

Udvikling af ny keramisk membran som barriere mod *Cryptosporidium* i svømmebade

2015

Titel: Udvikling af ny keramisk membran som barriere mod Cryptosporidium i svømmebade

Projektgruppe:

Haris Kadrispahic (LiqTech)
Tore Svendsen (LiqTech)
Morten Møller Klausen (DHI)
Peter Vittrup Christensen (DHI)

Udgiver:

Naturstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.nst.dk

Redaktion:

Haris Kadrispahic (LiqTech)
Tore Svendsen (LiqTech)
Morten Møller Klausen (DHI)
Peter Vittrup Christensen (DHI)

År:

2015

ISBN nr.

978-87-7175-509-1

Ansvarsfraskrivelse:

Naturstyrelsen offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljø- og Fødevareministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Sammenfatning	6
Summary	7
1. Indledning	8
2. Produktion af ny membrantype	10
2.1 Materialevalg.....	10
2.2 Rheologi	10
2.3 Fremstilling af grønne emner.....	10
2.4 Sintring.....	11
3. Karakterisering af membraner	12
3.1 Materialer og metoder	12
3.1.1 Hydraulisk kapacitet	12
3.1.2 Kapillær flow porøsitet.....	12
3.1.3 Partikelretention	14
3.2 Resultater	14
3.2.1 Permeabilitet	14
3.2.2 Bubble point	16
3.2.3 Porestørrelsesfordeling.....	17
3.2.4 Retention af styrenpartikler	19
3.2.5 Opsamling af resultater	20
4. Fuldskalatest af membraner	21
4.1 Karakterisering af drift	21
4.2 Retentionsforsøg.....	23
4.3 Opsamling	24
5. Konklusion	25
Litteratur	26
6. Appendiks: ”Vurdering af smitterisikoscenarier baseret på kvantitativ mikrobiel risikoanalyse”	27

Forord

Denne rapport er udarbejdet på baggrund af projektet ”Udvikling af ny keramisk membran som barriere mod *Cryptosporidium* i svømmebade”, der er gennemført med tilskud fra Miljø- og Fødevareministeriet, 2015.

Projektgruppen har bestået af:
Haris Kadrispahic (LiqTech)
Tore Svendsen (LiqTech)
Morten Møller Klausen (DHI)
Peter Vittrup Christensen (DHI)

Sammenfatning

Cryptosporidium er en protozo, som ved smitte kan forårsage alvorlig sygdom. *Cryptosporidium* er modstandsdygtig over for desinfektion med klor, hvorfor den ikke fjernes med de klorkoncentrationer, der anvendes i svømmebade. Den primære vandbehandlingsteknologi til filtrering af vand i svømmehaller har i mange årtier været sandfiltre, som kun udviser en 0.16-log fjernelse af *Cryptosporidium*. En risikovurdering foretaget i dette projekt anbefaler, at filtreringen udviser en 2-log fjernelse for at minimere risikoen for smitte.

I projektet har LiqTech produceret en ny type keramisk membran til svømmehaller. Denne membran er blevet sammenlignet med membrantyper, der allerede anvendes til denne applikation. Membranen er indledningsvist testet i laboratorium, hvor der blev påvist en acceptabel hydraulisk kapacitet samt en væsentligt forbedret og mere snæver porestørrelsesfordeling. I fuldskala blev de forbedrede egenskaber af den nye membran eftervist, idet sammenligning med eksisterende membrantyper demonstrerede tilsvarende forbedringer. Endvidere viste fuldskala testen at den nye membrantype er i stand til at leve op til de anbefalinger, der fremgår af risikovurderingen. Den nye membrantype vurderes således at være særdeles velegnet til svømmehalsapplikationen.

Summary

Cryptosporidium is a protozoon which can cause serious illness on the infected persons.

Cryptosporidium is resistant to disinfection by chlorination and thus cannot be killed by the chlorine concentrations used in pools. Sandfilters are the primary water treatment technology used in pools and these are limited to a 0.16-log removal of *Cryptosporidium*. A risk assessment has been made which recommends using a filtration technology with a 2-log removal of *Cryptosporidium* in order to minimize the risk of infection.

