

Mariehamn Stad, Stadskansliet

Mikroplaster och läkemedel Mariehamns Stad 2017 - Datasammanställning

2018-01-25

Författare och kontakt: Kalle Haikonen (kalle.haikonen@ivl.se), Johan Fång och Gunnar Thorsén. IVL Svenska Miljöinstitutet

Sammanfattning

På uppdrag av Mariefhamns Stad undersöktes förekomst av mikroskopiska plastpartiklar (mikroplast) i två dagvattenprover (Nabben och Lilla Holmen) och två vattenprover från Lotsbroverket (inkommande och utgående vatten). Utöver mikroplaster så undersöktes även förekomst av läkemedel och hormoner i det utgående vattnet från Lotsbroverket. Samtliga vattenprover skickades till IVL Stockholm för analys. I datasammanställningen delas mikroplasten upp i kategorierna plastfibrer och plastfragment (övriga former). Utöver mikroplast så undersöktes även mängd icke-syntetiska fibrer (t.ex. ull och bomull) samt förbränningspartiklar och partiklar av syntetgummi (SBR) från fordonsdäck. Då det inte går att särskilja förbrännings- och SBR-partiklarna som är <math><30\ \mu\text{m}</math> från varandra så kategoriseras dessa gemensamt som svarta partiklar. Alla dessa fibrer och partiklar (inkl. mikroplast) kategoriseras som *mikroskräp*. Provtagningar utfördes under september och oktober 2017 av personal anlitad av Mariefhamn Stad. Vattenproverna skickades till IVL för analys (se metod för närmare beskrivning av analys av mikroplaster, läkemedel och hormoner).

De viktigaste resultaten från studien var följande:

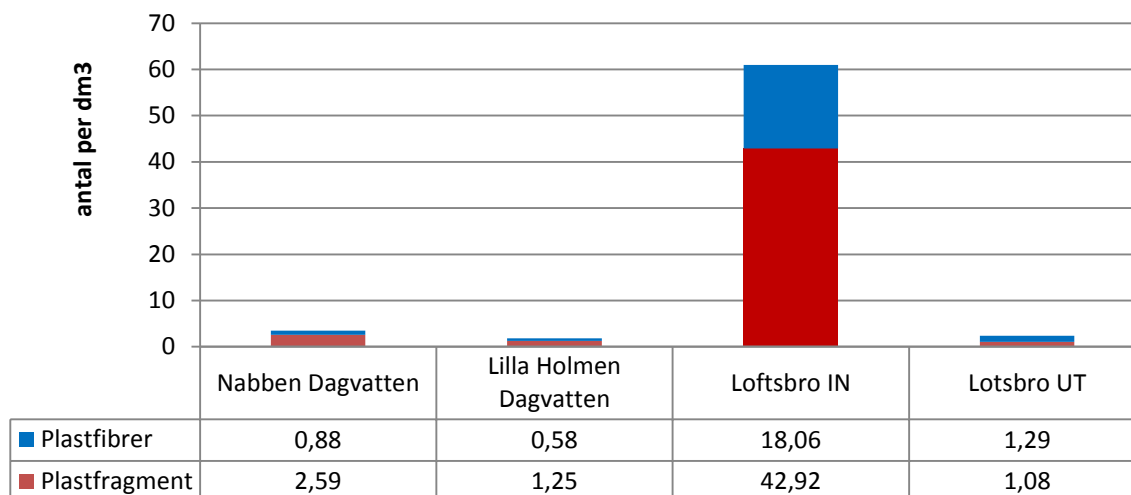
Antalet mikroplastpartiklar (fibrer och fragment) $\geq 10\ \mu\text{m}$ (summan på 300, 100 och $10\ \mu\text{m}$ -filtren) i dagvattnet varierade mellan ca 2 till 5 per dm^3 , med högst koncentration vid Nabben (Tabell 1). Antalet svarta partiklar $\geq 10\ \mu\text{m}$ i dagvattnet varierade mellan ca 7700 till 10600, med högst koncentration vid Nabben (Tabell 2).

