

Havstrategi – Analyse af mikroplast-partikler i sedimenter



Dette arbejde er udført for Miljøstyrelsen, Miljø- og Fødevareministeriet I løbet af september 2020 til december 2021

Fan Liu, Claudia Lorenz, Jes Vollertsen Aalborg Universitet, BUILD, Forskningsgruppen for mikroplast

Aalborg den 7. december 2021

Indhold

1	1 Baggrund og formål						
	1.1	1	Mik	roplast belastning i danske sedimenter	. 5		
	1.2	2	Loka	al variation i mikroplast belastning	. 7		
2		Måle	emet	ode	. 8		
	2.1	1	Bag	grund	. 8		
	2.2	2	Prø	veforberedelse og oprensning	10		
	2.3	3	Tilta	ng for at undgå kontaminering	14		
	2.4	4	Kem	nisk analyse af mikroplast 500 – 5000 μm	15		
	2.5	5	Kem	nisk analyse af mikroplast 10 – 500 μm	16		
	2.6	6	Kval	litetskontrol, falske positive	18		
	2.7	7	Kval	litetskontrol, falske negative	19		
3		Resu	ltate	er	20		
	3.2	1	Kort	tlægning af mikroplast belastning i danske marine sedimenter	20		
		3.1.2	L	Størrelser på mikroplast og hvordan de fordeles	27		
		3.1.2	2	Mikroplastens facon (form)	32		
	3.2	2	Loka	al variation af mikroplastik koncentration	33		
		3.2.2	L	Størrelser på mikroplast og hvordan de fordeles	39		
		3.2.2	2	Mikroplastens facon (form)	44		
	3.3	3	Kval	litetskontrol	45		
	Ge	enfin	ding		45		
4		Pers	pekti	ivering	47		
	4.1	1	Enh	ed for afrapportering	49		
	4.2	2	Vari	ation over korte strækninger	47		
5		Refe	renc	er	51		
6		Bilag	g		52		

Kontaktpersoner på AAU

Fan Liu, Adjunkt	Claudia Lorenz, Postdoc	Jes Vollertsen, Professor
Mail: fl@build.aau.dk	Mail: clo@build.aau.dk	Mail: JesVollertsen@build.aau.dk

Aalborg Universitet, Institut for Byggeri, By og Miljø, Thomas Manns Vej 23, 9220 Aalborg Ø

Executive summary

According to the Marine Strategy Framework Directive, and in relation to marine micro-litter, good environmental status is evaluated based on the primary criterium *D10C2: The composition, amount and spatial distribution of micro-litter.*

It is mandatory to monitor and assess micro-litter in the surface layer of the water column and in seabed sediments, and this project aims to analyze microplastic particles in marine sediments in the size range from 10 μ m to 5 mm. This range is chosen as 10 μ m is a realistic lower limit where microplastic can be quantified, while 5 mm is the general upper limit for the definition of "microplastic".

Two elements are included in the study:

- A mapping of microplastics in sediments in Danish waters, consisting of 13 sediment samples from the Belt Sea and its fjords, Kattegat and Limfjord. The samples were taken in 2018-2021 and analyzed in 2020-2021.
- A study of variation of microplastics over short distances, consisting of 13 sediment samples taken in a grid in Odense Fjord in 2021.

The survey showed that microplastic could be found in all sediment samples in concentrations ranging from 22 to 7402 μ g kg⁻¹ (microgram microplastic per kg sediment dry matter). As number of microplastic particles, this corresponded to between 508 and 23340 N kg⁻¹ (number of microplastics per kg of sediment dry matter). There was a tendency for the highest concentrations to occur near cities and densely populated areas, but the trend was not unambiguous. No systematics could be identified in the composition of microplastics between the different stations, neither from the polymer types found, nor the size distributions.

The study of the grid in Odense Fjord showed that the microplastic content at this locality varied greatly. The average mass concentration was 4683 μ g kg⁻¹ with a range from 250 to 24848 μ g kg⁻¹. Measured as a number, the concentration averaged 18671 N kg⁻¹ with a range from 7266 to 34141 N kg⁻¹. The concentration in Odense Fjord was thus at the high end of the survey results, which is in line with the tendency for concentrations to be highest close to potential sources. The large spread found in the Odense grid is probably because the samples for practical reasons were taken in and around the channel, which led to a quite inhomogeneous sediment composition in the area covered by the grid.

Resumé

Ifølge Havstrategidirektivet vurderes god miljøtilstand i forhold til marint mikroplastik på baggrund af primærkriteriet *D10C2: Sammensætningen, mængden og den rumlige fordeling af mikroaffald.*

Det er obligatorisk at overvåge og vurdere mikroaffald i vandsøjlens overfladelag og i havbundssediment, og dette projekt har til formål at analysere mikroplast-partikler i marint sediment i størrelsesintervallet fra 10 µm til 5 mm. Dette interval er valgt, da 10 µm er en realistisk nedre grænse hvor mikroplast kan blive kvantificeret, mens 5 mm er den generelle øvre grænse for definitionen af "mikroplast".

Der indgår to elementer i undersøgelsen:

 En kortlægning af mikroplast i sedimenter i danske farvande, der består af 13 sedimentprøver fra Bælthavet og dennes fjorde, Kattegat, og Limfjorden. Prøverne er udtaget i 2018-2021 og analyseret i 2020-2021. - En undersøgelse af variation af mikroplast over kort afstand, der består af 13 sedimentprøver udtaget i et grid i Odense Fjord i 2021.

Kortlægningen viste, at mikroplast kunne findes i alle sedimentprøver i koncentrationer varierende fra 22 til 7402 µg kg⁻¹ (µg mikroplast per kg sediment tørstof). Som antal mikroplastpartikler svarede dette til mellem 508 og 23340 N kg⁻¹ (antal mikroplast per kg sediment tørstof). Der var en tendens til, at de højeste koncentrationer forekom nær byer og tæt befolkede områder, men tendensen var ikke entydig. Der kunne ikke identificeres nogen systematik i sammensætningen af mikroplast mellem de forskellige stationer, hverken ud fra polymertyperne der blev fundet, eller størrelsesfordelingerne.

Undersøgelsen af gridet i Odense Fjord viste, at mikroplastindholdet på denne lokalitet varierede meget. Den gennemsnitlige koncentration som masse var 4683 µg kg⁻¹ med en spredning fra 250 til 24848 µg kg⁻¹. Målt som antal var koncentrationen i snit 18671 N kg⁻¹ med en spredning fra 7266 til 34141N kg⁻¹. Koncentrationen i Odense Fjord var dermed i den høje ende af kortlægningens resultater, hvilket stemmer overens med tendensen til, at koncentrationer er højest tæt på potentielle kilder. Den store spredning, der blev fundet i Odense gridet, skyldes sandsynligvis at prøverne af praktiske grunde blev taget i og omkring sejlrenden, hvilket førte til en ganske inhomogen sedimentsammensætning i området dækket af gridet.

1 Baggrund og formål

God miljøtilstand i forhold til marint mikroplastik skal ifølge Havstrategidirektivet vurderes på baggrund af et primærkriterie:

D10C2: Sammensætningen, mængden og den rumlige fordeling af mikroaffald.

Ifølge EU-Kommissionens afgørelse fra maj 2017 om kriterier og metodiske standarder for god miljøtilstand (GES-afgørelsen) er det obligatorisk at overvåge og vurdere mikroaffald i vandsøjlens overfladelag og i havbundssediment. Dette projekt har til formål at analysere mikroplast-partikler i marint sediment i størrelsesordenen 10 μm til 5 mm. Denne størrelsesorden er valgt, da 10 μm er en realistisk nedre grænse hvor mikroplast kan blive kvantificeret, mens 5 mm er den generelle øvre grænse for definitionen af "mikroplast".

Der er desuden i basisanalysen Danmarks Havstrategi II beskrevet et supplerende miljømål og en indikator som relaterer sig til overvågning af marint mikroplast:

- Miljømål 10.5 (supplerende): Miljø- og Fødevareministeriet arbejder for udvikling af indikatorer og målemetoder for mikroplast i havbundssediment og vandsøjle.
- Indikator 10.5: Kommende indikator for mikroaffald/mikroplast.

I henhold til ovenstående er nærværende forskningsprojekt en del af Miljøstyrelsens arbejde med udvikling af indikator og målemetoder for mikroplast i sediment.

Data fra projektet indgår i en overordnet strategi, der retter sig mod at skabe bedre forståelse for den geografiske fordeling af mikroplast i havbundssedimenter i danske farvande. Projektet er dermed også en del af en tidsserie, der skal skabe overblik over udvikling og tilstand for mikroplast i danske sedimenter. Projektet skal desuden skabe bedre forståelse for varians i den lokale rumlige fordeling af mikroplast, med det formål at skabe yderligere klarhed omkring prøvetagningsmetode.

1.1 Mikroplast belastning i danske sedimenter

Der analyseres sedimentprøver indsamlet af Miljøstyrelsen i indre danske farvande i 2018, 2020 og 2021. Der blev i 2018 indsamlet 18 sedimentprøver på stationer fordelt ud over de danske farvande. Hver prøve er en blandingsprøve bestående af sediment fra 5 individuelle nedstik. Prøverne blev opbevaret nedfrosset på Miljøstyrelsens eget laboratorie. Prøverne blev taget ud fra TA M24 Miljøfarlige stoffer i sediment, suppleret med forholdsregler for at undgå plast-kontaminering af prøverne (Bilag 1). I alt 4 ud af de 18 prøver blev i 2019 analyseret for mikroplast (Tabel 1, Figur 1).

Område	Stationsnavn
Aalborg	VIB3716-1
København	MCR230004
Frederikshavn/Kattegat	NORS 7
Sønderborg Fjord	SJYFFSB5002

Tabel 1: Stationer analyseret for mikroplast i 2019. Stationernes placering er vist i Figur 1.

Ud af prøverne indsamlet i 2018 blev yderligere 4 prøver analyseret i nærværende projekt (Tabel 2, Figur 1). Hertil kommer yderligere 4 prøver taget i 2020 og 1 prøve taget i 2021 (Tabel 2). Disse prøver bidrager til at opfylde projektets mål ved at belyse mikroplast belastning i danske sedimenter: Til belysning af mikroplast belastning foretages analyse af mikroplast-partikler i udvalgte danske havbundssedimenter i

størrelsesordenen 10 μ m til 5 mm. Samtidig med at analyserne leverer belastningsdata, blev der arbejdet med tilretning af prøvetagnings- og analysemetoder.

MST Navn	Område	Årstal for prøvetagning
NORS-Kattegat V	Kattegat, Aalborg Bugt ud for Lille Vildmose	2020
KBH1723	Køge Bugt	2020
VIB3702	Nissum Bredning	2018
VIB3727-1	Skive Fjord	2018
NORS 6	Frederikshavn	2018
SSJ230022	Nordlige Øresund, Syd for Helsingør – Øst for Humlebæk	2018
ARH 170006	Aarhus Bugt	2020
SJYLBME5001	Det Sydlige Lillebælt	2020
Langelandssund N	Langelandssund N	2021

Tabel 2. Stationer udvalgt til analyse i 2020-21. Stationernes placering er vist i Figur 1.



Figur 1. Prøvetagningslokaliteter

1.2 Lokal variation i mikroplast belastning

Ud over de 9 prøver vist i Tabel 2, er den lokale variation af mikroplast i marine sedimenter blevet undersøgt. For at kunne fortolke data og forstå, om en enkelt prøve i et givent område er repræsentativ, er det nødvendigt at forstå variationen i mikroplast-partikler i sedimenter over korte (meter) og længere (kilometer) afstande geografisk set. Dette blev gjort ved at udtage prøver i et grid, der derpå blev analyseret, og spredningen vurderet. Af praktiske årsager blev grid'et ikke helt symmetrisk, men som vist i Figur 2. Grundet bundforholdene var det endvidere ikke muligt at tage prøverne med HAPS prøvetager, og de blev i stedet taget med grab.



Figur 2. Grid for udtagning af prøver for undersøgelse af lokal variation (Odense Fjord, 2021)

2 Målemetode

2.1 Baggrund

De seneste par år har forskning i kvantificering af mikroplast ført til markant forbedrede analysemetoder og herigennem en væsentlig øget troværdighed af de opnåede data. Dette er dels sket ved forbedrede metoder til oprensning af prøven og den efterfølgende kemiske kvantificering af de oprensede partikler, og dels ved en bevidsthed om, at en kvalificeret analyse skal følges af en kvantificering af kontaminering under analyseprocessen, samt en kvantificering af genfindingsraten ved den anvendte metode (Koelmans et al., 2019). En analyse gennemført efter nutidens standard vil derfor, ud over at indeholde selve analyseresultatet, også indeholde en eller anden form for dokumentation og kvantificering af kontaminering under analysen, samt en eller anden form for dokumentation og kvantificering af genfinding for den anvendte analyse. Det er endvidere almindeligt anerkendt, at analyser i videst muligt omfang skal gennemføres under rene forhold for at begrænse kontaminering.