During the project LiqTech has produced a new type of ceramic membrane for swimming pools. This membrane has been compared to other LiqTech membranes already used for this application. Initially the membrane has been tested in the laboratory and an acceptable hydraulic capacity and an improved and narrower pore size distribution were observed. The enhanced properties were verified in full scale tests as comparison with the existing membranes showed the same improvements. Furthermore, the full scale tests indicated that the new membrane is capable of meeting the recommendations of the risk assessment. Thus, the new membrane is highly suitable for the swimming pool application.

1. Indledning

Cryptosporidium er en protozo som ved smitte kan forårsage en voldsom diaré, mavesmerter og kvalme - også kaldet cryptosporidiose. Langt de fleste kendte udbrud stammer fra forurenede drikkevand i lande, hvor der anvendes overfladevand som drikkevandsforsyning, og hvor smittebærende dyrebosætninger ofte er kilde til forureningen af drikkevandet med *Cryptosporidium*. I relation til svømmebade har der, ifølge WHO's guideline om "Safe recreational water environments -Volume 2 – Swimming Pools and Similar Environments" [1], siden 1988, været konstateret en række udbrud af cryptosporidiose i både England, USA og Spanien. Smitten i svømmebade sker typisk gennem transmission via fækale uheld eller udskillelse af oocyster fra tidligere smittede personer, der kan bære levedygtige oocyster i op til 50 dage efter diaréens ophør. Andre transmissionsveje kan være forurenede spædevand, som især er knyttet til lande, der anvender overfladevand som drikkevandsforsyning.

Cryptosporidium er karakteriseret ved at være indkapslet i en ydre skal – kaldet en oocyste – der typisk har en fysisk størrelse på 4-6 µm. Skallen gør *Cryptosporidium* modstandsdygtig over for desinfektion med klor – hvilket ses af den meget høje CT-værdi på 15300 mg·min/L – hvorfor den ikke fjernes med de klorkoncentrationer, der anvendes i svømmebade. På grund af oocystens fysiske størrelse udgør den fysiske filtrering den primære mikrobiologiske barriere i forhold til fjernelse af *Cryptosporidium* i svømmebadsvand, men ofte kombineres den fysiske filtrering med yderligere en mikrobiologisk barriere i form af UV-bestråling, der selv ved en meget lav dose (10 mJ/cm²) kan opnå en 3-log fjernelse af *Cryptosporidium*.

Til den fysiske filtrering af vand i svømmehaller har der i mange årtier været anvendt standard vandbehandlingsteknologier adapteret fra drikkevandsbehandling primært i form af sandfiltre og i mindre grad pulverfiltre. I en nyligt publiceret videnskabelig artikel [2] er disse filterteknologiers evne til at fjerne *Cryptosporidium* undersøgt. Pulverfiltre udviste en meget høj effektivitet med gennemsnitlige reduktioner på (2.3-4.4)-log, mens sandfiltrenes effektivitet generelt var meget lavere med gennemsnitlige reduktioner på 0.16-log fjernelse, der dog kunne forbedres til 0.41-log fjernelse ved anvendelse af flokningsmiddel. Såvel sandfiltre som pulverfiltre er imidlertid kendetegnet ved at være ressourcekrævende teknologier med højt energiforbrug til pumpning og højt vandforbrug til returskylning, og der er hos slutbrugere i svømmebadsbranchen fokus på nye vandbehandlingsteknologier til den primære filtrering, der er pladsbesparende og bruger mindre energi og vand.