Antalet mikroplastpartiklar (fibrer och fragment) $\geq 10\ \mu\text{m}$ i Lotsbroverket varierade mellan ca 2 till 61 per dm^3 , med högst koncentration i det inkommande vattnet (Tabell 1). Antalet svarta partiklar $\geq 10\ \mu\text{m}$ i dagvattnet varierade mellan ca 700 till 30200, med högst koncentration i det inkommande vattnet (Tabell 2).

Den stora mängden partikulärt material i vattenproverna gjorde att endast en mindre fraktion av proverna kunde filtreras genom $10\ \mu\text{m}$ -filter samt svarta-partiklar inte kunde kvantifieras till fullo (endast en mindre del av proverna kvantifierades). Antalet mikroskräp i fraktionen $10\text{-}100\ \mu\text{m}$ är således en uppskattning och antalet kan vara underskattat.

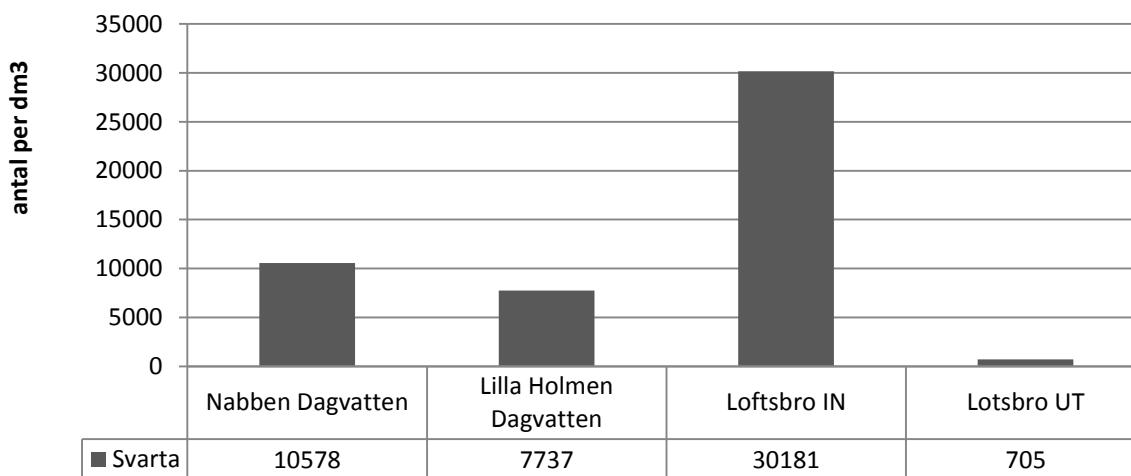
Antal mikroplastpartiklar per filter ökade generellt med minskad maskstorlek. Räknet per dm^3 vatten så återfanns mellan 78 - 96 % av allt mikroplast (plastfibrer och plastfragment) på $10\ \mu\text{m}$ -filtrena. Samtliga svarta partiklar återfanns på $10\ \mu\text{m}$ -filtrena.

Summa mikroplast $\geq 10 \mu\text{m}$



Figur 1. Summan av mikroplastpartiklar (fragment och fibrer) funna på alla filterstorlekar (300, 100 och 10 μm).

Summa svarta partiklar $\geq 10 \mu\text{m}$



Figur 2. Summan av svarta partiklar (förbrännings- och SBR-partiklar) funna på alla filterstorlekar (300, 100 och 10 μm).

Mängden mikroplastpartiklar i det inkommande och utgående vattnet från Lotsbroverket ligger i samma storleksordning som man fann i en tidigare studie av tre svenska avloppsreningsverk (Magnusson och Wahlberg 2014, Tabell 1). Det utgående vattnet från Lotsbroverket hade dock något högre koncentration av plastpartiklar $\geq 300 \mu\text{m}$ än reningsverken i studien av Magnusson och Wahlberg. Detta kan eventuellt förklaras genom skillnader i provtagningsmetod mellan de olika studierna. Till det utgående vattnet i den här studien användes ett filter med mindre porer ($10\mu\text{m}$) än i Magnussons och Wahlgrens studie, men till det inkommande vattnet var man tvungen att ha filter med större maskor ($20\mu\text{m}$) för att kunna få igenom något vatten. Resultaten för både inkommande och utgående vatten i ungefär samma storleksordning som man fann i studien av Magnusson och Wahlberg 2014.