Prøveforberedelse og oprensning af mikroplasten fra prøven skal endvidere ske på en måde der sikrer, at mængde, masse og størrelse af mikroplasten ikke ændres. Dette sikres dels ved at bruge en kombination af enzymbehandling, oxidation med brintoverilte, samt at holde temperaturen omkring eller under 50°C (Catarino et al. 2016; Löder et al. 2017). Hvilke enzymer der anvendes, samt hvilken kombination af enzymbehandling og oxidering, afgøres af den konkrete prøve. Således bør der bruges cellulase og protease i de fleste prøver, og for prøver med højt indhold af kitin, bør der bruges kitinase. I mange sammenhænge bruges der endvidere et anionisk tensid i de indledende oprensningstrin, typisk SDS (NaC₁₂H₂₅SO₄).

For sedimenter gør det sig endvidere gældende, at den uorganiske fraktion skal skilles fra. Dette gøres ved densitetsseparation, hvor forskellige salte har været brugt til at skabe en væske af høj densitet, i hvilken

lette partikler flyder og svære partikler synker. De lette partikler skimmes derpå af og tages videre til yderlige oprensning. Et af de første salte der blev brugt, er natriumklorid, men det viste sig hurtigt, at opløsninger heraf har alt for lav densitet til at kunne separere plast i tilstrækkeligt omfang. For at opnå en effektiv densitetsseparation skal man bruge væsker med densiteter omkring 1.6-2.0 g/cm³. I dag bruges primært zinkklorid (ZnCl₂), men også natriumbromid (NaBr) og natriumiodid (NaI) ses anvendt i nogle sammenhænge. I nogle tilfælde har natriumpolytungstate (3Na₂WO₄·9WO₃·H₂O) endvidere været brugt. Sidstnævnte salt, i daglig tale kaldet SPT, er markant dyrere end de andre, men til gengæld mere effektiv når det gælder separation. Endvidere er det ikke lige så surt som zinkklorid, og må derfor formodes at angribe mikroplasten mindre. SPT benyttes rutinemæssigt i fx geologi til at separere mineraler, idet det er ugiftigt, har en lav viskositet ved høje koncentrationer, kan justeres fra 1 til 4.2 g/cm³, er miljømæssigt sikkert at håndtere, lugtfrit, samt ikke-korrosivt. Endvidere kan det relativt let oprenses og genbruges. På Aalborg Universitet har vi lavet sammenlignende forsøg med disse kemikalier, og SPT har en række fordele og giver generelt den bedste separation. Dette skyldes primært at viskositeten af SPT er på linje med vand, selv ved høje densiteter. Der er dog også ulemper, primært at SPT har en tendens til at krystallisere ud, og derfor kræver grunding skylning. Zinkklorid opløsninger, der globalt set er hyppigst anvendt, ligner sirup når man kommer op på densiteter på 1.7 eller derover.

Prøveforberedelse og analyse er skematiseret i Figur 3 og Figur 4 og beskrevet i detaljer i de efterfølgende afsnit.



Figur 3. Skematisk oversigt over prøveforberedelse frem til et koncentrat, der kan analyseres med FTIR-spektroskopi



Figur 4. Skematisk oversigt over FTIR-spektroskopi analyse af ekstraherede partikelkoncentrat

2.2 Prøveforberedelse og oprensning

Ud over de fire prøver nævnt i Tabel 1, modtog AAU 22 prøver af marine sedimenter, af hvilke de 13 hørte til 'Odense fjord grid'et' (Figur 2) og de resterende 9 til kortlægning af marint mikroplast. Nogle af prøverne var opbevaret i glaskrukker mens andre var opbevaret i rilsan poser (Figur 5). Ud over sedimenterne blev der også modtaget feltblanke og stykker af tøj båret under prøvetagningen (Figur 6).



Figur 5. Sedimentprøver opbevaret i glaskrukker (krukkerne i venstre billede), sedimentprøver opbevaret i rilsanposer (højre billede)

Prøveforberedelsesprotokol er baseret på Aalborg Universitets erfaringer fra lignende prøver (blandt andet Liu et al. 2019b), og blev planlagt som følger:

- a) Al modtaget sediment oparbejdes, på nær nogle få gram til at bestemme vandindhold og indhold af organisk stof.
- b) Sedimentet præoxideres ved gentagne gange at tilsætte mindre mængder af H₂O₂ til en våd prøve. Under projektet har der været optimeret på præoxidationsmetoden for at reducere det mekaniske slid på mikroplast partiklerne. Der blev udviklet en skånsom fremgangsmåde til omrøring, hvor filtreret og komprimeret luft sendes gennem en specialudviklet spiralformet luftfordeler (Figur 7, venstre billede). Fordeleren er udført i rustfri stål og placeres på bunden af bægeret for at optimere effektiviteten og undgå dødzoner hvor partikler kan aflejres.



Figur 6. Feltblanke (venstre billede), fragmenter af tøj brugt under prøvetagning (højre billede)

Prøvernes volumen på cirka 1 L hver kræver, at hver prøve fordeles på flere bægerglas med beluftere. Konkret overføres cirka 3 skefulde sediment til hvert sit 5 L bægerglas, og 150 mL demineraliseret vand (præfiltreret på 1,2 μ m GF filter) tilsættes for at gøre prøven mere flydende, samt sikre, at luftfordeleren er ordentligt dækket. Herpå tilsættes 10 ml 30% H₂O₂ og beluftningen startes (Figur 7, højre billede).



Figur 7. Specialdesignet luftfordeler (venstre billede), præoxidering af sedimenter ved tilsætning af $30\% H_2O_2$ (højre billede)

Efter 4 timer tilsættes yderligere 10 ml 30% H_2O_2 for at oxidere prøven yderligere. Dette trin gentages, indtil der ikke observeres nogen oxidationsreaktion, indikeret ved at der ikke længere dannes skum. Herefter overføres alle oxiderede prøver til et andet rengjort 5 L bægerglas. Det tømte bægerglas med luftfordeleren genbruges til en anden delprøve fra samme prøve, og disse trin gennemføres til hele prøven er præoxideret. Afhængig af mængden af organisk stof i prøven, tager præoxideringen op til en uge.

- c) Alt det præoxiderede sediment vådsigtets på en 2 mm sigte ved brug af Milli-Q vand (filtreret på 1,2 μm GF filter) til at vaske prøven gennem filteret. Partikler på sigten samles i en petriskål og undersøges visuelt for partikler, der muligvis kunne være plast (Figur 8). Alle potentielle kandidater analyseres efterfølgende på ATR-FTIR (afsnit 2.4). Resten af partiklerne, altså dem mindre end 2 mm, frysetørres forud for densitetsseparation (Figur 9).
- d) Herpå overføres det frysetørrede sediment til 2 L separationstragte (Figur 10) og tragtene fyldes delvist op med SPT-opløsning (sodium polytungstate) med en densitet på 1,75 g/cm³, hvorpå

tragten beluftes nedefra med tør, filtreret luft i 30 minutter. Tragten henstår derpå til sedimentation natten over.

e) Partikler der flyder på eller lige under overfladen (indtil cirka 3 cm under overfladen) opsamles for videre analyse. Partikler der sidder på tragtens glasvæg vaskes omhyggeligt ned og medtages i den videre analyse.



Figur 8. Materiale samlet på 2 mm sigte, der derpå manuelt sorteres i mulige kandidater for mikroplast



Figur 9. Frysetørring af partikler <2 mm efter vådsigtning

- f) Det bundfældede materiale tappes af, opsamles og separationen gentages (skridt d og e).
- g) Den aftappede væske filtreres på et 10 μm stålfilter (Figur 11), og filteret vaskes ren for overskydende SPT.

- h) Materialet på filteret tages af ved en kort sonikering, hvorpå prøven inkuberes i en tris-buffer med protease ved pH 8 og 50°C i 48 timer.
- i) Væsken filtreres igen og filtratet overføres til en acetat-buffer med cellulase ved pH 4 og inkuberes ved 50°C i 48 timer.



Figur 10. Frysetørret sediment fyldt på separationstragte (venstre billede), og efter tilsætning af SPT opløsning (højre billede)

- j) For at fjerne yderligere organisk stof filtreres prøven igen, og filtratet oxideres ved en Fenton proces (jernsulfat katalyseret H₂O₂ oxidation) (Figur 12) som følger: 146 mL 50% H₂O₂, 63 mL 0,1 M FeSO₄ og 65 mL of 0,1 M NaOH. Temperaturen holdes på 15-30°C ved i begyndelsen at placere bægeret i et isbad (da processen er stærkt exoterm), og siden blot i et vandbad (når reaktionen er faldet til ro) og oxidationen forløber over 24 timer.
- k) For at fjerne rester af ler og silt fra prøven, gennemførtes endnu en flotering, men denne gang i en 100 mL separationstragt. Også denne beluftes i 30 minutter, prøven henstår over nat, og flotatet tages fra til videre analyse.
- I) Efter denne sidste flotering bliver flotatet filtreret på et 500 μm filter og de store partikler gemmes for senere analyse på ATR-FTIR.
- m) Flotatet bliver igen filtreret på et 10 μm filter, og materialet overført til 50% etanol. Prøven inddampes og præcis 5 mL 50% etanol tilsættes, hvorefter prøven gemmes til efterfølgende analyse på μFTIR (10-500 μm) (afsnit 2.5). Figur 13 viser koncentratet fra to sådanne prøver.
- n) Store partikler tørres i ovn ved 55°C før analyse på ATR-FTIR.

Som det ses af Figur 13 er der stor forskel på hvor 'rene' prøverne bliver efter oprensningen. Dette afspejler, at nogle af prøverne kan være meget rige på organisk stof og ler, der er vanskeligt at få helt ud af prøven. Det fører til, at der er ganske stor forskel på hvor vanskelige forskellige prøver er at oprense.





Figur 11. Materiale på et Ø47 stålfilter med 10 Figur 12. Fenton oxidation µm porestørrelse



Figur 13. Partikelkoncentrat klar til scanning på μFTIR. Væsken til venstre stammer fra Sønderborg Fjord svarende til cirka 200 g prøve, mens væsken til højre stammer fra Frederikshavn/Kattegat med knap 1000 g prøve

Tiltag for at undgå kontaminering 2.3

Prøverne behandles i videst muligt omfang under ren-rumslignende forhold. Rum hvori der analyseres for mikroplastik er udstyret med luftrensning (Dustbox® Hochleistungsluftreininger, Tyskland, med et HEPA filter (H14, 7.5 m²)). De mere følsomme dele af prøveforberedelsen foregår i et støvfrit laminært flowskab (Figur 14). Påklædning består af bomuld (laboratoriekitler, T-shirts, bukser). Al materiale, der bruges i analysen, består af metal, glas eller polymerer, der ikke indgår i analysen (teflon, idet teflon har en densitet på 2.2 g/cm³ og derfor alligevel ikke kan separeres ud fra de uorganiske partikler).



Figur 14. Laminært flowskab med luftrensning til at sikre renrumsforhold under mikroplast analyse

2.4 Kemisk analyse af mikroplast 500 – 5000 μm

Partikler over 500 µm analyseres manuelt partikel for partikel efter følgende fremgangsmåde:

- a) Alle partikler der måske kan være af plast sorteres ud.
- b) Der tages et billede under stereomikroskop med størrelsesskala for at kunne bestemme partiklens størrelse.
- c) Partiklens kemiske sammensætning analyseres på FTIR-ATR (Cary 630, Agilent). Fremgangsmåden er illustreret i Figur 15.
- d) Hvis der er tale om en plast partikel, bruges dimensionen til at estimere partiklens masse, på samme vis som for de mindre partikler.
- Partikler der ikke kan analyseres med Cary 630 FTIR-ATR, ifald de er for små i den mindste dimension (fx fibre), samles og analyseres efterfølgende som beskrevet under "Kemisk analyse af mikroplast <500 μm".
- f) Ud fra mikroskopbilledet, FTIR-analysen, samt vægten registreres hver enkelt partikels størrelse (maksimal og minimal Feret diameter (dvs. længde og bredde)), polymertype og masse.



Figur 15. FTIR-ATR analyse af partikler >500 μm

2.5 Kemisk analyse af mikroplast $10 - 500 \,\mu$ m

Arbejdsgangen for partikler mellem 10 og 500 μm er en del mere krævende og teknisk avanceret end for de større partikler. Arbejdsgangen er som følger:

- a) En delmængde af prøven koncentreret i 5 ml 50% etanol deponeres på et IR transparent zinkselenid vindue. Vinduet placeres på en μFTIR imaging maskine (AAU har 2 styk Agilent 620/670 med 128 pixel FPA, hvilket er den hurtigste og mest nøjagtige maskine af denne type, der findes på markedet). Prøven på vinduet dækker arealet svarende til en cirkel på 10 mm, og scannes ved en pixel-opløsning på 5,5 μm. Proceduren er illustreret i Figur 16. Først scannes hele overfladen (10 × 10 mm) med 5,5 μm pixel opløsning. Rent teknisk sker dette i felter af 128 × 128 pixels (der blev altså optaget 16384 IR spektre ad gangen). Disse felter sættes sammen til en mosaik dækkende hele arealet, altså totalt cirka 3,2 millioner spektre per scan.
- b) Data fra scanningen overføres til siMPle (tidligere kaldet MPhunter), der er et software udviklet på AAU i samarbejde med Alfred Wegener Institut i Tyskland (Helgoland). Programmet er freeware, inklusive alle nødvendige databaser. Det kan downloades på <u>www.simple-plastics.eu</u> og er i dag defacto standarden for hvordan man analyserer mikroplast med µFTIR samt µRaman imaging (billedanalyse). Princippet er kort vist i Figur 16. Datamængden fra scanningen analyseres med siMPle ved at hvert spektrum sammenlignes med et referencebibliotek indeholdende de relevante plastmaterialer samt naturlige materialer, der kan forveksles med plast. For hver pixel opnås der herved en værdi for, hvor godt pixel-spektret korrelerer med hvert spektrum fra referencebiblioteket. Ud fra denne information konstrueres partiklen, se fremgangsmåden i Figur 18. Detaljer herom kan findes i Liu et al. (2019a) samt på siMPle hjemmesiden.