Et af de teknologiske alternativer til eksisterende filterteknologier i svømmebade er membranfiltrering i form af mikrofiltrering med keramiske membraner, som repræsenterer en teknologi, der opfylder mange af de krav, der i dag stilles hos slutbrugere i form af lavt energiforbrug, høj kapacitet, lille pladsforbrug og ikke mindst et lille vandforbrug til tilbageskylning. De keramiske mikrofiltreringsmembraner har typisk en karakteristisk middelporestørrelse på 3 µm, der burde sikre en fuldstændig mikrobiologisk barriere mod *Cryptosporidium*. Imidlertid findes der i dag ingen veldokumenteret undersøgelse af disse membraners effektivitet i forhold til fjernelse af *Cryptosporidium* i svømmebadsvand, og en af udfordringerne for membranproducenterne er at lave en membran med en meget snæver porefordeling omkring middelporestørrelsen, der sikrer, at membranen udgør en fuldstændig barriere mod *Cryptosporidium*. LiqTech producerer i dag keramiske mikrofiltreringsmembraner baseret på silicium karbid, som er et meget stærkt materiale med unikke egenskaber. Disse membraner anvendes i dag allerede i en række svømmehaller som erstatning for det eksisterende sandfilter. LiqTech markedsfører to membrantyper til dette formål med en gennemsnitlig porestørrelse på henholdsvis 1 µm og 3 µm, men som for mange andre producenter af keramiske membraner er udfordringen for LiqTech, at det er vanskeligt at opnå en snæver

porefordeling af filterlaget. Derfor arbejder LiqTech med udvikling af produktionsprocessen, således at der kan fremstilles membraner med en mere snæver porestørrelsesfordeling. På denne baggrund har LiqTech udviklet en ny 2 µm membran, som ønskes testet til svømmehalsapplikationen – dels for at sikre, at membranen har tilstrækkelig hydraulisk kapacitet, og dels for at undersøge, om membranen har en mere snæver porestørrelsesfordeling og dermed en bedre retention af *Cryptosporidium*.

Nærværende rapport beskriver udvikling og produktion samt karakterisering af denne nye membrantype i sammenligning med de eksisterende 1 µm og 3 µm membrantyper. Endvidere beskrives en fuldskala afprøvning af alle tre membrantyper foretaget på MarselisborgCentret i Aarhus.

2. Produktion af ny membrantype

I dette afsnit beskrives udvikling og produktion af den nye membrantype (2 μm) i sammenligning med de eksisterende 1 μm og 3 μm membrantyper. Erfaringer omkring produktionsoptimering mhp en mere snæver porestørrelsesfordeling opsummeres, og forventede forskelle mellem den nye og de gamle membrantyper beskrives.

2.1 Materialevalg

Fremstillingsteknologien tager afsæt i materialets specielle egenskaber. Silicium Carbid (SiC) er et materiale, som ikke har en flydefase. Materialet sublimerer under opvarmning - altså går direkte fra fast form til dampform. Dette gør, at porestørrelsen på det endelige produkt er ligefrem proportional med partikelstørrelsen af råmaterialet. Ligeledes er porestørrelsesfordelingen ligefrem proportional med partikelstørrelsesfordelingen af råmaterialet.

Således skal den helt rigtige sammensætning af SiC kornstørrelser beregnes for at resultere i en 2 μm membran. Her skal primært tages hensyn til korndiameter af det primære korn, men videre skal der også tages hensyn til forhold mellem de forskellige kornstørrelser og deres evne til at "pakke" sig korrekt. Disse to faktorer er afgørende for porestørrelse samt porøsitet i det færdige produkt.

2.2 Rheologi

Til formgivning af produktet anvendes ekstrudering. Det er af stor betydning, at den keramiske grundmasse udviser den ønskede flydeevne og sammenhængningskraft, der skal til for at holde produktet i den ønskede form. Når nye kornstørrelser anvendes, ændres der på forholdet mellem de organiske bindere og overfladearealet på SiC kornene. Dette har afgørende betydning for rheologien. Således fremstilles der nogle mindre testblandinger, som efterfølgende testes for de rette egenskaber, inden en større produktion iværksættes. Til dette rheologiarbejde har vi anvendt et kapillarrørsrheometer, specielt designet til at simulere betingelserne i vores ekstruderingsproces.