Resultatet i denna studie visar att mikroplast i fraktionen $>300 \mu\text{m}$ i dagvattnet var något högre än i kustvattnet utanför Bohuslän (Norén, Norén och Magnusson 2014) (Tab. 1). I den mindre fraktionen ($>10 \mu\text{m}$) så var mängden mikroplast betydligt lägre jämfört med flera provtagningslokaler längs Bohuskusten (Tab. 1)

Resultaten i denna studie är inte direkt jämförbara med resultaten i de andra studierna då provtagningsmetoderna skiljer sig åt.

Tabell 1. Jämförelse av resultat från denna studie med mängden mikroplast i inkommande och utgående vatten från svenska avloppsreningsverk (ARV) (Magnusson och Wahlberg 2014) och i kustvatten utanför Bohuslän (Norén, Norén och Magnusson 2014). Notera att fraktionerna ≥ 20 och $\geq 10\mu\text{m}$ även inkluderar partiklar funna 100 och $100\text{-}\mu\text{m}$ -filtrena. Notera att det är antal mikroplastpartiklar (fibrer och fragment) per kubikmeter (m^3)

Antal mikroplast per m^3

	$\geq 300 \mu\text{m}$	$\geq 20 \mu\text{m}$	$\geq 10 \mu\text{m}$ (mikroplast)
Inkommande i svenska ARV	7 000 - 30 000	20 000 - 80 000	-
Utgående i svenska ARV	9 - 90	1 340 - 9 330	-
Kustvatten utanför Bohuslän	0 - 6	-	0 – 76 000*
Inkommande Lotsbroverket	6 300	61 000	
Utgående Lotsbroverket	245		2000**
Dagvatten Mariehamn	0 – 40		1 750 – 3185**

*I detta resultat är även icke syntetiska mikrofibrer inräknade

** I detta resultat är endast mikroplaster (fragment och fibrer) inräknade.

Utav 24 testade läkemedel hittades 20 i koncentrationer som översteg den lägsta kvantifieringsgränsen. Det läkemedel som hade högst koncentration var Hydrochlorothiazide (2200 ng/l) som är ett urindrivande och blodtryckssänkande läkemedel. Näst högst koncentration hade läkemedlet Diclofenac (1500 ng/l) som tillhör gruppen icke-steroida antiinflammatoriska medel (NSAID). Diclofenac lindrar smärta och har en inflammationshämmande effekt. Samtliga koncentrationer finns i tabell X.

I en studie där bland annat koncentration läkemedel och hormoner i utgående vatten från tre svenska avloppsreningsverk undersöktes (Fick et al. 2014), inkluderades 19 av de 24 läkemedel som undersöktes i denna studie. Elva av dessa återfanns med högre koncentration i det utgående vattnet från Lotsbroverket jämfört med det högsta uppmätta värdet i det utgående vattnet från de svenska reningsverken (Tabell 2). Resterande åtta läkemedels koncentration låg inom det koncentrationsintervall som uppmättes i den svenska studien (Tabell 2).

Tabell 2. Jämförelse av resultat från denna studie med koncentration läkemedel i utgående vatten från tre svenska avloppsreningsverk (ARV) (Fick et al. 2014).