Valg af referencebibliotek er afgørende for en sikker bestemmelse af mikroplast ved brug af såvel manuelle som automatiserede metoder. For de marine sedimenter benytter vi et bibliotek, der blandt andet

indeholder en lang række antifouling malinger, idet vores hidtidige undersøgelser tyder på, at maling fra skibe kan udgøre en væsentlig andel af mikroplast på visse lokaliteter.

Analysen for mikroplast <500 µm giver følgende informationer for hver enkelt partikel der identificeres:

- Polymertypen som partiklen består af (spektrene i databasen grupperes i hovedgrupper fx PE, PP, PVC, osv).
- Størrelsen (maksimal Feret diameter).
- Bredden (dels som ækvivalent brede under antagelse af, at partiklen har en elliptisk form, og dels som minimum Feret diameter).
- Arealet som mikroplast partiklen dækker.
- Et estimat af dens volumen (under antagelse af, at partiklens tykkelse er en faktor gange den ækvivalente brede)
- Et estimat af massen ud fra partiklens volumen og densiteten af den bestemte polymertype.
- Partiklens form angivet som forholdet mellem dens længde og bredde.

Farve kan ikke bestemmes med denne metode. Det kan i øvrigt for små partikler heller ikke lade sig gøre med rimelig sikkerhed ved mikroskopi, og farve er derfor alene en egenskab relevant for de større partikler.



Figur 16. Scanning for partikler <500 μm



Figur 17. Princippet for fortolkning af μ FTIR imaging data



Figur 18. Bygge partikler ud fra individuelle spektre: Hver pixel har et individuelt spektrum opnået ved µFTIR analysen. Alle pixelspektre sammenlignes med et bibliotek, og det bedste fit findes for hver pixel (de blå boller viser eksempler på rimeligt fit til plastik). For hver polymertype (i dette tilfælde PP) er der mange spektre i biblioteket, så nogle gange er det det ene PP-spektrum, nogle gange det andet, der passer bedst. Men da de alle er PP, ses partiklen som PP. De pixel hvor fittet er for ringe (fx dem markerer med orange bolle), er ikke en del af partiklen

2.6 Kvalitetskontrol, falske positive

Falske positive har gennem tiderne været et stort problem i mikroplast analyse, idet en meget stor del af de tidligere gennemførte undersøgelser ikke har været i stand til at skelne mellem egen-kontaminering af prøven og de faktiske plastpartikler i prøven. I dag er der ved at være konsensus om, at en mikroplast analyse skal følges af en kvalitetskontrol for egen-kontaminering.

Denne kvalitetskontrol gennemføres ved at analysere blanke prøver efter samme metode som de marine sedimenter. Derpå gennemgår materialet den samme prøveforberedelse som sedimenterne, og prøverne scannes som beskrevet i afsnit 2.2. Mængden af plast, der findes i de blanke prøver, betragtes som egenkontaminering og dermed niveauet af falske positive i analysen.

2.7 Kvalitetskontrol, falske negative

På samme vis som falske positive, har de falske negative kun været vurderet i relativt få undersøgelser, og kun i den senere tid. Med andre ord, det har ofte ikke været vurderet, hvorvidt den anvendte ekstraktionsmetode faktisk er i stand til at trække en rimelig andel af plasten ud af den analyserede matrix. I dag er der ved at være konsensus om, at en mikroplast analyse bør følges af en kvalitetskontrol for genfinding, for herved at kunne vurdere omfanget af falske negative. Genfindingsforsøg for mikroplast er dog ganske komplicerede, idet plast består af mange materialer, partikelstørrelser, og forme. Indtil videre er der derfor kun meget få studier, der har forsøgt sig med genfinding, og ingen studier, der har præsteret en overbevisende vurdering af genfinding i en naturlig prøve. Der gennemføres undersøgelse af genfinding i tilknytning til nærværende undersøgelse, om end denne ligeledes er langt fra perfekt.

Et andet aspekt knyttet til falske negative er, at spektrumskvaliteten af især små partikler kan være ringe, og det derfor kan være svært at se, om en lille partikel vitterlig er af plast eller ej. I denne sammenhæng skal der træffes et valg i forhold til om man heller vil risikere at over- eller undervurdere koncentrationen af mikroplast i en prøve. I nærværende undersøgelse vælger vi en konservative tilgang, hvor vi vil være sikre på, at en partikel vitterlig er af plast, før vi tæller den med, vel vidende, at dette betyder, at vi overser nogle mikroplast partikler. Her skal det slutteligt bemærkes, at rådata gemmes, altså de scannede spektre, og at det samlede datagrundlag altid kan genanalyseres når vores viden om fortolkning af spektre m.m. vokser.

3 Resultater

3.1 Kortlægning af mikroplast belastning i danske marine sedimenter

AAU modtog 9 sedimentprøver fra Miljøstyrelsen i 2020-2021. Af disse var 2 udtaget i 2020, 1 i 2019 og 3 i 2018 (Tabel 2, Figur 19). Prøverne fra 2020-2021 indeholdt endvidere feltblanke (i store glaspetriskåle), og fragmenter af tøj, der mistænkes for måske at kunne have kontamineret prøverne (små petriskåle) (Figur 20).



Figur 19. Sedimentprøver i glaskrukker (til venstre) og plastikposer (til højre)



Figur 20. Feltblank prøver (til venstre) og fragmenter af tøj der forventes at kunne have kontamineret prøverne (til højre)

Herudover er der undersøgt 13 prøver taget i et grid i Odense Fjord. Disse data er gennemgået i afsnit 3.2

De overordnede resultater fra analyserne ses i Tabel 3 sammen med mængden af prøve, der er bearbejdet (processeret tørvægt) og efterfølgende scannet (analyseret andel). For overskuelighedens skyld, er der nederst i tabellen vist prøverne analyseret i 2019, idet disse skal tages med i den samlede vurdering af belastningen af de marine områder.

De samme resultater som vist i Tabel 3 er i Figur 21 og Figur 22 vist på kort. Det ses, at farvandet ud for København/Malmø samt det nordlige Øresund er mest belastet, mens området lige syd herfor, Køge Bugt, er ret lavt belastet. Da den primære strøm i Øresund går fra syd mod nord, tyder dette på, at København/Malmø er punktkilder, der giver et mærkbart aftryk i mikroplastniveauet i de marine sedimenter. Andre større byområder ser også ud til at kunne spores i de nærliggende marine sedimenter, fx Skive Fjord og Aarhus Bugt.

Det samlede datagrundlag bag de 13 prøver består af 1654 identificerede mikroplast partikler, altså det antal mikroplast, der fysisk blev fundet ved µFTIR analyserne. Disse tal er så ekstrapoleret til koncentrationer per masse af sediment (tørstof) på basis af de i Tabel 3 viste processerede tørvægte og analyserede andele (afsnit 2). Koncentrationer målt som antal partikler strakte sig fra 655 N kg⁻¹ i NORS-Kattegat V til 23340 N kg⁻¹ i SSJ230022. Massekoncentrationerne strakte sig fra 22 µg kg⁻¹ også i NORS-Kattegat V til 7402 µg kg⁻¹ også i SSJ230022.

Det er dog ikke altid sådan, at de prøver, der har højt indhold af antal partikler, også har højt indhold af masse. Når man i tabellen og figurerne ser på mikroplastindholdet målt som koncentration af antal partikler (N kg⁻¹) henholdsvis koncentration af masse (µg kg⁻¹) ses, at lokaliteter med mange partikler ikke nødvendigvis også har høj masse. Dette er yderligere illustreret i Figur 23, der viser korrelationen mellem koncentration målt som antal partikler og masse. Man skal dermed være varsom med hvordan man præsenterer resultaterne, idet disse to måleenheder vil kunne føre til ganske forskelligartet konklusion.

Tabel 3. Analyserede prøver, analyseret mængde, samt hovedresultat. De første 9 stationer stammer fra nærværende projekt (Tabel2) mens de sidste 4 er stationer analyseret for mikroplast i 2019 (Tabel 1)

MST Navn	Område	Processeret tørvægt (g)	Analyseret andel (%)	ldentificeret MP (N)	Koncentration som partikel antal (N kg ⁻¹)	Koncentration som partikel masse (μg kg ⁻¹)
NORS- Kattegat V	Kattegat, Aalborg Bugt ud for Lille Vildmose	250	32	51	655	22
KBH1723	Køge Bugt	254	34	41	508	76
VIB3702-1	Nissum Bredning	250	11	223	8467	1096
VIB3727-1	Skive Fjord	200	15	208	6933	4686
NORS 6	Frederikshavn	254	12	87	2858	1236
SSJ230022	Nordlige Øresund, Syd for Helsingør – Øst for Humlebæk	215	7	342	23340	7402
ARH 170006	Aarhus Bugt	182	3,7	92	13478	2082
SJYLBME5001	Det Sydlige Lillebælt	150	6	174	19348	1098
Langelands- sund N	Langelandssund N	226	6	42	4095	725
VIB3716-1	Aalborg	342	2,5	154	17051	1035
MCR230004	København	403	1,5	107	17718	6958
NORS 7	Frederikshavn/ Kattegat	535	16	64	769	182
SJYFFSB5002	Sønderborg Fjord	45	24	69	6452	1020
Gennemsnit af	alle lokaliteter	254	16	127	9359	2124



Figur 21. Oversigt over mikroplastkoncentrationer målt som antal per kg tørt sediment



Figur 22. Oversigt over mikroplastkoncentrationer målt som masse per kg tørt sediment



Figur 23. Sammenhæng mellem koncentration af mikroplast målt som antal partikler og masse for kortlægningen. De blå punkter viser alle prøvetagningssteder, den røde trekant viser gennemsnit af alle målinger.

Mikroplastikpartiklerne identificeret med µFTIR tilhører 21 polymertyper. Deres respektive andel målt som antal partikler varierede fra under 1% til over 35% for PP, mens andelen målt som masse varierede op til 30%. For at forenkle datavisualiseringen blev polymerer, der udgjorde mindre end 1% af det samlede antal henholdsvis den samlede masse, samlet i én gruppe kaldet "Andre". Fordelingen af polymererne i forhold til den beregnede koncentration i prøverne ses i Figur 24 målt som antal per kg sediment og i Figur 25 som masse per kg sediment.



Figur 24. Den gennemsnitlige polymerfordeling i prøverne målt som antal per kg sediment



Figur 25. Den gennemsnitlige polymerfordeling i prøverne målt som masse per kg sediment.

Figurerne viser, at hovedparten af mikroplasten består af polypropylen (PP), polyester og polyætylen (PE), både når man måler koncentrationer som masse og som antal partikler. Dette falder fint i tråd med hvad man har fundet mange andre steder, at disse polymertyper ofte dominerer det samlede billede.

Figur 26 og Figur 27 zoomer ind på polymerfordelingen og viser hvordan typen af plast varierer mellem prøvetagningslokaliteter. Her fås et noget mere broget billede, hvor det kan være svært umiddelbart at se en systematik i datasættet. For at yderligere at undersøge, om der kan ses sammenhænge mellem stationerne og typen af mikroplast, størrelsen af mikroplast og antal af mikroplast, er der udført PCA analyser (principal component analysis), der er en statistisk metode, der tillader at finde underliggende sammenhænge i komplekse datasæt, der ikke altid er umiddelbart synlige ved bare at se på data.

En PCA-analyse reducerer dimensionerne i et datasæt, og identificerer hvor stor en del af datasættes varians kan beskrives ved et antal (beregnede) bagvedliggende parametre, de såkaldte 'principal components' (PC). I diagrammerne i Figur 28 ses de to mest betydende 'principal components' som akserne PC1 og PC2. For eksempel viser PC1 i 'efter partikelantal', at den beregnede parameter PC1 kan beskrive 24,8% af variansen in datasættet, mens PC2 kan beskrive 21,5%. Dette er for det første ret lave værdier, og for det andet er der ikke nogen tydelig gruppering af målestationerne. Analysen udkrystalliserer således ikke nogen tydelig underliggende sammenhæng mellem målestationerne, når der ses på partikelantal og polymertyper. Med andre ord, det virker som at disse parametre er tilfældigt fordelt mellem målestationerne. Det samme gør sig gældende for partikelmasse og partikelstørrelse.