2.3 Fremstilling af grønne emner

Når rheologien er optimeret, blandes produktionsbatches à ca. 130 kg. Denne proces tilpasses den egentlige opskrift. Der justeres blandetid og blandehastighed for at opnå de betingelser, som blev afprøvet under rheologiudviklingen.

Den blandede pasta skal hvile i aflukkede beholdere i minimum 12 timer for at sikre en fugtmæssig ligevægtsbetingelse. Efter denne hviletid, skal materialet forekstruderes (straines). Efter straining følger endnu minimum 12 timers hviletid.

Tredje proces i fremstillingsforløbet er ekstrudering af det ønskede produkt. Den optimerede rheologi sikrer ikke 100% succes i ekstruderingsprocessen, da parametre som temperatur, tryk, luftfugtighed på den givne dag samt værktøjets tilstand har en afgørende betydning. Derfor skal ekstruderingsparametre justeres løbende og fra batch til batch.

Emnerne skæres ekstra lange for at imødegå tørresvind. Emnerne lægges i tørrerack og lufttørres. Det tørrede emne skæres på færdig længde med en diamantsav, hvorefter hver anden kanal lukkes i den ene ende, og de andre kanaler lukkes i den anden ende, med en keramisk masse af samme karakter som ekstruderingspastaen.

For at kontrollere, at emnet ikke er fejlbehæftet, tryksættes emnet med syntetisk røg (aerosoler), som afslører, om der er utætheder i det keramiske emne.

2.4 Sintring

Det godkendte grønne emne skal sintres ved høj temperatur i inaktiv atmosfære. For at dette kan forløbe korrekt, skal alle organiske komponenter fjernes under en helt speciel proces, som kun efterlader det kulstof, der forefindes i de organiske forbindelser. Denne proces foregår ved 500°C i inaktiv atmosfære. Næste proces er den egentlige sintring, hvor SiC kornene skal sintres sammen - igen under inaktiv atmosfære. Som tidligere nævnt har SiC ikke nogen flydefase og kan derfor ikke flyde sammen som almindelig oxid keramik. Til SiC benyttes en teknologi, som kaldes fordampningssintring. Den fine fraktion af SiC korn skal fordampes og umiddelbart efter fortættes i korngrænserne af de større korn, hvilket vil binde de større korn sammen. Dette kan lade sig gøre, da de små korn har en lavere fordampningstemperatur end de store korn. Det betyder dog, at temperaturen skal styres meget nøjagtigt for ikke at komme op på den temperatur, som også vil fordampe de store korn. Videre stiller det større krav, jo mindre kornene er generelt, da størrelsen på de korn, der skal fordampes, ikke adskiller sig væsentligt fra de korn, som ikke skal fordampes.

Således skal en meget nøjagtig temperatur fastlægges under hensyntagen til SiC kornenes sammensætning. Da SiC kornene oftest har en relativt bred partikelstørrelsesfordeling, er det ikke muligt at beregne den præcise temperatur, og man er således nødsaget til at køre nogle test sintringskampagner for at fastslå den optimale temperatur for netop den kornsammensætning.

Det sintrede emne indeholder stadig kulstof fra de organiske bindere, da hele sintringsprocessen er foregået i inaktiv atmosfære. Derfor skal emnerne oxideres for at opnå den ønskede porøsitet. Dette foregår i en ovn med iltoverskud ved en temperatur på 700°C eller højere. Disse betingelser sikrer, at kulstoffet reagerer med den tilstedeværende oxygen og primært danner CO₂.

Emnet er nu klart til test.

3. Karakterisering af membraner

Med baggrund i LiqTechs arbejde med at udvikle en ny 2 μm membran er der gennemført en karakterisering og sammenligning af denne med de eksisterende 1 μm og 3 μm membraner. Karakteriseringen har haft til formål at afdække dels membranens hydrauliske egenskaber og dels porestørrelsesfordelingen. LiqTech har derfor indledningsvist produceret den nye 2 μm membrantype i lab skala størrelse med henblik på en laboratoriekarakterisering heraf. Dette afsnit beskriver karakteriseringen af de tre membrantyper foretaget i DHI's laboratorier.

