundämnena kalcium, kisel, aluminium, och zink (Figur 4.8A), och för elementen titan, bly, krom, guld, kadmium och kobolt med ICP-MS (Figur 4.8B). Data från ICP analyserna visade på relativt höga halter av zink (Figur 4.8A) och bly (Figur 4.8B) vilket möjligen kan relateras till de relativt gamla rören i pilotanläggningen där vattenproverna togs.

Figur 4.8

Elementaranalys av kranvattenprov i tre olika fraktioner F1 = 20 - 100 nm, F2 = 100 - 200 nm, F3 = 200 - 300 nm. Notera att y-axelns skala är logaritmisk.



Sammanfattningsvis visades att AF4 kan storleksseparera partiklar över ett brett storleksområde, från 20 till 700 nm, och därmed kan vara lämpligt som ett verktyg vid nanopartikelanalys. Metodiken testades på kranvatten vilket visade att metoden var praktiskt tillämpbar. Slutligen analyserades fraktioner från AF4 för olika grundämnen för att undersöka den kemiska sammansättningen av de eluerade komponenterna (Figur 4.8).

5 Diskussion

5.1 Mikroplast i Vombverkets dricksvattendistributionssystem

Trots de beskrivna försiktighetsåtgärderna för att undvika förorening av dricksvattenprov detekterades mikroplast i alla blankprover. Eftersom partikelfria lösningar och upphettade (500°C) glasartiklar har använts, är luftburna föroreningar under provtagning och provberedning den mest troliga förklaringen. Av detekterad mikroplast kunde 32 % (antal partiklar) respektive 30 % (partikelmassa) relateras till förorening. Detta motsvarar föroreningsnivån 18,75 partiklar per bearbetat prov, med en uppskattad massa på 667 ng per bearbetat prov. Denna föroreningsnivå är låg jämfört med 100 partiklar per bearbetat prov i en studie av Mintenig et al. (2019), och i samma storleksordning som observerats av Liu et al. (2019), som rapporterade förorening på 23 partiklar per bearbetat prov, med den uppskattade massan 942 ng per bearbetat prov.

Totalt undersöktes drygt 11 m³ dricksvatten med avseende på förekomst av mikroplast längs två olika distributionsledningarna. De genomsnittliga mikroplastkoncentrationerna i det undersökta dricksvattenproverna varierade mellan 0 (Vombverket) och 809 partiklar m⁻³ (Björnstorps pumpstation). Det ska emellertid noteras att inledande försök, i november 2018, gav > 240 partiklar m⁻³ med en uppskattad massa av 2,5 µg m⁻³ i dricksvattenprov vid Vombverket (Figur 3.1). Dessa fynd antyder en temporär variation av mikroplastbelastning i dricksvatten producerat på Vombverket. En möjliga förklaring är att sjövattnet utgör råvattnet för produktion av dricksvatten, varför kraftiga vindar eller kraftig nederbörd kan påverka koncentrationen av mikroplastpartiklar i råvattnet, vilka inte helt avlägsnas under reningsprocessen. Framtida studier bör därför fokusera på den tidsmässiga och säsongsmässiga variationen i råvattnets innehåll av mikroplast, samt följa i vilken grad en högre belastning kan avlägsnas under dricksvattenberedningen.

Det kan även noteras, att det vid de inledande försöken gjordes fynd av polytetrafluoreten (PTFE), mer känt under varumärket teflon, samt cellulosaacetat, som cigarettfilter tillverkas av (Figur 3.1). Dessa polymerer återfanns inte i proverna som togs under huvudstudien.

De undersökta distributionsledningarna mellan Vombverket och Björnstorp respektive Bonderup består av betong, rostfritt stål, gjutjärn och PE. Därför kan PE ha trängt in i dricksvattnet genom nötning av fördelningsrören, vilket föreslogs som möjlig källa vid en undersökning av tyska dricksvattendistributionssystem (Mintenig et al., 2019). Det finns dock inget som tyder på att detta var fallet i denna studie, och det finns inga tecken på att PE frigjordes från ledningarna. PVC används bl.a. i byggmaterial och beläggningar, medan beslag ofta är tillverkade av PA (Mintenig et al., 2019), varför dessa plasttyper antagligen är resultat av intern förorening från material som används i rening och distributionssystem. PVC är även ett vanligt ledningsmaterial, men i de aktuella fallen är detta inte en källa eftersom överföringsledningarna är gjorda av PE.

PVC-partiklar detekterades vid de två undersökta brandposterna, men inte i respektive pumpstation. Eftersom ingen PVC detekterades i blankproverna tillkom antagligen PVC-partiklar på vägen från pumpstationen till respektive brandpost. Omvänt detekterades högre koncentrationer av PA i de två undersökta pumpstationerna än i deras respektive brandposter. Orsaken till detta är det mycket svårt att göra grundade antaganden om.