For hver hovedkomponent i analysen bidrog flere variable til resultatet på forskelligt niveau. Bidragsniveauet er angivet med den blå farve: Jo større bidraget er, jo mørkere blå har en variabel (Figur 28). Tager man koncentration efter partikelantal som eksempel og ser nærmere på NORS-Kattegat V ses, at denne er distanceret fra resten af stationerne, da den danner en gruppe for sig selv. Den selvgrupperende NORS-Kattegat kan hovedsageligt forklares med partikelantalssammensætningen af Cellulose_ester, Silikone og EVA (da de tre polymerer er mørkeblå). Faktisk havde de tre polymerer alle deres højeste sammensætning i NORS-Kattegat: Cellulose_ester (10%), Silikone (24%) og EVA (4%) (Figur 26), og det er derfor rimeligt, at NORS-Kattegat er differentieret fra resten af stationerne.



Figur 26. Polymerfordeling efter antal per prøvetagningssted målt. Data er normaliseret efter antal mikroplast partikler



Figur 27. Polymerfordeling efter masse per prøvetagningssted målt. Data er normaliseret efter antal mikroplast partikler



De	grå	bogstaver	repræsenterer	polymerer som	følger:
νc	Siu	Dogstaver	representerer	polymerer som	Typiger.

Symbol	Polymer	Symbol	Polymer	Symbol	Polymer
а	ABS	h	PA	0	РР
b	Acrylic	i	PAN_Acrylic fibre	р	PS
С	Acrylic Paint	j	PC	q	PU
d	Alkyd	k	PE	r	PVC
е	Cellulose_ester	1	Polyester	S	PVOH
f	Epoxy_Phenoxy resin	m	Polyhydroxy butyric acid	t	Silicone
g	EVA	n	РОМ	u	Vinyl chloride copolymer

Figur 28. PCA-analyse af forklarende parametre i forhold til antal mikroplast partikler, mikroplast masse, og partiklernes størrelse

3.1.1 Størrelser på mikroplast og hvordan de fordeles

Figur 29 viser hvordan partikelstørrelsen afhænger af stationen hvor prøven er taget. Medianværdien for de samme data er vist på oversigtskortene i Figur 30 og Figur 31. Der ser ikke ud til at være nogen systematisk sammenhæng mellem stationens placering i forhold til fx at være tæt på by. Lidt kvalitativt kan man dog se, at København (MCR230004), Nordlige Øresund (SSJ230022) og Skive Fjord (VIB3727-1) alle har ret høje koncentrationer målt både som masse og antal, samtidigt med at partiklerne er store. Der er dog også markante afvigelser fra en sådan mulig trend, fx NORS-7 ved Frederikshavn som har store mikroplastikpartikler men lille samlet koncentration.

Ses på størrelsesfordelingen i forhold til polymertype, når al data er samlet i ét (Figur 32), ser der ud til at være en vis sammenhæng mellem polymertyper og størrelsesfordeling. For nogle af polymertyperne skal man dog være lidt varsom med at fortolke dataene, da de består af et beskedent antal identificerede partikler. Man skal også være varsom med konklusionerne, idet spredningen er stor. En væsentlig

konklusion der kan drages, er nok, at de polymertyper, der udgør hovedparten af al plastikken (polyætylen, polypropylen, polyester, polystyren) stort set har samme størrelse.

For at kvantificere om der var forskelle på størrelsen og massen af den identificerede mikroplast blandt prøveudtagningsstationerne, blev der anvendt en ikke-parametrisk Kruskal-Wallis-test. Hvis forskellen var statistisk signifikant, blev der efterfølgende udført en Wilcoxon rangsumtest til at vurdere forskellene i den parvise sammenligning mellem prøverne. Den samme test blev udført blandt polymertyperne med et signifikansniveau på 0,05, hvilket betyder, at hvis p-værdien er <0,05, er der en signifikant forskel blandt de testede prøver. Kruskal-Wallis test viser, at der er signifikant forskel på de fire test (Tabel 4), derfor blev parvis Wilcoxon rangeret sum test udført. Resultaterne er anført i Bilag 5, Tabel 12 til Tabel 16.



Figur 29. Boksplot for sammenhæng mellem prøvetagningsstation og målt længde af enkelte mikroplastpartikler (øverst) og estimeret masse (nederst).

Tabel 4. Kruskal-Wallis test på måleparametre, kortlægning

Test	Kruskal-Wallis testems p-værdi
Prøvetagningsstation versus mikroplastens længste dimension	< 0.05
Prøvetagningsstation versus mikroplastens masse	< 0.05
Polymer type versus mikroplastens længste dimension	< 0.05
Polymer type versus mikroplastens masse	< 0.05



Figur 30. Oversigt over median størrelse af mikroplast



Signaturforklaring

Prøvetagningssted



Figur 31. Oversigt over median masse af mikroplast



Figur 32. Boksplot for sammenhæng mellem prøvetagningsstation og for polymerfordeling af mikroplastpartikler efter størrelse (øverst) og estimeret masse (nederst).

Ud over de små partikler analyseret med µFTIR (afsnit 2.5) fandtes 8 store partikler som vi formodede var af plastik, og som derfor blev analyseret med ATR-FTIR (afsnit 2.4). Af disse 8 formodede mikroplastik partikler viste det sig at kun den ene identificeret i Langelandssund N prøven var plastik (PP). Resten var af træ eller cellulose. Eksempler på disse er vist i Figur 33 og Figur 34. På grund af det beskedne antal, er disse er ikke medtaget i den samlede databehandling vist i de ovenstående figurer.



Figur 33. PP, ekstrakteret fra Langelandssund N



Figur 34. Træfiber ekstrakteret fra SJYLBME5001

3.1.2 Mikroplastens facon (form)

I den lille størrelsesfraktion (10-500 μ m) var forholdet mellem længde og brede >3 for i alt 272 mikroplast partikler. Dette gør, at de blev klarificeret som "fibre" mens resten blev klassificeret som "fragmenter". Blandt alle de identificerede mikroplast partikler i de 13 kortlægningsprøver, udgjorde fibre 16,4% og fragmenter 83,6%. Figur 35 viser forhold mellem længde og brede for alle identificerede partikler.



Figur 35. Forholdet mellem længde og brede af alle mikroplast partikler i kortlægningsprøverne

3.2 Lokal variation af mikroplastik koncentration

Der blev samlet set fundet 2861 mikroplastik partikler hørende til 18 polymertyper i de 13 prøver fra Odense gridet. Hovedresultatet er vist i Tabel 5. Koncentrationsniveauet målt som antal partikler var mellem 7119 og 32593 N kg⁻¹, med et gennemsnit på 18671 N kg⁻¹, og dermed en smule højere end den højeste værdi fra kortlægningen (Tabel 3, 23340 N kg⁻¹). Mål som masse var niveauet mellem 250 og 24848 µg kg⁻¹, med en middelværdi på 4683 µg kg⁻¹, og dermed i den høje ende i forhold til hvad der blev målt i kortlægningen. Figur 36 viser sammenhængen mellem de målte masser og antal, og ligesom for kortlægningen (Figur 23), er der ikke nogen stærk korrelation mellem de to måleparametre (r² = 0,40)

Værdien for Odense_5 er lidt usikker, idet der var problemer ved prøveoprensningen, hvor denne prøve ikke kunne oprenses lige så godt som de andre, hvilket betød at en mindre delmængde blev analyseret, hvilket fører til højere statistisk usikkerhed på resultatet. Problemet med oprensningen kunne endvidere have ført til, at måske var flere 'falske positive' og/eller 'falske negative' i denne prøve, altså partikler, der i deres spektre ligner plast, uden dog at være det.

Tabellen viser endvidere hvor meget ler, silt og sand der fandtes i prøverne. Siltindholdet varierede fra 24% til 64%, hvilket viser, at sedimenterne i gridet var ret inhomogent og derfor i bagudskuende nok ikke særligt velegnet til prøvetagning med kortlægning for øje. Figur 37 viser sammenhænget mellem silt-indhold og mikroplast koncentration. Der er ingen korrelation mellem disse parametre, men det er dog værd at bemærke, at prøverne med de tre laveste indhold af silt alle havde lavt indhold af mikroplast.



Figur 36. Sammenhæng mellem koncentration af mikroplast målt som antal partikler og masse for Odense gridet. De blå punkter viser de 13 placeringer i gridet, den røde trekant viser middelværdien af alle målinger.

Koncentrationerne målt som antal partikler henholdsvis masse er endvidere vist i Figur 38 og Figur 39. Her ser man, at prøverne fra sejlrenden altid havde lavt indhold af mikroplast mens prøverne taget udenfor sejlrenden have både højt og lavt indhold. Selvom man skal være forsigtig med at drage vidtgående konklusioner på dette grundlag, kunne dataene tyde på, at skibstrafikken i sejlrenden kan føre til lavere koncentrationer her, fordi skibene vil hvirvle sediment op.

Polymersammensætningen af prøverne fra Odense gridet (Figur 40 og Figur 41) viser en noget anden sammensætning end fra kortlægningen (Figur 24, Figur 25). Selvom der selvsagt kan være andre

forklaringer, kan det ikke udelukkes, at denne lidt atypiske polymerfordeling har noget at gøre med nærheden til det nu nedlagte skibsværft og tilknyttede aktiviteter.

Ser man på polymerfordelingen efter prøvetagningssted, er der ikke nogen tendens til sammenhæng (Figur 42 og Figur 43).

	Processeret tørvægt (g)	Analyseret andel (%)	Identificeret MP (N)	Koncentration som partikel antal (N kg ⁻¹)	Koncentration som partikel masse (µg kg ^{.1})	Ler procent (< 2 µm)	Silt procent (2-50 µm)	Sand procent (50- 2000 μm)
Odense_1	242.2	1.25	22	7266	1472	1.2	40.4	58.4
Odense_2	231.7	4	131	14133	2039	1.3	45.8	52.9
Odense_3	277.4	4	79	7119	345	1.2	35.2	63.7
Odense_4	211.2	2	78	18464	601	1.2	47.7	51.1
Odense_5	155.8	0.5	6	7702	250	1.2	45.0	53.8
Odense_6	239.3	4	246	25702	3045	1.2	42.8	56.0
Odense_7	419.6	6	338	13426	1913	1.5	23.6	75.0
Odense_8	195.6	6	93	7924	788	1.1	30.9	68.1
Odense_9	280.8	8	343	15271	1299	1.9	41.9	56.2
Odense_10	230.8	4	264	28595	13129	1.5	42.0	56.5
Odense_11	239.2	6	490	34142	5103	1.4	63.6	35.1
Odense_12	258.9	6	472	30390	24848	1.2	45.3	53.5
Odense_13	275.2	3.3	299	32593	6053	1.1	42.0	56.9
Gennemsnit	250.6	4.2	220	18671	4683	1.3	42.0	56.7

Tabel 5. Analyserede prøver, analyseret mængde, samt hovedresultat for Odense Fjord grid'et.



Figur 37. Korrelation mellem silt indhold i sedimentet i Odense gridet og mikroplastik koncentration



Figur 38. Oversigt over mikroplastkoncentrationer målt som antal per kg tørt sediment.



Figur 39. Oversigt over mikroplastkoncentrationer målt som masse per kg tørt sediment



Figur 40. Den gennemsnitlige polymerfordeling i prøverne fra Odense gridet målt som antal per kg sediment



Figur 41. Den gennemsnitlige polymerfordeling i prøverne fra Odense gridet målt som masse per kg sediment.



Figur 42. Polymerfordeling efter antal per prøvetagningssted målt. Data er normaliseret efter antal mikroplast partikler



Figur 43. Polymerfordeling efter masse per prøvetagningssted målt. Data er normaliseret efter antal mikroplast partikler

3.2.1 Størrelser på mikroplast og hvordan de fordeles

Størrelsen på mikroplast partiklerne var nogenlunde ens for alle stationer (Figur 44). Data for station 5 er dog usikre, fordi der, som diskuteret tidligere, kun blev analyseret en relativ lille delprøve.



Figur 44. Boksplot for målt længde af enkelte mikroplastpartikler (øverst) og estimeret masse (nederst). De sorte prikker i boksplottene viser middelværdien.

Ses på fordelingen per polymertype (Figur 45), er der en vis forskel. Således er epoxy phenoxy resin og polyuretan (PU) lidt mindre end fx polypropylen (PP) og polyester, mens PAN_Acrylic fibre er lidt større. Antallet af partikler fundet for disse polymerer er tilstrækkeligt stor til at der kan være en rimelig konfidens i dette udsagn.



Figur 45. Boksplot for polymerfordeling af mikroplastpartikler efter størrelse (øverst) og estimeret masse (nederst). . De sorte prikker i boksplottene viser middelværdien.



Figur 46. Oversigt over mikroplast medianstørrelsen (længden).

En ikke-parametrisk Kruskal-Wallis test blev også udført for at kontrollere, om der var signifikant forskel mellem stationerne i gridet. Hvis forskellen var statistisk signifikant, blev der efterfølgende udført en Wilcoxon rangsumtest til at vurdere forskellene i den parvise sammenligning mellem prøverne. Den samme test blev udført blandt polymertyperne. Signifikansniveau blev sat til 0,05, hvilket betyder, at hvis pværdien er <0,05, er der en signifikant forskel blandt de testede (Tabel 6). Kruskal-Wallis testen viser, at der er signifikant forskel på de fire tests (se tabel nedenfor), derfor blev der endvidere udført en parvis Wilcoxon rangeret sum test. Resultaterne er anført i Bilag 5, Tabel 17 til Tabel 19.