3.1 Materialer og metoder

LiqTech har produceret membraner til laboratoriekarakterisering i 152.5 mm længde og 25 mm diameter. Membranerne har et filtreringsareal (A) på 0.045 m². DHI har modtaget 1 stk 3 μm , 2 stk 1 μm og 7 stk 2 μm membraner. Følgende test er foretaget på membranerne.

3.1.1 Hydraulisk kapacitet

I en lab skala filtreringsopstilling udlånt af LiqTech til DHI er der foretaget rentvands-fluxmålinger. Under filtrering af Mili-Q vand i dead-end mode blev sammenhørende værdi af permeatflow (Q) og transmembrantryk (TMP) registreret. På baggrund heraf er permeabiliteten (K) bestemt som:

$$K = \frac{Q}{A \cdot TMP}$$

Flowet gennem membranen kan forsimplet beskrives som flowet gennem en række lige lange cirkulære rør. I hvert af disse rør med diameteren d og længde L kan flowet af en væske med viskositeten μ beregnes med Hagen-Poiseuille ligningen:

$$Q_{1pore} = \frac{\pi d^4 TMP}{128 \mu L}$$

Antallet af rør i membranen (N) bestemmes ud fra membranens porøsitet (β) og membranens volumen (V_{mem}):

$$N = \frac{4V_{mem}\beta}{\pi d^2 L}$$

Således kan det samlede flow beregnes som funktion af TMP for varierende værdier af d og L .

3.1.2 Kapillær flow porøsimetri

For at kunne karakterisere porestørrelsesfordelingen af de fremstillede membraner er der anvendt kapillær flow porøsimetri med forskellige solventer. Princippet i denne metode er beskrevet i det følgende.

I en specialbygget opstilling fortrænges et solvent fra membranporene med luft. Forskellen i interaktionsenergien mellem luft og membranoverflade samt solvent og membranoverflade giver

anledning til, at fronten mellem luft og solvent i en membranpore vil være buet, da det ene medie har en mere favorable interaktionsenergi med porevæggen. Den karakteristiske vinkel for denne deformation af fronten kaldes kontaktvinklen (θ), og denne er et udtryk for solventens affinitet for membranmaterialet. Hvis denne vinkel er $\sim 0^\circ$, har overfladen høj affinitet for solventet, og omvendt hvis vinklen er $\sim 90^\circ$, er affiniteten lav. Er solventet vand, vil membranoverfladen karakteriseres som hydrofil, hvis kontaktvinklen er lav, og som hydrofob, hvis kontaktvinklen er høj. Grundet den højere affinitet mellem solvent og membran end mellem luft og membran skal der et luftovertryk til at fortrænge solventet fra membranporen. Dette tryk (Δp) er en funktion af dels affinitetens størrelse (udtrykt ved kontaktvinklen) og dels af porens diameter (d) og kan beregnes med Laplace ligningen [3]:

$$\Delta p = \frac{4\gamma \cos \theta}{d}$$

hvor γ er solventets overfladespænding.

Ved at måle det lufttryk, hvorved den første pore tømmes for solvent, og der opstår bobler på membranens overflade, kan størrelsen af den største pore beregnes – under betingelse af, at kontaktvinklen mellem solventet og membranmaterialet kendes.

Nedenstående Tabel 1 viser litteraturværdier for kontaktvinklen mellem vand og SiC (membranmaterialet).