Den största mängden mikroplast detekterades vid Björnstorps pumpstation (809 ± 688 partiklar m⁻³). I motsats till övriga stationer, där ca 1 m³ kunde filtreras, kunde här endast ca 200 l filtreras innan 5 µm-filtren av rostfritt stål täpptes till. Detta antyder en hög belastning av partikelmaterial i provmatrisen. Byggarbete pågick i det

omgivande provtagningsområdet, vilket kan vara en möjlig förklaring till förhållandevis höga koncentrationer på denna station, även om byggarbetet inte innebar ingrepp på vattenledningarna.

Vid jämförelse av våra resultat med tidigare genomförda studier, så rapporterade Mintenig et al. (2019) ännu lägre MP-koncentrationer i tyskt dricksvatten med grundvatten som råvattenkälla. I 10 av 24 prover varierade MP-koncentrationen mellan 0 och 7 partiklar per m³, och i 14 prover detekterades inga MP-partiklar. Detektionsgränsen i denna studie var 11 µm.

Pivokonsky et al. (2018) rapporterade MP-koncentrationer från 338 000 ± 76 000 partiklar per m³ i råvatten, till 628 000 ± 28 000 partiklar per m³ i behandlat vatten vid en undersökning av tre olika dricksvattenverk i Tjeckien. I denna studie användes elektronmikroskopi, varför detektionsgränsen är 1 µm. Med denna metod kunde de emellertid inte skilja mellan mikroplast och naturligt organiskt material, varför kvantifieringen är mycket osäker.

Livsmedelsverket (2020) rapporterade, för kranvatten i fem (av sex undersökta) svenska städer, MP-koncentrationer mellan ca 400 och 1 500 partiklar > 10 µm per m³, medan man i den sjätte (Malmö) fann ca 12 000 partiklar > 10 µm per m³. Man rapporterade även MP-koncentrationer för partiklar 1 - 10 µm, och här var variationen mycket stor: för Göteborg och Uppsala i storleksordningen 1*10⁷ partiklar per m³, för Lund och Malmö i storleksordningen 1*10⁵ partiklar per m³, medan inga partiklar detekterades i Luleå och en i Stockholm. Osäkerheten i dessa senare uppskattningar är mycket stor, eftersom antalet identifierade partiklar i de aktuella filterproverna är få. Provvolymer i storleksintervallet 1 - 10 µm var mycket mindre än för > 10 µm, mellan 0.55 och 3.3 l. Dessa små provvolymer är en konsekvens av att filter med mycket fina porer lätt sätter igen, och filtreringen då måste avbrytas.

Uppskattade partikelmassor indikerar tydligt att tolkningen av resultat, endast baserade på partikelantal, kan vara missvisande. Ett stort antal partiklar kan resultera i, på grund av låg densitet och liten storlek, låga masskoncentrationer och vice versa. Följaktligen måste både partikelantal och -massor övervägas för att utvärdera MP-koncentrationer (Simon et al., 2018). Till exempel detekterades inga partiklar i Vombverkets dricksvatten efter blankkorrigerings, medan den genomsnittliga masskoncentrationen beräknades till 608 ng m⁻³ (Figur 4.5). Följaktligen var partiklarnas genomsnittliga massa i blankprovet lägre än i proverna från Vombverket. Eftersom blankkorrektionen utfördes på basis av polymertyper så fanns större partiklar av respektive plasttyp i dricksvattenproven från Vombverket än i dess blankprov. Ett annat exempel är, att även om den genomsnittliga partikelkoncentrationen i proverna från Björnstorps pumpstation, 809 partiklar m⁻³, var den högsta av alla undersökta dricksvattenprover (Figur 4.2), var dess genomsnittliga masskoncentration i samma storleksordning som prover från Bonderups brandpost. Detta kan förklaras av partikelstorlekarna för de upptäckta MP-partiklarna. Medan 30 % av alla partiklar i dricksvattnet från Bonderups brandpost befann sig i det största storleksintervallet, längd > 80 µm och bredd > 40 µm, var bara 7,6 % av de upptäckta partiklarna i detta storleksintervall i dricksvattnet i Björnstorps pumpstation.