Koncentration (ng/dm³) läkemedel
i utgående vatten från ARVs

Substans	Tre svenska ARV (Fick et al. 2014)	Lotsbroverket
Atenolol	28-180	490
Bisoprolol	39-96	260
Caffeine	*-1100	*
Carbamazepine	190-380	640
Citalopram	*	360
Diclofenac	300-840	1500
Fluoxetine	5.5-9.2	14
Ibuprofen	*	7
Ketoprofen	12-140	64
Metoprolol	710-1500	1300
Naproxen	11-260	50
Oxazepam	170-280	680
Paracetamol	36-84	69
Propranolol	56-83	91
Ranitidine	*	49
Risperidone	*	*
Sertralin	16-34	25
Simvastatin	*	*
Terbutaline	3.8-14	18

*Mindre än värden (<) avser lägsta kvantifieringsgräns (LOQ, S/N=10)

Alla testade hormoner (Östrogen, Östradiol och Etinylöstradiol) hittades i koncentrationer som översteg den lägsta kvantifieringsgränsen. Högst koncentration hade Östrogen (6.5 ng/l) och näst högst koncentration hade Östradiol (0.55 ng/l). Samtliga koncentrationer låg i nivå med det som tidigare uppmätts i svenska ARV (Fick et al. 2014) (Tabell 3).

Tabell 3. Jämförelse av resultat från denna studie med koncentration hormoner i utgående vatten från tre svenska avloppsreningsverk (ARV) (Fick et al. 2014).

Koncentration (ng/dm³) hormoner
i utgående vatten från ARVs

	Östron	Östradiol	Etinylöstradiol
Tre svenska ARV*	<0.23 - 25	<0.12-0.76	<0.38 - 23
Lotsbroverket	6.5	0.22	0.55

Metoder

Under september och oktober samlade VA-personal anlitade av Mariehamns Stad in samtliga prover. Proverna sändes omgående till IVL i Stockholm för analys av mikroplaster, läkemedel och hormoner.

Val av storlek på maskstorlek

Mikroskräp brukar definieras som skräppartiklar <5 mm. Någon generell konsensus om en nedre gräns för partikelstorlek i begreppet "mikroskräp" finns dock inte. För att samla upp mikroskräppartiklar som finns i vatten används någon form av filter. Maskstorleken på filtret avgör hur små partiklar som kommer att kunna fångas upp och analyseras. I denna studie valdes filter med maskstorlek 300, 100 och 10 µm. 300 µm valdes dels för att grovfiltrera proverna samt för att kunna jämföra resultat med tidigare mikroskräpstudier som utförts både i kustvatten och i avloppsreningsverk. 100 µm-filter valdes som ett mellanfilter dels för att grovfiltrera vattnet innan filtrering genom 10 µm-filter samt för att vi i tidigare studier har sett att det finns mer partiklar på detta filter jämfört med 300 µm. Filter med maskstorlek på 10 µm valdes som nedre gräns eftersom där fångas den minsta storlek av plastpartiklar som går att studera med hjälp av ljusmikroskop, vilket är en stor analytisk fördel.

Analys av mikroplaster

På IVLs laboratorium filtrerades vattenproverna sekventiellt d.v.s. vattnet filtrerades först genom ett 300 µm-filter, därefter genom ett 100 µm-filter och slutligen genom ett 10 µm-filter. En fördel med att succesivt minska maskorna på filtrena är att mängden partiklar på efterföljande filtret inte blir lika stor, vilket innebär att en större volym vatten kan filtreras innan filtret täpps igen.

Alla vattenprover innehöll mycket partikulärt material som var <100 µm, därför kunde endast en mindre del av proverna filtreras genom 10 µm-filtrena. Se tabell 4 för filtrerade volymer.

Efter filtrering granskades varje filter optiskt under stereomikroskop med upp till 60x förstoring (ner till 100 µm-filter) eller ljusmikroskop med 100x förstoring (10 µm-filter). Mikroskräppetpartiklar delades in i två kategorier: fibrer och fragment (övriga former). Mikroskräppet delades in även som syntetiska och icke syntetiska partiklar. Detta gjordes genom att observera karakteristiska morfologiska drag. Vid tveksamhet om en viss partikel bestod av syntetiskt eller icke-syntetiskt material plockades den upp med en pincett och lades på ett objektglas som hölls över lågan från en spritlampa. Partiklar och fibrer som smälte bedömdes vara av syntetiskt material (plast) och partiklar och fibrer som inte smälte bedömdes vara av icke-syntetiskt material (t.ex. bomull, ull, cellulosa eller mineraler). Plastpartiklar och fibrer (plast och icke-syntetiska) delades in i grupper baserat på färg (bilaga A). Vattenproverna bearbetades och analyserades av IVL under december 2017.