Tabel 1 Litteraturværdier af kontaktvinkel mellem vand og SiC

Materiale	Kontaktvinkel (vand) (θ) [$^\circ$]	Reference
Oxideret 4H-SiC	6	[4]
SiC coating	64.7	[5]
SiC	89.4	[6]
6H-SiC	69	[7]
Renset SiC	Meget lav	[8]

Det fremgår af tabellen, at der i litteraturen findes meget forskellige værdier for kontaktvinklen – fra en meget hydrofil overflade til en meget hydrofob overflade. Det ses ligeledes, at de forskellige studier har behandlet materialet forskelligt, og at dette sandsynligvis vil påvirke overfladens hydrofobicitet. Således kan det forventes, at en oxideret/renset overflade har undergået en omdannelse af Si-C til Si-OH eller Si-O₂, hvorved denne bliver mere hydrofil (reduceret kontaktvinkel). I hvor høj grad overfladen af LiqTechs SiC membraner er oxideret, vides ikke, men under sintringen vil der ske en partiel oxidation, da der indledningsvist er ilt til stede i gasfasen. Det er derfor uvist, hvad kontaktvinklen vil være for membranerne – og om den er den samme for alle membrantyper. Dermed er det ikke muligt at fastlægge d ud fra Δp , hvorfor størrelsen ($d/\cos(\theta)$) i stedet beregnes. Denne er et udtryk for den maksimalt mulige størrelse af den største membranpore, idet, $\theta = 0^\circ$ betyder, at $\cos(\theta) = 1$.

Flowet af luft gennem de porer, der er tømt for solvent, vil følge Hagen-Poiseuille ligningen som beskrevet i afsnit 3.1.1. I dette tilfælde beregnes det samlede flow dog som en summation af bidragene fra alle porestørrelser, der ved det givne tryk er tømt for solvent [9]. En lignende tilgang er beskrevet af McGuire [10].

Forsøgene udføres ved at placere membranen i solventet i ultralydsbad og sonikere denne i 60 min for at sikre, at membranens porer er fyldt med solventet. Membranen placeres i målecellen, og det ydre kammer fyldes med solvent. Der etableres et lille luftovertryk på fødesiden for at tømme membranens flowkanaler for solvent. Herefter forøges lufttrykket langsomt, og det registreres, hvornår luftbobler opstår på membranens overflade. Det tilhørende tryk betegnes som bubble point. Lufttrykket øges fortsat gradvist, og luftflowet gennem membranen registreres. Forsøget udføres under anvendelse af vand, isobutanol og 1-octanol som solvent. Efter forsøget er udført med et solvent, og inden et nyt solvent anvendes, er membranerne tørret i glødevov for at sikre en fuldstændig fjernelse af solventrester.

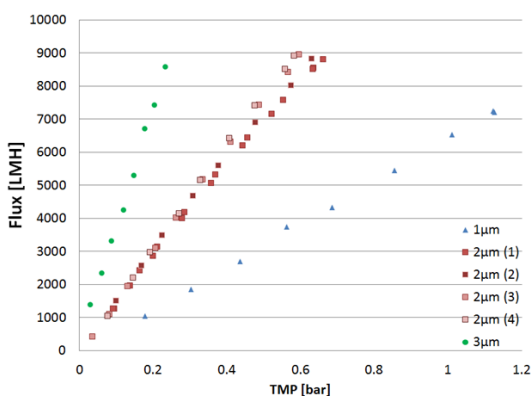
3.1.3 Partikelretention

Kvantificeringen af partikeltilbageholdelse sker ved at foretage filtreringstest i opstillingen beskrevet i afsnit 3.1.1. Der filtreres i cross-flow mode, og på permeatet foretages der løbende kvantitative målinger af partikelstørrelsesfordelingen med en PSS Accusizer 780 med en LE400-05 sensor. Indledningsvist filtreres/skylles der med partikelfrit Mili-Q, indtil den målte partikelkoncentration i permeatet er stabilt lav. Herefter fødes systemet med en suspension af standard polystyren partikler (3 μm , 5 μm eller 10 μm) af kendt koncentration, og partikelmåling foretages på permeatet. Forsøget opereres med maksimalt cross-flow og lavt TMP for at minimere omfanget af fouling på membranen.