Totalt uppskattades 32 % av detekterade MP-partiklar i de undersökta dricksvattenproverna vara i storleksområdet < 20 µm med avseende på både längd och bredd. Undersökningen av MP-storlek är av stor betydelse, förutom potential att orsaka mekaniska skador (Wright et al., 2013) och vara kemiskt toxiska (Ziccardi et al., 2016), har en process för translokation av MP från externa media till vävnader påvisats (Browne et al., 2008), särskilt för partiklar i nanostorlek (Bergmann et al., 2015). Under 2017 undersökte FN:s livsmedels- och jordbruksorganisation (FAO), och 2016 Europeiska myndigheten för livsmedelssäkerhet (EFSA), upptagskinetiken för mikroplast för att utvärdera hälsoriskerna för människokroppen. Medan stora partiklar troligen utsöndras via avföring, anses absorptionen i kroppen för partiklar > 150 µm vara osannolik (EFSA,

2016; Lusher et al., 2017b). FAO (2017) uppgav att upp till 0,3 % av MP < 150 µm kan absorberas på ett begränsat sätt. För partiklar < 20 µm är ett upptag i organ och en begränsad total absorption möjlig (FAO, 2017). Liknande slutsatser nåddes av EFSA:s panel rörande föroreningar i livsmedelskedjan (EFSA, 2016). Men båda undersökningarna baserades på begränsade biologiska antaganden och begränsade data.

På grund av risken för translokation till inre organ för partiklar < 20 µm bör framtida studier fokusera på identifiering av små mikroplastpartiklar, och på nanoplast.

5.2 Jämförelser med andningsluft och dricksvatten på flaska

Generellt, förutom resultaten från Björnstorps pumpstation, var antalet detekterade MP-partiklar, ca 20 partiklar per m³ dricksvatten, jämförbart med koncentrationer som uppmätts i inomhusluft, 2-16 partiklar per m³ (Vianello et al., 2019). Men då en människa andas mer än 10 m³ per dag, men bara dricker cirka 2-3 liter vatten per dag, är det troligt att luften är en viktigare källa till intag av mikroplast.

Schymanski et al. (2018) har jämfört antalet MP i olika typer av förpackat dricksvatten. Enligt studien hade återvinningsbara plastflaskor ett genomsnittligt innehåll av 118 000 partiklar per m³, engångsplastflaskor 14 000 partiklar per m³, dryckeskartonger 11 000 partiklar per m³, samt glasflaskor 50 000 partiklar per m³. MP-innehållet i det undersökta svenska dricksvattnet förefaller därmed vara 500 till 5000 gånger lägre än de olika förpackade dricksvatten som Schymanski et al. (2018) undersökte.

6 Slutsatser

- Typen av polymerer varierade mellan prover och stationer, men någon egentlig skillnad mellan de två distributionsledningarna, som var av olika ålder, kunde inte observeras. Speciellt tyder resultaten inte på någon nämnvärd belastning av polyeten (PE) från de långa distributionsledningarna mellan pumpstationer och brandposter.
- Vid Vombverket togs prover vid två tillfällen, november 2018 respektive maj 2019, och resultaten visar att de tidsmässiga skillnaderna kan vara stora. Framtida studier bör därför fokusera på den säsongsmässiga variationen i råvattnets innehåll av mikroplast, samt följa i vilken grad en högre belastning kan avlägsnas under dricksvattenberedningen. Det bör vidare undersökas hur stor andel av den totalt observerade variabiliteten som kan hänföras till provtagning och analys, respektive hur stor andel som kan hänföras till variabilitet i koncentrationen av mikroplast i vattnet.
- På grund av risken för överföring till inre organ för partiklar < 20 µm bör framtida studier fokusera på identifiering av små mikroplastpartiklar, och på nanoplast.
- Innehållet av mikroplast, uttryckt som antal partiklar per volymenhet, i det undersökta svenska dricksvattnet, förefaller vara 500 till 5000 gånger lägre än i förpackat dricksvatten.

Referenser

Bergmann M, Gutow L, Klages M (eds) (2015). *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing.

Browne MA, Dissanayake A, Galloway TS, Lowe DM, Thompson RC (2008). Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environmental Science & Technology*, 42(13): 5026-5031.

Dümichen E, Barthel A-K, Braun U, Bannick CG, Brand K, Jekel M, Senz R (2015). Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples using a thermal decomposition method. *Water Research*, 85: 451-457.

Dümichen E, Eisentraut P, Celina M, Braun U (2019). Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products. *Journal of Chromatography*, 1592: 133-142.

EFSA (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain) (2016). Statement on the presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal*, 14(6):4501, 30 pp.

Fischer M, Scholz-Boettcher BM (2019). Microplastics analysis in environmental samples - recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data. *Analytical Methods*, 11(18): 2489-2497.

Frère L, Paul-Pont I, Moreau J, Soudant P, Lambert C, Huvet A, Rinnert E (2016). A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter. *Marine Pollution Bulletin*, 113: 461-468.

Gomiero A, Øysæd KB, Agustsson T, van Hoytema N, van Thiel T, Grati F (2019). First record of characterization, concentration and distribution of microplastics in coastal sediments of an urban fjord in south west Norway using a thermal degradation method. *Chemosphere*, 227(7): 705-714

Halle AT, Jeanneau L, Martignac M, Jardé E, Pedrono B, Brach L, Gigault J (2017). Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology*, 51(23): 13689-13697.