Tabel 6. Kruskal-Wallis test på måleparametre, Odense grid

Test	Kruskal-Wallis testems p-værdi
Prøvetagningsstation versus mikroplastens længste dimension	< 0.05
Prøvetagningsstation versus mikroplastens masse	< 0.05
Polymer type versus mikroplastens længste dimension	< 0.05
Polymer type versus mikroplastens masse	< 0.05



Figur 47. Oversigt over mikroplast medianmassen.

Generelt fås dog et noget broget billede, hvor det kan være svært umiddelbart at se en systematik i datasættet. For at yderligere at undersøge, om der kan ses sammenhænge mellem prøvetagningsstederne i gridet og typen af mikroplast, størrelsen af mikroplast og antal af mikroplast, er der udført PCA analyser. Heller ikke her ser der dog ud til at være nogen tydelige sammenhæng, eller at der er én underliggende parameter, der har stor forklaringskraft (Figur 48).



De	grå	bogstaver	repræsenterer	polymerer	som følger:
----	-----	-----------	---------------	-----------	-------------

Symbol	Polymer	Symbol	Polymer	Symbol	Polymer
а	ABS	g	PA	m	PS
b	Acrylic	h	PAN_Acrylic fibre	n	PU
С	Acrylic Paint	i	PC	0	PU paint
d	Alkyd	j	PE	р	PVC
е	Cellulose_ester	k	Polyester	q	PVOH
f	Epoxy_Phenoxy resin	I	PP	r	Vinyl chloride copolymer

Figur 48. PCA-analyse af forklarende parametre i forhold til antal mikroplast partikler, mikroplast masse, og partiklernes størrelse

Ud over de små partikler analyseret med µFTIR (afsnit 2.5) fandtes 4 store partikler analyseret med ATR-FTIR (afsnit 2.4). Tre af disse ses i Figur 49. På grund af det beskedne antal, er disse er ikke medtaget i den samlede databehandling vist i de ovenstående figurer. Da der var så få partikler, blev resultaterne ikke inkluderet i den ovenstående analyse. Spektrene fra mikroplasten i Figur 49 ses i Bilag 4.



Figur 49. Polyester fra Odense_2 (venstre), epoxy fra Odense_3 (midt), polyester fra Odense_7 (højre)

3.2.2 Mikroplastens facon (form)

I Odense gridet blev 445 mikroplast partikler klassificeret som "fibre" (med længde-bredde forhold > 3), og 2416 som fragmenter. Denne fordeling svarede til det der blev observeret i prøverne fra kortlægningen (afsnit 3.1.2).



Figur 50. Forholdet mellem længde og brede af alle mikroplast partikler i Odense grid

3.3 Kvalitetskontrol

Der blev analyseret tre blankprøver hvor hver bestod af 200 g vasket sand, udglødet ved 500°C for at sikre sandet var fri for mikroplast. Prøverne gennemgik de samme ekstraktions- og analysetrin som de naturlige prøver. Detaljerne for blankprøverne ses i Tabel 7. Da alle prøver var processeret efter samme metode, i samme lab, af de samme folk, er disse blankprøver repræsentative for alle analyser i nærværende rapport.

Tabel 7. Resultater fra analyse af blankprøver.

	Processeret tørvægt (g)	Analyseret andel (%)	Identificeret MP (N)	Koncentration som partikel antal (N kg ⁻¹)	Koncentration som partikel masse (μg kg ⁻¹)
Blank_1	200	13.3	4	250	27
Blank_2	200	13.3	6	375	14
Blank_3	200	16.7	7	210	5

Tøjprøverne, der blev leveret sammen med prøverne, blev analyseret med ATR-FTIR. Spektrene viste, at begge stykker var lavet af nylon (Figur 51. ATR-FTIR spektrum af det ene af tøjstykkerne og det bedste fit til referencebibliotek).



Figur 51. ATR-FTIR spektrum af det ene af tøjstykkerne og det bedste fit til referencebibliotek

Genfinding

På samme vis som falske positive, har de falske negative kun været vurderet i relativt få undersøgelser, og kun i den senere tid. Med andre ord, det har ofte ikke været vurderet, hvorvidt den anvendte ekstraktionsmetode faktisk er i stand til at trække en rimelig andel af plasten ud af den analyserede matrix. I dag er der ved at være konsensus om, at en mikroplast analyse bør følges af en kvalitetskontrol for genfinding, for herved at kunne vurdere omfanget af falske negative. Genfindingsforsøg for mikroplast er dog ganske komplicerede, idet plast består af mange materialer, partikelstørrelser, og forme. Indtil videre er der derfor kun meget få studier, der har forsøgt sig med genfinding, og ingen studier, inklusive dem udført af nærværende laboratorium, har præsteret en overbevisende vurdering af genfinding i en naturlig prøve.

Genfindingen blev i dette studie gennemført for densitetsseparationen, idet dette trin blev vurderet at være trinnet med den største risiko for tab af partikler. Genfinding blev testet i triplikater ved at spike 200 g udglødet sand med 300 styk røde 100 µm polystyren perler (Sigma-Aldrich, produkt nr. 56969) (Figur 52 tv). Antallet blev bestemt ved tælling under mikroskop. Prøverne gennemgik de samme processer som beskrevet for densitetsseparation af sedimentprøverne. De resulterende 10 µm rustfrit stål filtre blev undersøgt med stereomikroskop, og de genfundne perlerne talt.

Densitetsseparationen viste en genfinding på 66 ±5.6%. Det skal bemærkes, at tællingen vil have undervurderet antal af genfundne polystyren perler, idet disse nogle gange var dækket af sand, der ikke var blevet effektivt fjernet ved densitetsseparationen (Figur 52 th). På den anden side vil noget lignende også kunne gøre sig gældende i en naturlig prøve. Til sammenligning opnåede Olesen et al. (2019) en stort set tilsvarende genfinding, nemlig 64% for ekstraktion af mikroplast fra sediment fra regnvandsbassiner. Selvom genfindingsforsøgene kun kan siges at give en indikation af genfindingen, og ikke en egentlig kvantificering heraf, viser de dog, at det mest problematiske af prøveforberedelsen er i stand til at trække en væsentlig andel, om end ikke al, mikroplast ud af prøven. Alt i alt må den samlede analyse altså kunne forventes at give en mindre underestimering af det virkelige indhold af mikroplast i prøven.



Figur 52. Polystyren perler tilsat genfindingsforsøg (til venstre). Polystyren perler genfundet (til højre)

4 Diskussion og perspektivering

4.1 Kortlægning af mikroplast

Kortlægningen viste, at mikroplast kunne findes i alle sedimentprøver. Koncentrationerne varierede omkring to størrelsesordener, nemlig fra 22 til 7402 µg kg⁻¹, hhv. fra 508 til 23340 N kg⁻¹. Der var en tendens til, at de højeste koncentrationer forekom nær byer og tæt befolkede områder, men tendensen var ikke entydig. Det kunne ikke identificeres nogen systematik i sammensætningen af mikroplast mellem de forskellige stationer, hverken ud fra polymertyperne der blev fundet, eller størrelsesfordelingerne.

4.1.1 Perspektivering

De fleste af prøverne er blevet udtaget nær byer, mens relativt få blev taget længere væk fra urbane kilder, hvilket gør det sværere at udtale sig om hvorvidt der vitterlig er tale om en tendens, eller om der snarere er tale om tilfældig variation. Det ville derfor være hensigtsmæssigt at udvide prøvetagningen til at omfatte flere områder relativt langt fra potentielle kilder. Fx farvandet omkring Anholt, syd for Læsø, og så videre. Endvidere er der danske havområder der ikke har været prøvetaget, nærmere betegnet Østersøen, Skagerrak, og Nordsøen. Det ville være hensigtsmæssigt også at inddrage disse i kortlægningen.

4.2 Variation over korte strækninger

Målingerne fra gridet i Odense fjord viser meget stor variation samtidigt med, at der kun er en beskeden systematik imellem prøvetagningssteder (fx koncentration i sejlrenden versus udenfor denne) eller mellem mikroplastkoncentration og sedimentets kornstørrelsesfordeling. Det virker dog rimeligt, at der er forskellig koncentration i sejlrenden i forhold til udenfor denne, idet skibenes skruer vil hvirvle sediment op, der så igen sedimenterer i sejlrende eller andetsteds.

Oprindeligt var det ikke planen at tage prøver i sejlrenden, men af praktiske årsager var det ikke anderledes muligt. Dataene er dog meget informative i forhold til hvor stor variation der kan forventes i et inhomogent område, og viser den risiko der er for at udtage ikke-repræsentative prøver sådanne steder. På baggrund af de gjorte erfaringer kan man fx konkludere:

- Hvis man vil følge den tidslige udvikling i mikroplastkoncentration i et marint område, er det væsentligt at udvælge prøvetagningssteder, der er homogene over et større areal. Ellers vil variationen over kort afstand med stor sandsynlighed overskygge den tidslige udvikling.
- Hvis man vil monitere et område der er inhomogent, skal der udtages et ganske stort antal prøver for at udligne inhomogeniteten.

Selvom data fra Odense gridet er ganske variable, er det muligt at finde en middel- og mediankoncentration ud fra dem, samt fordeling. Fordelingerne målt som såvel masse som antal er vist i Figur 53. Begge måleparametre kan beskrives ved en log-normal fordeling (testet med Shapiro-Wilk normalitetstest), og det er derfor muligt, at udtale sig om spredning omkring en middelværdi eller medianværdi. Der er en væsentlig bedre linearitet mellem mikroplast målt som masse i forhold til antal, hvilket igen viser, at masse som parameter er mere robust. Faktummet at data er log-normal fordelt og ikke følger en symmetrisk fordeling betyder, at der er forskel på middel- og medianværdi, hvor middelværdien for massen i det konkrete tilfælde var 2,4 gange større end medianværdien, og middelværdien for antal var 1,2 gange større. Det må endvidere antages, at medianværdien er et mere robust mål end middelværdien, idet den er mindre påvirket at ekstremværdier (outliers).



Figur 53. Fordeling af masse og antal koncentrationer i Odense gridets sedimenter

Med en kendt fordeling er det muligt at bestemme sandsynligheden for med et givent antal delprøver at danne en repræsentativ prøve indenfor en given usikkerhed. Det vil sige, der kan fx svares på spørgsmål som "hvis man tager N stikprøver på en given lokalitet, hvad er så sandsynligheden for at finde den korrekte median- eller middelværdi indenfor ±X%".

For at kunne gøre dette fyldestgørende, skal man som sagt kende fordelingen, og for at have et godt bud herpå, skal man have undersøgt flere felter. Det synes endvidere nærliggende at formode, at det undersøgte felt har større variabilitet end de fleste marine områder. Med andre ord, svaret på det hypotetiske spørgsmål ovenfor vil variere afhængig af hvor stor variabiliteten er indenfor et grid, og dette vil sandsynligvis variere mellem prøvetagningssteder.

For at komme med et pragmatisk bud på hvordan en prøvetagning skal gribes an, skal man derfor helst måle flere grids, og gerne nogen, hvor variationen forventes at være mindre end i Odense gridet. Disse dataset kan så samles, og man kan beregne hvor mange stikprøver man skal tage og eventuelt blande, for at få et repræsentativt mål for koncentrationen på det givne sted – dvs. indenfor en på forhånd defineret acceptabel variabilitet som beskrevet ovenfor.

4.2.1 Perspektivering

Undersøgelsen i Odense Fjord kan meget vel være repræsentativ for områder med stor lokal variabilitet, som der givet findes mange af i de danske havområder, herunder andre fjorde med skibstrafik, dele af Øresund, Lillebælt og Storebælt, havneområder, og så videre. Andre danske havområder må dog forventes at være udvise mindre lokal variabilitet, og det vil være hensigtsmæssigt at undersøge lokal variation i disse områder.

Den opnåede viden om lokal variation bør bruges til at definere prøvetagningsstrategi, herunder hvor mange prøver, der skal tages på en lokalitet for at opnå en acceptabel nøjagtighed for prøvetagningen. Det tyder dog allerede nu på, at en enkelt stikprøve er utilstrækkelig, og at én prøve bør bestå af flere nedstik indenfor det område, der ønskes karakteriseret. Hvor mange det drejer sig om er usikkert, men tre er nok et minimum.

Omkring usikkerheder er der en række andre spørgsmål der skal besvares, for eksempel hvor stor usikkerhed der er ved at tage en prøve fra en enkelt sedimentgrab, samt den interne usikkerhed i analysen på laboratoriet. Disse forhold er i skrivende stund under analyse i et andet projekt finansieret af Miljøstyrelsen og skal indgå i overvejelserne omkring prøvetagnings- og analysestrategi.