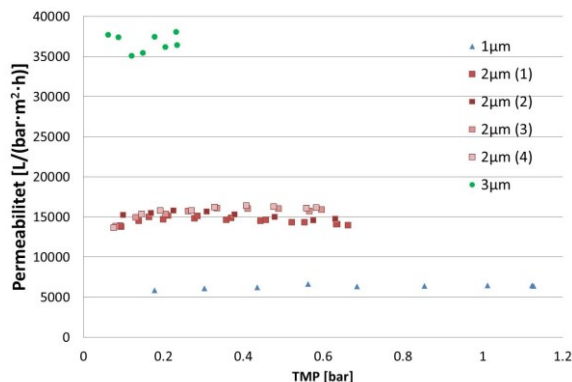
3.2 Resultater

3.2.1 Permeabilitet

Målingen af rentvandsflux viser som forventet en forøgelse med øget porestørrelse – dette er visualiseret i Figur 1. Endvidere ses det, at målingerne på samme membrantype (2 μm) er stort set sammenfaldende. Dette indikerer, at produktionen af denne membrantype er reproducerbar.



Figur 1 Måling af rentvandsflux vs. TMP for de tre membrantyper

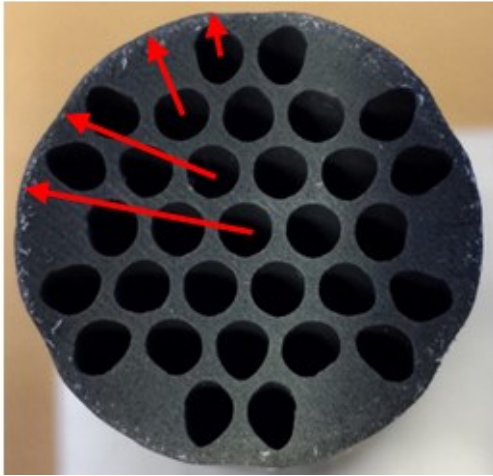


Figur 2 Måling af rentvandspermeabilitet vs. TMP for de tre membrantyper.

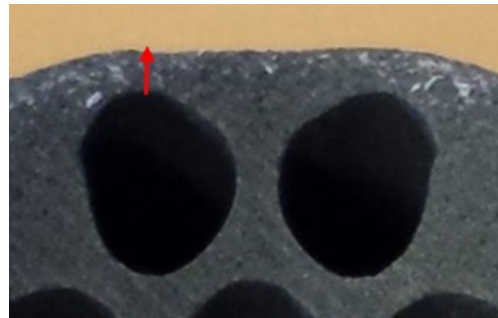
Fluxen ses at afhænge tilnærmelsesvist lineært af trykket, og hældningen af denne kurve viser permeabiliteten, der ses afbilledet i Figur 2. Denne kurve tydeliggør, at permeabiliteten er trykafhængig.

For at kunne anvende Hagen-Poiseuille ligningen (se afsnit 3.1.1) til at estimere den gennemsnitlige porestørrelse er det nødvendigt at antage en porelængde. Figur 3 viser et tværsnit af en 2 μm membran, hvor det ses, at fødestrømmen entrerer membranen i 31 kanaler - 12 i den yderste ring, 12 i den næstyderste, 6 i den inderste og 1 i midten. Afstanden fra hver af disse ringe ud til permeatsiden er forskellig, og det er derfor vanskeligt at fastsætte en værdi for porelængden. Et estimat kunne være at anvende en middelværdi af afstanden fra hver ring vægtet med antallet af kanaler i hver ring (som illustreret på Figur 3). Et sådan estimat vil være i den høje ende, da det ikke tages med i betragtning, dels at andelen af flowet, der entrerer gennem de yderste kanaler, er større grundet den mindre modstand, og

dels at væske ikke vil skulle tilbagelægge hele den lineære afstand fra de indre kanaller til permeatsiden gennem membranens porer. For 2 μm membranen vil denne tilgang give et estimat på $L = 4.6 \text{ mm}$.