Vid allt filtrerings- och analysarbete användes kläder och utrustning som minimerade risken för kontaminering av fibrer eller annat material.

Tabell 4. Volym vatten som filtrerats per prov.

Lokal	Filter	Volym (dm ³)	Filter	Volym (dm ³)	Filter	Volym (dm ³)
Nabben	300	24.7	100	24.7	10	1.57
Lilla Holmen	300	26.1	100	26.1	10	4
Lotsbro IN	300	4.45	100	4.45	20	0.9
Loftsbro UT	300	24.5	100	24.5	10	4

Analys av läkemedel

Vattenprovet extraherades och uppkoncentrerades med hjälp av fastfaskolonn (HLB). Analys har skett med HPLC-MS/MS på IVL:s laboratorium i Stockholm. 13C15N-Karbamazepin, 13C6-Diklofenak, 13C6-Hydroklortiazid och d3-Ibuprofen har använts som internstandarder för kvantifiering

Analys av hormoner

Vattenprovet extraherades och uppkoncentrerades med hjälp av fastfaskolonner (ENV+ samt PSA). Analys utfördes med HPLC-MS/Orbitrap på IVL:s laboratorium i Stockholm. 2D5-E2 och 2D4-EE2 har använts som internstandarder för kvantifiering.

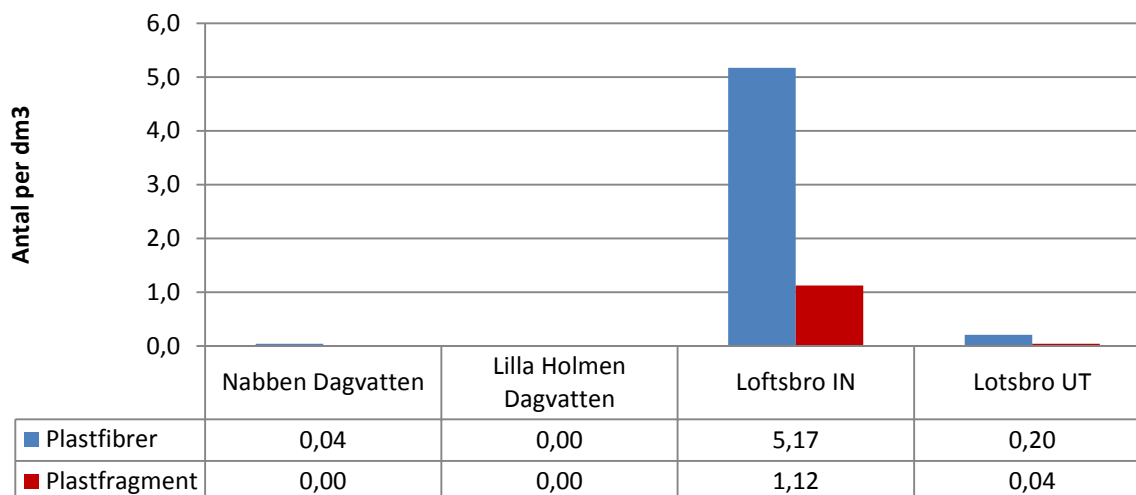
Resultat Mikroplaster

I alla vattenprover hittades mikroplastpartiklar samt svarta partiklar som förmodas vara förbränningspartiklar och fragmenterat styrenbutadiengummi SBR (fordonsdäck). Lägst koncentration partiklar återfanns på 300 µm-filtrena och högst koncentration fanns på 10 µm-filtrena. Högst antal mikroplast- och svarta partiklar fanns i det inkommande vattnet till Lotsbroverket (Lotsbro IN). I Lotsbro IN fanns även en okvantifierbar mängd transparenta icke-syntetiska fibrer (pappersfibrer). Dessa fibrer har inte räknats i detta vattenprov således är mängden icke-syntetiska fibrer grovt underskattad i detta prov. Den stora mängden av dessa fibrer har med största sannolikhet påverkat möjligheten att upptäcka vita/transparenta plastfibrer och fragment, antalet av dessa är alltså sannolikt underskattat.