4.3 Enhed for mikroplast koncentrationer og deres afrapportering

Mikroplastkoncentrationer er traditionelt blevet rapporteret som antal partikler per prøvetaget enhed og i enkelte tilfælde som masse per prøvetaget enhed. I ganske få tilfælde er de blevet rapporteret som en kombination af disse to. Den prøvetagne enhed har i de fleste tilfælde været et volumen (når der prøvetages vand), eller masse (når der prøvetages sediment). Der har dog også været anvendt andre enheder, så som antal per prøvetaget areal (fx havoverflade eller havbund). Valget af enhed har ofte være drevet af den anvendte målemetode, hvor mikroplast i de fleste tilfælde har været målt manuelt ved at sortere mikroplast partikler ud fra en prøve, og så tælle dem. Dette har typisk været gjort sammen med at måle størrelse som mikroplastpartiklernes største dimension (dvs. længde) men uden at veje dem.

At måle koncentrationer som antal partikler giver en række udfordringer.

- For det første tæller en stor partikel lige så meget som en lille. For at give et billede af hvad dette medfører, kan man sammenligne med at tælle alle dyr i havet som antal. En hval tæller herved lige så meget som en fisk. Hvis man endvidere vælger at gå længere ned i 'dyrestørrelse', og tæller fx zooplankton med også, så har man pludselig mange flere dyr i havet. Det er som sådan ikke forkert at måle på den måde, men man kan spørge sig selv hvilken værdi et sådant tal har for praktisk anvendelse.
- Når man tæller plastik som antal partikler, får man et øjebliksbillede, idet den store partikel man har i dag, kan være blevet til mange i morgen, idet plast brydes ned i miljøet. Hvis man alene måler som antal partikler, kan man altså i princippet i dag måle 1 partikel i et vandvolumen, som så i morgen er blevet til 10 partikler, fordi den oprindelige gik i stykker. Hvis man alene måler koncentrationer som antal, er der altså blevet produceret mikroplast fra den ene dag til den næste, idet et stort stykke mikroplast blev neddelt til mange mindre stykker. Igen er det sådan set ikke forkert, men man kan spørge sig om hvilken værdi tallet har i praksis.
- Det er vanskeligt og forbundet med endog meget stor usikkerhed, at omregne fra antal partikler til
 masse, når man kun ved hvor mange man har i et givent størrelsesinterval. Dette ses fx i Figur 23, hvor
 der er en beskeden korrelation mellem koncentration målt som antal og masse. Og her er massen af
 hver enkelt partikel ovenikøbet målt hver for sig, hvilket reducerer den omtalte usikkerhed markant
 sammenlignet med hvad der typisk gøres, nemlig se på et bredt gennemsnit over en størrelsesfraktion.
- Har man en teknik, der er god til at finde de små mikroplaststykker, vil man finde mange gange mere, end hvis man har en teknik, der ikke er så god når partiklerne bliver små. I praksis er der tale om, at undersøgelser der bruger forskellige analyseteknikker, finder adskillige størrelsesordner forskel i koncentrationer (nogle gange helt op til 4-6 størrelsesordener), alene på grund af dette forhold.

At måle koncentrationer som masse giver dog også nogle udfordringer.

Store partikler vejer mange gange mere end små, fx vejer en kugleformet mikroplast partikel på 1000 μm tusinde gange mere end en på 100 μm. Massen kan derfor hurtigt domineres af få store partikler. Man kan derfor overveje hvorvidt det er rimeligt at fjerne 'outliers', vel vidende, at dette fører til en underestimering af den samlede masse.

Det næste man må spørge sig om, er hvad dataene skal bruges til. Hvis der ønskes en monitering af hvor meget plast der er i havet, så er der behov for en konservativ og robust enhed, og her står massen en del stærkere end antal partikler af de ovenfor nævnte årsager, samt fordi mikroplast massen er mindre følsom over for den nedre (størrelses)detektionsgrænse for den anvendte analysemetode. Det samme gælder, hvis man vil lave en balance over hvilke kilder der er store, og hvilke der er små, eller hvor plasten ender henne. Hvis der ønskes en vurdering af potentiel toksicitet i et givent miljø, er der på den anden side behov for viden om antal partikler og deres størrelse (fx fordi de vil være potentielle fødemener). Fatter man ovenstående diskussion sammen kan man konkludere, at der er behov for at måle både massen af plast og antal plast. Eller bedre, der er behov for at vide massen samt hvordan den fordeler sig efter partikelstørrelse. Hertil kommer, at der også kan være behov for andre parametre, så som polymersammensætning og partiklernes form (fiber, kugle, osv.). Undersøgelserne i nærværende studie gør lige netop dette, og giver derfor et mere komplet billede, end hvad der ses i de fleste lignende undersøgelser.

4.3.1 Perspektivering

Den anvendte analyseteknik er den mest avancerede tilgængelige metode, men den er ikke perfekt, og der arbejdes kontinueret med at forbedre metoden og gøre den endnu sikrere. Det er hensigtsmæssigt at understøtte dette arbejde. En sådan understøttelse sker i skrivende stund gennem et andet projekt støttet af miljøstyrelsen, og det vil være hensigtsmæssigt at fortsætte en sådan understøttelse, når mulighederne byder sig.

En væsentlig 'mangel' ved den anvendte metode er, at den ikke kan se bildækgummi, idet disse mikroplast partikler absorbere IR lys og ikke kan identificeres med spektroskopiske teknikker (FTIR som brugt i nærværende projekt, og den beslægtede Raman metode). For at kunne se disse, har det vist sig hensigtsmæssigt at bruge termisk desorption koblet til gaskromatografi massespektrometri (pyrolyse GC-MS). Igangværende undersøgelser har vist, at prøver forberedt til µFTIR og µRaman analyse efterfølgende kan analyseres med pyrolyse GC-MS, hvilket tillader bestemmelse af også bildækgummiandelen i prøverne. Metoden tillader dog alene massen bestem, ikke antal partikler. I andet regi planlægges dette yderlige analysetrin gennemført på de oprensede prøver fra nærværende undersøgelse, samt en lang række andre akvatiske prøver for at kunne sammenligne med de marine sedimenter. Når resultaterne foreligger, bør det vurderes hvorvidt bestemmelse af bildækgummi skal indgå som et standardelement i miljøstyrelsens kortlægning.

5 Referencer

Catarino AI, Thompson R, Sanderson W, Henry TB (2016). Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. Environ. Toxicol. Chem., 36(4): 947-951, https://doi.org/10.1002/etc.3608

Koelmans AA, Nor NHM, Hermsen E, Kooi M, Mintenig S, de France J (2019). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. Water Research, 155: 410-422, <u>https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054</u>

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. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.416</u>

Liu F, Vianello A, Vollertsen J (2019b). Retention of microplastics in sediments of urban and highway stormwater retention ponds. Environmental Pollution, 255: 113335; <u>https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113335</u>

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. Environ. Sci. Technol., 51 (24), pp. 14283-14292, <u>https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03055</u>

Olesen, KB, Stephansen DA, van Alst N, Vollertsen J (2019). Microplastics in a Stormwater Pond. Water 2019, 11(7), 1466; https://doi.org/10.3390/w11071466

Bilag 1

Procedure for prøvetagning af sediment til analyse for mikroplast

Det anbefales at prøvetagningsstrategien følger den for NOVANA miljøfarlige stoffer, som er beskrevet i Teknisk Anvisning for marin overvågning. M24 Miljøfarlige stoffer i sediment, version 2 - gyldig fra 06.10.2017:

http://bios.au.dk/fileadmin/bioscience/Fagdatacentre/MarintFagdatacenter/TekniskeAnvisninger2011_201 5/TA_M24_Miljoefarlige_stoffer_i_sediment_ver2.pdf.

Nedenstående findes nogle ekstra forholdsregler og forhold som er nødvendige at tage for at sedimentprøverne ikke forurenes. De vigtigste forholdsregler ved prøvetagning af sedimenter til mikroplast er at undgå forurening fra omgivelserne, - herunder prøvebeholdere, prøvetagningsudstyr samt prøvetagerens beklædning. Herudover gøres en senere kvantificering af evt. kontaminering mulig, ved at tage en blankprøve, samt prøver af eventuelle forureningskilder.

Prøvetagningsvejledning:

Sedimentprøver

- I lighed med TA M24 udtages på hver station én sedimentprøve som minimum 5 delprøver. Delprøverne udtages som individuelle nedstik til en dybde af 1-2 cm i overfladesedimentet. Delprøverne blandes i et 1 litters prøveglas og skal samlet set udgøre omkring <u>1 kg</u> (våd vægt) svarende til ca 800ml. Hvis 5 nedstik ikke er tilstrækkeligt for at opnå den samlede mængde foretages yderligere nedstik.
- Efter endt prøvetagning dækkes prøvetagningsglasset med stanniol inden låget lukkes.
- Fra hver station nedfryses denne blandingsprøve.
- Hvis det er muligt skal prøven udtages direkte fra sediment henteren. Sedimentet indsamles enten med Box-corer, Van Veen grab eller HAPS fra skib eller Kajak- eller HAPS-rør af dykker.
- Det anbefales, at der prøvetages med en metalske. Skeen pakkes ind i stanniol mellem prøvetagning for at undgå forurening af forskelligt støv fra dækket. Prøvetagningsmaterialer skal være tilstrækkeligt renset/skyllet inden brug.
- Udtag altid mikroplastprøven som den første, hvis der skal tages flere prøver fra sediment henteren på stationen.
- På linje med MFS indsamling vil anbefalingen også være at der skal indsamles finkornet sediment, stationerne skal derfor placeres i sedimentationsområder og ikke i sandede områder.
- Prøvebeholdere bør være af glas eller blikbøtter. Prøvebeholdere af glas skal være med metallåg.
 Bruges syltetøjsglas dækkes glasset af med stanniol før låget lukkes. Hold i øvrigt prøveglasset lukket så meget som muligt for at undgå kontaminering. (Prøveglas leveres af analyselaboratoriet).

Blankprøve og kontaminerings prøver

- Blankprøve: Under prøvetagningen på udtages en blankprøve for at kunne måle kontamineringen fra luften af fx skibsmaling. Fra prøvetagningens start placeres en åben petriskål tæt på hvor prøvetagningsarbejdet foregår. Petriskålen leveres indpakket i stanniol, og ved prøvetagningens afslutning lukkes petriskålen og pakkes på ny grundigt ind et nyt stykke stanniol. Petriskålen opbevares herefter sammen med stationens sedimentprøve.

 Kontaminerings prøver: Én gang i løbet af hele MFS/Mikroplast togtet, udtages en lille prøve af skibets forskellige malinger der kan tænkes som mulige forureningskilder. Det kan fx både inkluderer maling dækket og på siderne (bundmaling). Prøverne skal være flager på et par mm i størrelse, og opbevares i små petriskåle.

Rekvisition

- En kopi af MFS rekvisitionen på stationen vedlægges gerne blandingsprøven, såfremt der er taget flere nedstik end 5 noter da gerne på rekvisition hvor mange nedstik der er tale om.
- Vedlæg også gerne kopi af MFS rekvisitionen på blankprøven.
- Ved kontamineringsprøven skal mærkes med fartøj og dato, hvis det skønnes hensigtsmæssigt kan MFS rekvisitions kopi også vedlægges her.

Anbefaling til prøvetageren:

- <u>Undgå især fleece beklædning</u>, men også anden beklædning af plast.
- Uld og bomuld er at foretrække under prøvetagningen og helst ikke noget der afgiver fibre.
- En god ting er, hvis man ikke bøjer sig hen over prøven, men tager prøven 'fra siden', da nedfald derved kan undgås.

Prøvetagningsudstyr:

- Udglødede syltetøjsglas (prøvebeholdere) og petriskåle (blankprøver, kontamineringsprøver) leveres af analyselaboratoriet.

Tabel 8. Kortlægning: Identificerede polymertyper, deres densitet, samt hvor mange partikler der blev fundet i scanning af det samlede dataset

Forkortelse og navn	Densitet (kg/m³)	Identificeret antal (N)
ABS (acrylonitrile butadiene styrene)	1070	10
Acrylic	1180	54
Acrylic Paint	1140	88
Alkyd	1200	27
Cellulose ester	1280	15
Epoxy Phenoxy resin	1200	40
EVA (ethylene vinyl acetate)	940	5
PA (polyamide)	1270	30
PAN Acrylic fibre	1184	48
PC (Polycarbonate)	1210	1
PE (polyethylene)	935	297
Polyester	1380	302
Polyhydroxy butyric acid	1000	2
POM (Polyoxymethylene)	980	1
PP (polypropylene)	905	481
PS (polystyrene)	1048	124
PU (polyurethane)	1290	40
PVC (polyvinyl chloride)	1380	57
PVOH (polyvinyl alcohol)	1250	1
Silicone	9650	26
Vinyl chloride copolymer	1360	5

Tabel 9. Lokal variation, Odense Fjord. Identificerede polymertyper, deres densitet, samt hvor mange partikler der blev fundet i scanning af det samlede dataset

Betegnelse	Densitet (kg/m³)	Identificeret antal (N)
ABS (acrylonitrile butadiene styrene)	1070	10
Acrylic	1180	30
Acrylic Paint	1140	203
Alkyd	1200	20
Cellulose ester	1280	12
Epoxy Phenoxy resin	1200	1256
PA (polyamide)	1270	31
PAN Acrylic fibre	1184	64
PC (Polycarbonate)	1210	8
PE (Polyethylene)	935	94
Polyester	1380	434
PP (polypropylene)	905	227
PS (polystyrene)	1048	70
PU (polyurethane)	1290	364
PU paint (Polyurethane paint)	1040	23
PVC (polyvinyl chloride)	1380	7
PVOH (polyvinyl alcohol)	1250	1
Vinyl chloride copolymer	1360	7

Spektre fra ATR-FTIR analyse (Figur 54 og Figur 55) af partikler vist i Figur 33 og Figur 34. Tabel 10 viser detaljer på den fundne PP mikroplast partikel.