Hendrickson E, Minor EC, Schreiner K (2018). Microplastic abundance and composition in Western Lake Superior as determined via microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR. *Environmental Science & Technology*, 52(4): 1787-1796.

Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson RC, Thiel M (2012). Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science & Technology*, 46: 3060-3075.

Koelmans AA, Besseling E, Shim WJ (2015). Nanoplastics in the aquatic environment, critical review. In: Bergmann M, Gutow L, Klages M (eds) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, pp. 325-340.

Koelmans AA, Hazimah Mohamed Nor N, Hermsen E, Kooi M, Mintenig SM, De France J (2019). Microplastics in freshwater and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*, 155: 410-422.

Kosuth M, Mason SA, Wattenberg EV (2018). Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS ONE*, 13(4): e0194970.

Lenz R, Enders J, Stedmon CA, Mackenzie DMA, Nielsen TG (2015). A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Marine Pollution Bulletin*, 100: 82-91.

Liu F, Olesen KB, Borregaard AR, Vollertsen J (2019). Microplastics in urban and highway stormwater retention ponds. *Science of the Total Environment*, 671: 992-1000.

Livsmedelsverket (2020). *Mikro- och nanopartiklar av plast i dricksvatten*. Livsmedelsverkets regeringsuppdrag (Dnr 2018/02385), Uppsala.

Lorenz C, Roscher L, Meyer MS, Hildebrandt L, Prume J, Loder MGJ, Primpke S, Gerdt G (2019). Spatial distribution of microplastics in sediments and surface waters of the southern North Sea. *Environmental Pollution*, 252(part B): 1719-1729.

Lusher AL, Welden NA, Sobral P, Cole M (2017a). Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. *Analytical Methods*, 9: 1346-1360.

Lusher AL, Hollman P, Mendoza-Hill J (2017b). *Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety*. FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper 615.

Löder MGJ, Imhof HK, Ladehoff M, Loeschel LA, Lorenz C, Mintenig S, Piehl S, Primpke S, Schrank I, Laforsch C, Gerdt G (2017). Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. *Environmental Science & Technology*, 51(24): 14283-14292.

Maes T, Jessop R, Wellner N, Haupt K, Mayes AG (2017). A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports*, 7: 44501.

Mintenig SM, Int-Veena I, Löder MGJ, Primpke S, Gerdt 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.

Mintenig SM, Löder MGJ, Primpke S, Gerdt G (2019). Low numbers of microplastics detected in drinking water from groundwater sources. *Science of the Total Environment*, 648: 631-635.

Pivokonsky M, Cermakova L, Novotna K, Peer P, Cajthaml T, Janda V. (2018). Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of the Total Environment*, 643: 1644-1651.

Primpke S, Lorenz C, Rascher-Friesenhausen R, Gerdt G (2017). An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Analytical Methods*, 9: 1499-1511.

Primpke S, Dias PA, Gerdt G (2019). Automated identification and quantification of microfibrils and microplastics. *Analytical Methods*, 11: 2138-2147.

Primpke S, Cross RK, Mintenig SM, Simon M, Vianello A, Gerdt G, Vollertsen J (2020). Towards the systematic identification of microplastics in the environment: Evaluation of a new independent software tool (siMPle) for spectroscopic analysis. *Applied Spectroscopy*, <https://doi.org/10.1177/0003702820917760>

Rist S, Carney Almroth B, Hartmann HB, Karlsson TM (2018). A critical perspective on early communications concerning human health aspects of microplastics. *Science of the Total Environment*, 626: 720-726.

Sánchez-Nieva J, Perales JA, González-Leal JM, Rojo-Nieto E (2017). A new analytical technique for the extraction and quantification of microplastics in marine sediments focused on easy implementation and repeatability. *Analytical Methods*, 9(45): 6371–6378.

Schymanski D, Goldbeck C, Humpf HU, Furst P (2018). Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Research*, 129: 154–162.

Shim WJ, Song YK, Hong SH, Jang M (2016). Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1-2): 469-476.

Silva AB, Bastosa AS, Justino CIL, da Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos TAP (2018). Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Analytica Chimica Acta*, 1017: 1-19.

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.

Vianello A, Lund Jensen R, Li Liu, Vollertsen J (2019). Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin. *Scientific Reports*, 9: 8670.

Wright SL, Thompson RC, Galloway TS (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*, 178: 483-92.

Ziccardi LM, Edgington A, Hentz K, Kulacki KJ, Kane Driscoll S (2016). Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment: A state-of-the-science review. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 35(7): 1667-1676.

Svenskt Vatten

UTVECKLING

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB

POSTADRESS BOX 14057, 167 14 Bromma

BESÖKSADRESS Gustavslundsvägen 12, 167 51 Bromma

TELEFON 08-506 002 00

E-MAIL svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se