>300 µm

Plastfibrer hittades på alla 300 µm-filter förutom Nabben, med högst koncentration i Lotsbro IN (Fig. 3). Plastfragment fanns på två 300 µm-filter: Lotsbro IN och UT, med högst koncentration i Lotsbro IN. Inga svarta partiklar hittades på 300 µm-filtrena. Icke-syntetiska fibrer fanns på alla filter med högst koncentration i Lotsbro IN (Bilaga A).

Mikroplast på 300µm-filter

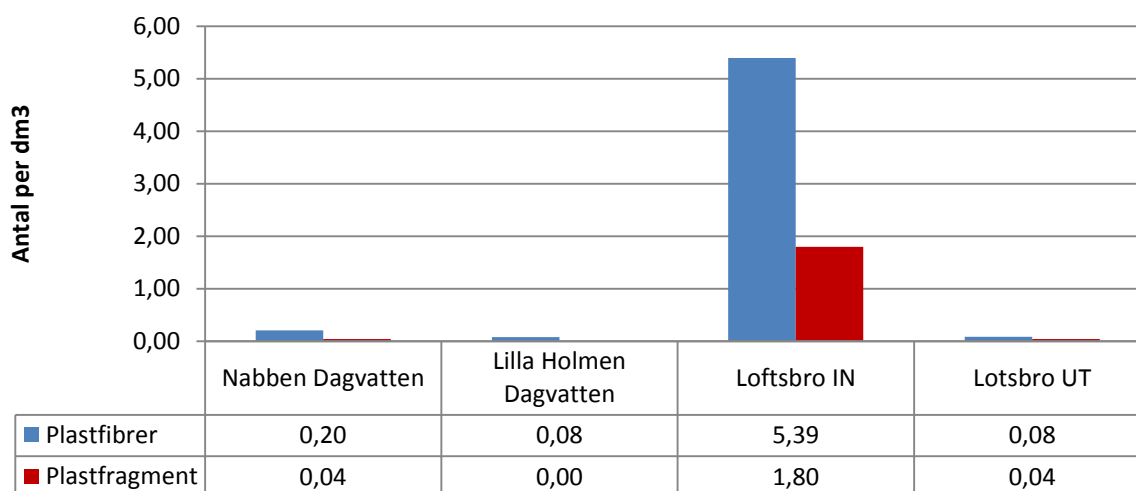


Figur 3. Koncentration mikroplastpartiklar på 300 µm-filtrena.

100 µm

Plastfibrer hittades på alla 300 µm-filter, med högst koncentration i Lotsbro IN (Fig. 4). Plastfragment fanns på alla filter utom Lilla Holmen, med högst koncentration i Lotsbro IN. Svarta partiklar hittades endast i Nabbens dagvatten (Bilaga A). Icke-syntetiska fibrer fanns på alla filter med högst koncentration i Lotsbro IN (Bilaga A).

Mikroplast på 100µm-filter



Figur 4. Koncentration mikroplast på 100 µm-filtrena.