Figur 54. ATR-FTIR spektrum og sammenligning med database spektre for den store PP partikel fra Langelandssund N

Tabel 10. Detaljer på måling af PP mikroplast partiklen fundet i prøven fra from Langelandssund N

Sample	Polymer	Areal	Perimeter	Perimeter FeretMax		Fiberlængde	Fiberlængde	Diameter	Cirkularitet	
		μm²	μm	μm	μm	μm	pixel	μm		
Langelandssund N	PP	131572	5540	2262	426	2722	2474	409	0.2	



Quality	Library	CAS#	Name
0.83564	ATR Demo Library (53)		wood

Figur 55. ATR-FTIR spektrum og sammenligning med database spektrum for den store PP partikel fra SJYLBME5001.

Spektre fra ATR-FTIR analyse af partikler vist i Figur 49. Tabel 10 viser detaljer på de fundne mikroplast partikler.

Sea Date Sea Reg	rch resu e: Thu f rch algo ions sea	ults for: Odense_2 Feb 03 10:18:39 202 orithm: Correlation arched: 3949.50-80	22 (GMT+01:00) 2.68					
Abs	0.10 0.05	Odense_2		\sim		\bigwedge	·····	Am
Abs	1.0 0.5	Poly(butyl meth Match:93.82 CAS Number:	acrylate) 9003-63-8			A	~~~~	Ann
Abs	1.0 0.5	Poly(hexyl meth Match:91.80 CAS Number:	nacrylate) 0-00-0	\sim		A		Am
Abs	1.0 0.5	Poly(methyl me Match:89.20 CAS Number:	thacrylate) (nom mw: 4 9011-14-7	00,000)	· · · · · · · ·		~~~	hunh
			3500	3000	2500 2000 Wavenumbers (cm-1)		1500	1000
	Search	h results list of ma	tches					
	1 2 3	Index Match 29 93.82 300 91.80 314 89.20	Compound Name Poly(butyl methacrylate) Poly(hexyl methacrylate) Poly(methyl methacrylate	e) (nom mw: 400,000)		Library Name Sprouse Polymers Sprouse Polymers Sprouse Polymers	s by ATR s by ATR s by ATR	
Sear Date Sear Regi	rch resu 2: Thu F rch algo ions sea	Its for: Odense_3 Feb 03 10:16:33 202 prithm: Correlation arched: 3949.50-80	22 (GMT+01:00) 2.68					
Abs	0.10 0.05	Odense_3					mm	
Abs	1.0 0.5	UCAR PKHW-3 Match:77.98 Chem Name:	85 Waterborne Phenoxy				hun	Ample
Abs	1.0 0.5	Poly(bisphenol Match:77.91 Aldrich Catalog	a-co-epichlorohydrin), f g No: 18123-4	nigh molecular weight		A 5	hun	hank
Abs	1.0 0.5	PHENOXY RES Match:77.83 SECONDARY	SIN #6 NAME: SPP PHENOX	Y			hin	m
		· · · · ·	3500	3000	2500 2000 Wavenumbers (cm-1))	1500	1000
	Search	h results list of mat	tches		พลงอานแมยาร (ปท-1)			
	1 2 3	Index Match 216 77.98 95 77.91 1501 77.83	Compound Name UCAR PKHW-35 Poly(bisphenol a-co-epic PHENOXY RESIN #6	hlorohydrin), high molecular	weight	Library Name HR Coatings Tech HR Aldrich Polym Polymer Additives	hnology iers s and Plasticizers	

Figur 57. Epoxy partikel fra Odense_3

Search results for: Odense_7 Date: Thu Feb 03 10:19:54 2022 (GMT+01:00) Search algorithm: Correlation Regions searched: 3949.50-802.68

								~~~
Abs	0.1	Odense_/					$\sim$	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
	1.0	Polyester (33%	soybean oil modi	ied phthalic alkyd)			Λ	
Abs	0.5	Match:68.00 CAS Number:	0-00-0	$\sim$			NM	winh
	1.0	Polyester (41%	soybean oil modi	ied phthalic alkyd)			Λ /	ΔΑ Δ.
Abs	0.5	Match:66.89						U'L M
		CAS Number:	0-00-0	$\sim$			1 mm	
	1.0	POLYESTER						
Abs	0.5	Match:65.37						٨
		SECONDARY	NAME: BMC 100	<u> </u>				malat
			3500	3000	2500	2000	1500	1000
					Wavenumbe	rs (cm-1)		
	Search	results list of mat	ches					
		Index Match	Compound Name			Librar	v Name	
	1	393 68.00	Dolvester (33% so	where oil modified phthalic alkyd)		Sprou	so Dolymors by ATD	

- Polyester (33% soybean oil modified phthalic alkyd) Polyester (41% soybean oil modified phthalic alkyd) POLYESTER
- 1 2 3 393 394 353 66.89 65.37

Sprouse Polymers by ATR Sprouse Polymers by ATR HR Polymer Additives and Plasticizers

Figur 58. Polyester particle from Odense_7

Tabel 11. Detaljer på måling af de mikroplast partiklen fundet i Odense grid prøverne

Partikel no.	Polymer	Aral	Perimeter FeretMax Feret		FeretMin	Fiberlængde	Fiberlængde	Diameter	Cirkularitet
		μm²	μm	μm	μm	μm	pixel	μm	
Odense_2	Polyester	4664792	10400	3919	2181	4048	1840	2437	0.6
	Polyester	169068934	63454	20188	13174	24951	11341	14672	0.7
Odense_3	Ероху	1205343	5752	1588	1267	2367	2152	1239	0.8
Odense_7	Polyester	1580982	6003	1813	1333	2320	2109	1419	0.8

	ARH 170006	KBH1723	Langelands- sund N	MCR230004	NORS 6	NORS 7	NORS- Kattegat V	SJYFFSB500 2	SJYLBME500 1	SSJ230022	VIB3702-1	VIB3716-1
KBH1723	0.32		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Langelands-sund N	0.52	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MCR230004	0.42	0.15	0.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NORS 6	0.16	<0.05	0.51	0.47		-	-	-	-	-	-	-
NORS 7	0.82	0.30	0.81	0.52	0.21	-	-	-	-	-	-	-
NORS-Kattegat V	<0.05	0.33	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-	-	-	-	-	-
SJYFFSB5002	0.85	0.42	0.54	0.37	0.06	0.85	<0.05	-	-	-	-	-
SJYLBME5001	0.21	0.63	0.14	<0.05	<0.05	0.20	<0.05	0.42	-	-	-	-
SSJ230022	<0.05	<0.05	0.47	0.49	0.99	0.19	<0.05	<0.05	<0.05	-	-	-
VIB3702-1	0.85	0.16	0.64	0.42	0.07	0.93	<0.05	0.70	<0.05	<0.05	-	-
VIB3716-1	0.33	0.63	0.16	<0.05	<0.05	0.28	<0.05	0.49	0.81	<0.05	0.12	-
VIB3727-1	0.08	<0.05	0.47	0.50	0.85	0.16	<0.05	0.07	<0.05	0.85	<0.05	<0.05

Tabel 12: Parvis Wilcox test på de prøvetagede stationer i kortlægningen versus mikroplastens længste dimension

	ARH 170006	KBH1723	Langelands- sund N	MCR230004	NORS 6	NORS 7	NORS- Kattegat V	SJYFFSB500 2	SJYLBME500 1	SSJ230022	VIB3702-1	VIB3716-1
KBH1723	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Langelands-sund N	0.94	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MCR230004	0.46	< 0.05	0.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NORS 6	0.13	< 0.05	0.13	0.39	-	-	-	-	-	-	-	-
NORS 7	0.37	< 0.05	0.47	0.97	0.47	-	-	-	-	-	-	-
NORS-Kattegat V	< 0.05	0.47	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	-	-	-	-	-	-
SJYFFSB5002	0.81	0.06	0.96	0.40	0.07	0.37	< 0.05	-	-	-	-	-
SJYLBME5001	0.13	0.10	0.42	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.33	-	-	-	-
SSJ230022	< 0.05	< 0.05	0.15	0.47	0.96	0.73	< 0.05	< 0.05	< 0.05	-	-	-
VIB3702-1	0.58	< 0.05	0.66	0.59	0.09	0.56	< 0.05	0.53	< 0.05	< 0.05	-	-
VIB3716-1	0.08	0.27	0.32	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.21	0.67	< 0.05	< 0.05	-
VIB3727-1	< 0.05	< 0.05	0.13	0.33	0.97	0.39	< 0.05	0.05	< 0.05	0.50	< 0.05	< 0.05

Tabel 13: Parvis Wilcox test på de prøvetagede stationer i kortlægningen versus mikroplastens masse

ABS       Acrylic       Paint       Alkyd       Cellu- lose       Pheno xy ester       FEVA       PA       PAN_Acrylic fiber       PC       PE       Polyes       Dotyric acid       POM       PP       PS       PU       PVC         Acrylic       0.38       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       - <td< th=""><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Poly- hydr-</th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Ероху</th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th></td<>							Poly- hydr-							Ероху						
ABS       Acrylic       Paint       Alkyd       ester       resin       EVA       PA       fiber       PC       PE       ter       acid       POM       PP       PS       PU       PVC         Acrylic       0.38       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       - <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th>оху</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th>PAN_</th> <th></th> <th></th> <th>Pheno</th> <th>Cellu-</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th>							оху				PAN_			Pheno	Cellu-					
Add       Addyne       Paint       Akyd       ester       LVA       PA       Index       PC       PL       Left       acid       POW       PF       P3       PO       PVC         Acrylic       0.38       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -	Sili-	DVC	DU	DS	DD	POM	butyric	Polyes	DE	PC.	Acrylic	DA	E\/A	xy	lose	Alkyd	Acrylic Paint	Acrulic	ARS	
Acrylic       0.38       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -		FVC	FU	гэ	FF	FOIVI	aciu	lei	ΓL.	FC	libei	FA	LVA	TESIT	ester	Акуи	Faill	Actylic	ADS	
Act yitc       Paint       0.75       0.22       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.38	Acrylic
Alkyd       0.93       0.16       0.66       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.22	0.75	Paint
Cellulose_ ester       0.78       0.64       1.00       0.85       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       - <th< td=""><td></td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>_</td><td>-</td><td>-</td><td>_</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>0.66</td><td>0.16</td><td>0.93</td><td>Alkvd</td></th<>		-	-	-	-	-	-	-	_	-	-	_	-	-	-	-	0.66	0.16	0.93	Alkvd
ester       0.78       0.64       1.00       0.85       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -																				Cellulose_
Epoxy_       Phenoxy       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       -       - <t< td=""><td></td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>0.85</td><td>1.00</td><td>0.64</td><td>0.78</td><td>ester</td></t<>		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.85	1.00	0.64	0.78	ester
Phenoxy         organization         organization																				Epoxy_
EVA         0.90         0.41         0.66         0.88         0.78         0.38         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -		_	-	_	-	-	_	_	_	_	_	_	-	_	0.68	0.15	0.16	0.90	0.29	Phenoxy resin
PA 0.90 0.41 0.66 0.88 0.78 0.38														0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	51/4
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.38	0.78	0.88	0.66	0.41	0.90	EVA
		-	- !	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.95	0.33	0.81	1.00	0.75	0.16	0.99	PA
PAN																				PAN_
Activity         0.38         < 0.05         < 0.11         0.11         < 0.05         0.64         0.15         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -         -		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	0.64	< 0.05	0.11	0.11	< 0.05	< 0.05	0.38	fibre
PC 0.65 0.93 0.66 0.68 0.90 0.85 0.86 0.85 0.65		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.65	0.85	0.86	0.85	0.90	0.68	0.66	0.93	0.65	РС
PE 1.00 < 0.05 0.55 1.00 0.76 0.07 0.90 1.00 < 0.05 0.75		-	-	-	-	-	-	-	-	0.75	< 0.05	1.00	0.90	0.07	0.76	1.00	0.55	< 0.05	1.00	PE
Polyester 0.95 0.09 0.75 0.91 0.86 0.24 0.88 0.87 < 0.05 0.83 0.73		-	-	-	-	-	-	-	0.73	0.83	< 0.05	0.87	0.88	0.24	0.86	0.91	0.75	0.09	0.95	Polyester
Polyhydroxy																				Polyhydroxy
butyric acid 0.46 0.86 0.39 0.38 0.75 0.71 0.68 0.58 0.38 1.00 0.57 0.65		-		-	-	-	-	0.65	0.57	1.00	0.38	0.58	0.68	0.71	0.75	0.38	0.39	0.86	0.46	butyric acid
POM 0.83 0.95 0.66 0.68 0.90 0.90 0.86 0.86 0.65 1.00 0.76 0.85 1.00		-	-	-	-	-	1.00	0.85	0.76	1.00	0.65	0.86	0.86	0.90	0.90	0.68	0.66	0.95	0.83	POM
PP 1.00 < 0.05 0.12 0.86 0.62 < 0.05 0.89 0.86 < 0.05 0.57 0.56 0.27 0.34 0.61		-	_	-	-	0.61	0.34	0.27	0.56	0.57	< 0.05	0.86	0.89	< 0.05	0.62	0.86	0.12	< 0.05	1.00	РР
PS 0.94 < 0.05 0.59 0.94 0.81 < 0.05 0.86 0.96 < 0.05 0.64 0.95 0.90 0.38 0.65 0.57		-	-	-	0.57	0.65	0.38	0.90	0.95	0.64	< 0.05	0.96	0.86	< 0.05	0.81	0.94	0.59	< 0.05	0.94	PS
PU 0.53 0.89 0.39 0.34 0.83 0.95 0.57 0.38 < 0.05 0.86 0.16 0.35 0.75 0.86 < 0.05 0.16		-	-	0.16	< 0.05	0.86	0.75	0.35	0.16	0.86	< 0.05	0.38	0.57	0.95	0.83	0.34	0.39	0.89	0.53	PU
PVC 0.76 < 0.05 < 0.05 0.35 0.33 < 0.05 0.90 0.62 0.29 0.63 0.34 0.25 0.35 0.64 0.35 0.16 < 0.05 -		-	< 0.05	0.16	0.35	0.64	0.35	0.25	0.34	0.63	0.29	0.62	0.90	< 0.05	0.33	0.35	< 0.05	< 0.05	0.76	PVC
PVOH 0.66 0.65 0.38 0.36 0.68 0.41 0.86 0.42 0.38 1.00 0.41 0.55 0.86 1.00 0.35 0.38 0.57 0.37		0.37	0.57	0.38	0.35	1.00	0.86	0.55	0.41	1.00	0.38	0.42	0.86	0.41	0.68	0.36	0.38	0.65	0.66	PVOH
Silicone < 0.05 0.18 < 0.05 < 0.05 0.08 < 0.05 0.17 < 0.05 < 0.05 0.86 < 0.05 < 0.05 0.90 0.86 < 0.05 < 0.05 0.07 < 0.05	0.57 -	< 0.05	0.07	< 0.05	< 0.05	0.86	0.90	< 0.05	< 0.05	0.86	< 0.05	< 0.05	0.17	< 0.05	0.08	< 0.05	< 0.05	0.18	< 0.05	Silicone
Vinyl	0.86 0.38	0.65	0.80	0.86	0.75	1.00	0.85	0.95	0.97	1.00	0.46	0.91	0.86	0.80	1.00	0.86	0.91	0.86	0.97	Vinyl chloride