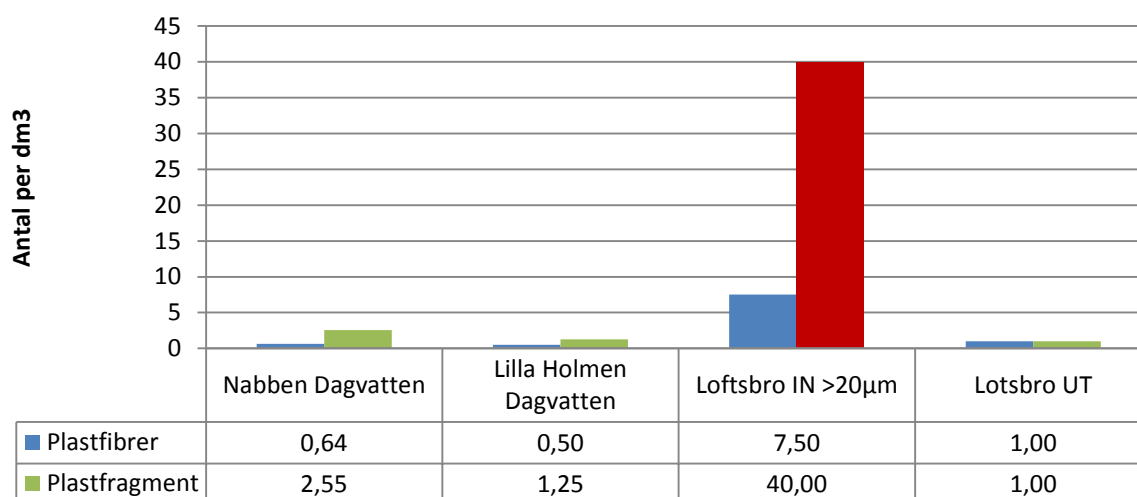
10 µm

På alla 10 µm-filter var det partikulära materialet väldigt högt vilket gjorde att hela provet inte kunde räknas. Fibrer (plast och icke-syntet), plastfragment samt svarta partiklar >50 µm räknades på hela provet. Svarta partiklar 10-50 µm räknades på 5-10 slumpmässigt valda synfält på varje filter vilket motsvarar ca 2-3% av provet.

Plastfibrer och fragment hittades på alla 10 µm-filter, med högst koncentration i Lotsbro IN (Fig. 5). Svarta partiklar fanns på alla filter med högst koncentration i Lotsbro IN (Fig. 6). Icke-syntetiska fibrer fanns på alla filter med högst koncentration i Lotsbro IN (Bilaga A).

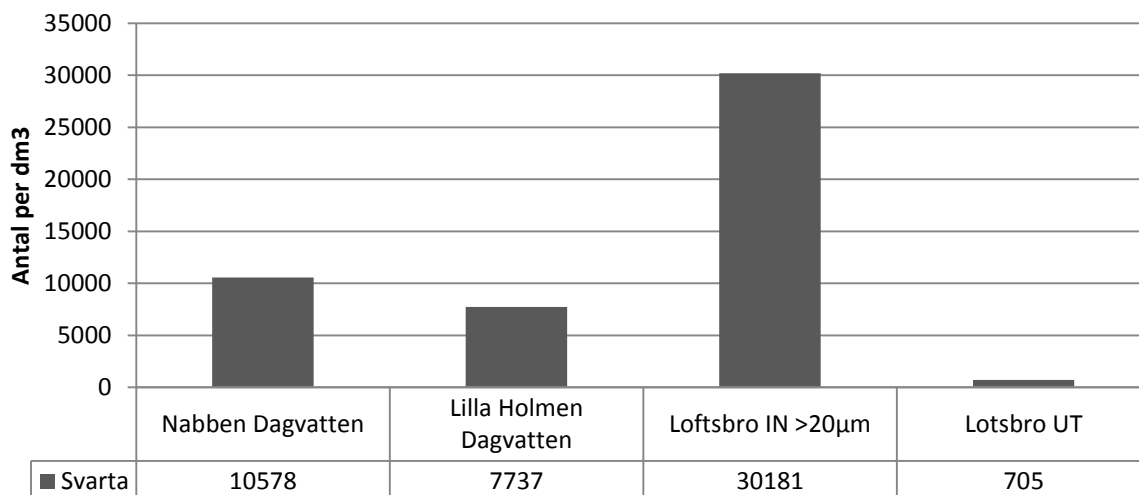
Vid filtrering av det inkommande vattnet till Lotsbroverket (Lotsbro IN) var man tvungen att använda 20 µm-filter för att kunna få igenom något vatten, antalet fibrer och fragment i detta prov kan således vara en underskattning jämfört med resterande prov som hade mindre porer (10µm).

Mikroplast på 10µm-filter



Figur 5. Koncentration mikroplast på 10 µm-filtrena. Notera att Lotsbro IN har filterats genom 20 µm-filter.

Svarta partiklar på 10µm-filter



Figur 6. Koncentration svarta partiklar på 10 µm-filtrena. Notera att Lotsbro IN har filtrerats genom 20 µm-filter.

Resultat läkemedel

20 av 24 testade läkemedel fanns i koncentrationer över den lägsta kvantifieringsgränsen. Högst koncentration hade Hydrochlorothiazide följt av Diklofenac (Tabell 5).

Tabell 5: Koncentration av läkemedel i utgåendevatten från Lotsbroverket (ng/ dm³).

<i>IVL-märkning:</i>		MR-6821
<i>Provnamn:</i>		Lotsbroverket Utgående
Substans	Terapeutisk effekt	[ng/dm ³]
Amlodipine	Antihypertensive	53
Atenolol	Antihypertensive	490
Bisoprolol	Antihypertensive	260
Caffeine	Stimulant	*
Carbamazepine	Sedative	640
Citalopram	Antidepressant	360
Diclofenac	Anti-inflammatory	1500
Fluoxetine	Antidepressant	14
Furosemide	Diuretic	1000
Hydrochlorothiazide	Antihypertensive	2200
Ibuprofen	Anti-inflammatory	7
Ketoprofen	Anti-inflammatory	64
Metoprolol	Antihypertensive	1300
Naproxen	Anti-inflammatory	50
Oxazepam	Sedative	680
Paracetamol	Analgesic	69
Propranolol	Antihypertensive	91
Ramipril	Antihypertensive	*
Ranitidine	Antiulcer	49
Risperidone	Antipsychotic	*
Sertralin	Antidepressant	25
Simvastatin	Lipid-regulating	*
Terbutaline	Asthma medication	18
Warfarin	Anticoagulant	29

*Mindre än värden (<) avser lägsta kvantifieringsgräns (LOQ, S/N=10)

Resultat hormoner

Tre av tre testade hormoner fanns i koncentrationer över den lägsta kvantifieringsgränsen. Högst koncentration hade Östron följt av Östradiol (Tab. 6).

Tabell 6: Koncentration av östrogena hormoner i utgåendevatten från Lotsbroverket (ng/ dm³).

	<i>IVL-märkning:</i>	6820
	<i>Provnamn:</i>	Lotsbroverket Utgående
Hormon	Förkortning	[ng/ dm³]
Östron	E1	6.5
Östradiol	E2	0.55
Etinylöstradiol	EE2	0.22

Felkällor

På grund av hög halt partikulärt material i det inkommande vattnet till Lotsbroverket (Lotsbro IN) kunde endast mindre volymer vatten filtreras genom alla filter (Tabell 2) och det den nedre gränsen för porstorlek. Den höga partikelhalten gjorde också att visst mikroskräp (transparenta fibrer och svarta partiklar) blev svårt att räkna. Antalet transparenta fibrer gick inte att kvantifiera på Lotsbro IN 100 och 300 µm-filtren och antalet svarta partiklar gick inte att kvantifiera på något av filtren från Lotsbro IN. Den mindre volymen filtrerat vatten, naturlig variation i koncentration partikulärt och kontamination är andra möjliga felkällor. Då endast ett prov från varje lokal har tagits så vet man ingenting om den variation som kan förekomma i vattnet. Tidigare studier på t ex kustvatten har visat att det kan finnas en stor variation som kan vara beroende av faktorer så som väderförhållanden och mänskliga aktiviteter. Prover kontamineras lätt, speciellt av fibrer som finns i luften.

Referenser

Magnusson K. och Wahlberg C. 2014. Mikroskopiska skräppartiklar i vatten från avloppsreningsverk. Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet. Rapport nr: B 2208.

Norén F., Norén K. och Magnusson K. Marint mikroskopiskt skräp - Undersökning längs svenska västkusten 2013 & 2014. Länsstyrelsen i Västra Götalands län, vattenvårdsenheten. Rapportnr: 2014:52. ISSN: 1403-168X