#### Tabel 14: Parvis Wilcox test på de prøvetagede stationer i kortlægningen versus mikroplastens længste dimension

#### Tabel 15: Parvis Wilcox test på polymer type i kortlægningen versus mikroplastens masse

	ABS	Acry- lic	Acry- lic Paint	Alkyd	Cellu- lose_ ester	Epoxy Phen- oxy resin	EVA	PA	PAN Acry- lic fiber	РС	PE	Poly- ester	Poly- Hydr- oxy buty- ric acid	POM	РР	PS	PU	PVC	РVОН	Sili- cone
Acrylic	0.49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acrylic Paint	0.91	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alkyd	1.00	0.18	0.83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cellulose_ ester	0.48	1.00	0.31	0.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Epoxy_ Phenoxy resin	0.38	1.00	0.05	0.16	0.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EVA	0.99	1.00	0.85	0.79	0.99	0.99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
РА	0.52	0.91	0.34	0.29	0.97	0.80	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PAN_Acrylic fibre	0.86	< 0.05	0.45	0.84	0.19	< 0.05	0.67	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
РС	0.95	0.97	0.95	1.00	0.99	0.93	1.00	1.00	0.97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PE	1.00	0.07	0.94	0.99	0.40	0.10	0.84	0.33	0.69	0.99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyester	0.83	0.52	0.51	0.55	0.78	0.51	0.99	0.79	0.18	1.00	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyhydroxy butyric acid	0.58	0.80	0.35	0.43	0.70	0.77	0.99	0.69	0.46	0.91	0.51	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-
POM	0.83	0.95	0.52	0.69	0.80	0.95	1.00	0.85	0.78	1.00	0.70	0.80	1.00	-	-	-	-	-	-	-
РР	0.97	0.05	0.99	0.85	0.37	< 0.05	0.84	0.31	0.46	1.00	0.90	0.18	0.45	0.55	-	-	-	-	-	-
PS	1.00	0.05	0.91	1.00	0.31	< 0.05	0.81	0.20	0.78	0.99	0.99	0.23	0.43	0.55	0.79	-	-	-	-	-
PU	0.55	0.99	0.35	0.41	0.95	0.86	0.99	1.00	0.11	0.97	0.31	0.79	0.79	0.77	0.31	0.26	-	-	-	-
PVC	0.64	< 0.05	0.05	0.38	< 0.05	< 0.05	0.49	< 0.05	0.69	0.79	0.13	< 0.05	0.31	0.49	< 0.05	0.16	< 0.05	-	-	-
PVOH	0.69	0.58	0.38	0.31	0.55	0.49	0.91	0.49	0.39	1.00	0.47	0.55	1.00	1.00	0.38	0.39	0.61	0.37	-	-
Silicone	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.39	< 0.05	< 0.05	0.37	< 0.05	< 0.05	0.89	0.79	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.79	-
Vinyl chloride copolymer	0.80	0.99	0.77	0.67	1.00	1.00	0.99	0.97	0.67	1.00	0.78	0.95	0.99	1.00	0.77	0.70	0.99	0.55	0.91	0.58

	Odense_1	Odense_10	Odense_11	Odense_12	Odense_13	Odense_2	Odense_3	Odense_4	Odense_5	Odense_6	Odense_7	Odense_8
Odense_10	0.87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Odense_11	0.58	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Odense_12	0.98	0.49	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Odense_13	0.89	0.07	0.07	0.41	-	-	-	-	-	-	-	-
Odense_2	0.39	< 0.05	0.44	< 0.05	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-
Odense_3	0.87	0.95	< 0.05	0.81	0.35	< 0.05	-	-	-	-	-	-
Odense_4	0.95	0.46	0.07	0.89	0.81	< 0.05	0.81	-	-	-	-	-
Odense_5	0.95	0.81	0.84	0.88	1	0.7	0.86	0.95	-	-	-	-
Odense_6	0.9	0.86	< 0.05	0.86	0.34	< 0.05	0.89	0.86	0.88	-	-	-
Odense_7	0.95	0.81	< 0.05	0.87	0.34	< 0.05	0.89	0.86	0.87	0.95	-	-
Odense_8	0.35	< 0.05	0.41	< 0.05	< 0.05	0.98	< 0.05	< 0.05	0.49	< 0.05	< 0.05	-
Odense_9	0.81	< 0.05	0.37	< 0.05	0.54	0.09	0.07	0.34	0.89	< 0.05	< 0.05	0.07

Tabel 16: Parvis Wilcox test på de prøvetagede stationer i Odense gridet versus mikroplastens længste dimension

Tabel 17: Parvis Wilcox test på de prøvetagede stationer i Odense gridet versus mikroplastens masse

	Odense_1	Odense_10	Odense_11	Odense_12	Odense_13	Odense_2	Odense_3	Odense_4	Odense_5	Odense_6	Odense_7	Odense_8
Odense_10	0.94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Odense_11	0.14	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Odense_12	0.72	0.15	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Odense_13	0.54	0.05	< 0.05	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-
Odense_2	0.11	< 0.05	0.47	< 0.05	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-
Odense_3	0.91	0.98	< 0.05	0.37	0.19	< 0.05	-	-	-	-	-	-
Odense_4	0.52	0.14	0.06	0.64	0.94	< 0.05	0.27	-	-	-	-	-
Odense_5	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	-	-	-	-
Odense_6	0.94	0.59	< 0.05	0.54	0.27	< 0.05	0.68	0.45	< 0.05	-	-	-
Odense_7	0.94	0.94	< 0.05	0.16	0.06	< 0.05	0.94	0.19	< 0.05	0.62	-	-
Odense_8	< 0.05	< 0.05	0.28	< 0.05	< 0.05	0.94	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	-
Odense_9	0.23	< 0.05	0.14	< 0.05	0.15	0.08	< 0.05	0.38	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05

			Acrulic		Cellulos	Epoxy_ Phenox		PAN_			Delvest				DLL pain		
	ABS	Acrylic	Paint	Alkyd	e_ ester	y resin	PA	fibre	PC	PE	er	РР	PS	PU	t t	PVC	PVOH
Acrylic	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acrylic Paint	0.98	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alkyd	0.43	< 0.05	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cellulose_ ester	0.13	0.81	< 0.05	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Epoxy_ Phenoxy resin	0.12	0.66	< 0.05	< 0.05	0.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PA	0.98	< 0.05	0.82	0.42	0.09	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PAN_ Acrylic fibre	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PC	0.60	< 0.05	0.50	0.77	< 0.05	< 0.05	0.65	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PE	0.55	< 0.05	0.05	0.96	< 0.05	< 0.05	0.43	< 0.05	0.93	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyester	0.72	< 0.05	0.12	0.64	< 0.05	< 0.05	0.65	< 0.05	0.89	0.50	-	-	-	-	-	-	-
РР	0.57	< 0.05	< 0.05	0.76	< 0.05	< 0.05	0.46	< 0.05	0.96	0.82	0.56	-	-	-	-	-	-
PS	0.80	0.13	0.71	0.34	0.26	< 0.05	0.73	< 0.05	0.48	0.16	0.32	0.10	-	-	-	-	-
PU	0.45	0.16	< 0.05	< 0.05	0.30	< 0.05	0.15	< 0.05	0.15	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.34	-	-	-	-
PU paint	0.60	< 0.05	0.34	0.76	< 0.05	< 0.05	0.60	< 0.05	0.92	0.77	0.98	0.96	0.40	< 0.05	-	-	-
PVC	0.50	< 0.05	0.22	0.77	0.06	< 0.05	0.43	0.34	0.60	0.66	0.51	0.55	0.36	< 0.05	0.40	-	-
PVOH	0.50	0.65	0.38	0.34	0.71	0.48	0.40	0.25	0.40	0.40	0.46	0.34	0.50	0.47	0.24	0.43	-
Vinyl chloride copolymer	0.40	< 0.05	0.13	0.48	< 0.05	< 0.05	0.33	0.34	0.65	0.66	0.48	0.46	0.34	< 0.05	0.44	0.89	0.42

#### Tabel 18: Parvis Wilcox test på polymer type i Odense gridet versus mikroplastens længste dimension

	ADS	Acrulia	Acrylic	Allard	Cellu- lose	Epoxy Phen- oxy		PAN Acrylic		55	Poly-		DC	DLL	PU	DVC	DVOU
Acrylic	ABS 0.36	ACTYLIC	Paint	Аікуй	ester	resin	PA -		PC -	-	ester	-	-	-	paint -	-	РV0П -
Acrylic Paint	0.85	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alkyd	0.71	0.08	0.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cellulose_ester	0.32	0.67	< 0.05	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Epoxy_Phenoxy resin	0.21	0.93	< 0.05	< 0.05	0.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
РА	0.74	0.38	0.33	0.37	0.21	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PAN_Acrylic fibre	0.19	< 0.05	< 0.05	0.15	< 0.05	< 0.05	< 0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
РС	0.56	0.11	0.56	0.77	< 0.05	< 0.05	0.30	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PE	0.72	< 0.05	0.62	0.97	< 0.05	< 0.05	0.30	< 0.05	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyester	1.00	0.07	0.59	0.60	0.06	< 0.05	0.53	< 0.05	0.53	0.38	-	-	-	-	-	-	-
РР	0.91	0.13	0.51	0.56	0.10	< 0.05	0.60	< 0.05	0.44	0.38	0.91	-	-	-	-	-	-
PS	0.61	0.57	0.13	0.35	0.39	0.29	0.83	< 0.05	0.27	0.13	0.30	0.36	-	-	-	-	-
PU	0.46	0.60	< 0.05	0.07	0.30	< 0.05	0.55	< 0.05	0.11	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.73	-	-	-	-
PU paint	0.55	< 0.05	0.36	0.69	< 0.05	< 0.05	0.12	0.25	0.99	0.60	0.30	0.21	0.09	< 0.05	-	-	-
PVC	0.44	0.05	0.20	0.46	< 0.05	< 0.05	0.12	0.91	0.51	0.39	0.20	0.22	0.20	< 0.05	0.49	-	-
PVOH	0.65	0.91	0.48	0.60	0.94	0.80	0.76	0.38	0.39	0.54	0.57	0.64	0.81	0.71	0.21	0.62	-
Vinyl chloride copolymer	0.49	< 0.05	0.30	0.58	< 0.05	< 0.05	0.15	0.64	0.71	0.54	0.31	0.31	0.21	< 0.05	0.60	0.60	0.42

#### Tabel 19: Pairwise Wilcox test on the polymer type versus mikroplastens masse