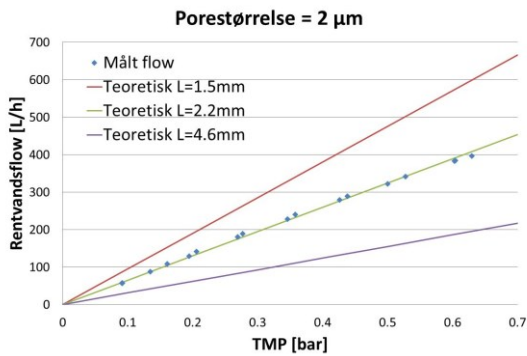
Figur 3 Tværsnit af 2 μm membran. Pilene illustrerer den variable afstand fra flowkanalerne til permeatsiden.



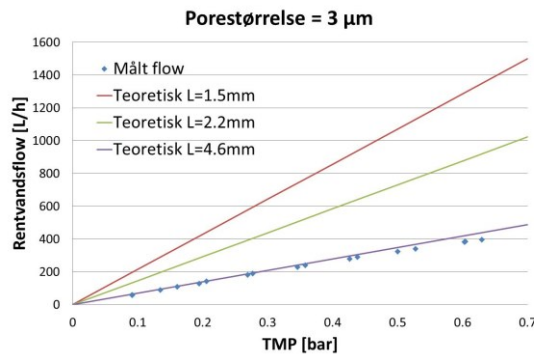
Figur 4 Illustration af korteste afstand fra flowkanal til permeatside.

Alternativt kan porelængden estimeres ved den kortest mulige længde fra de yderste flowkanaler til permeatsiden (se Figur 4). Dette estimat giver for 2 μm membranen $L = 1.5 \text{ mm}$. Det bedste bud på en gennemsnitlig porelængde vurderes således at antage en værdi mellem disse to estimater og dermed ligge i intervallet fra 1.5 - 4.6 mm.

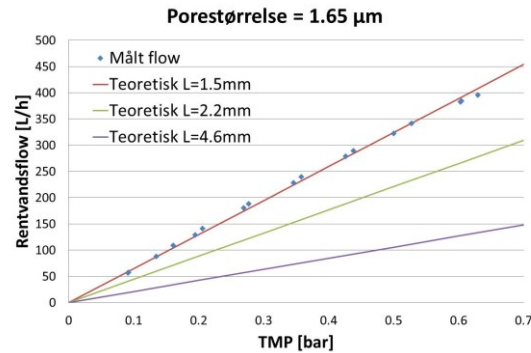
På baggrund af Hagen-Poiseuille ligningen er det teoretiske flow gennem membranen beregnet i dette interval under antagelse af, at alle porer har samme størrelse. Figur 5 - Figur 7 viser en sammenligning mellem beregnede og målte værdier.



Figur 5 Målt og teoretisk flow gennem 2 μm membran under antagelse af homogen porestørrelse på 2 μm



Figur 6 Målt og teoretisk flow gennem 2 μm membran under antagelse af homogen porestørrelse på 3 μm



Figur 7 Målt og teoretisk flow gennem 2 µm membran under antagelse af homogen porestørrelse på 1.65 µm

Det fremgår, at en antagelse om 2 µm porestørrelse resulterer i, at det teoretiske udtryk med $L = 2.2$ mm matcher de målte data (Figur 5). Dette betyder, at 2 µm porer skal have en længde på 2.2 mm for at udøve den observerede modstand. Tilsvarende ses det, at 3 µm porer vil svare til en porelængde på 4.6 mm (Figur 6), og at 1.65 µm porer svarer til en porelængde på 1.5 mm (Figur 7). Med udgangspunkt i et interval for L gående fra 1.5 til 4.6 mm, kan det således sandsynliggøres, at den gennemsnitlige porestørrelse er i intervallet 1.65 - 3 µm, og at forudsætningen for, at 2 µm membranen har en homogen porestørrelse på 2 µm, er at den gennemsnitlige porelængde er 2.2 mm, hvilket ud fra ovenstående betragtninger (Figur 3 og Figur 4) virker rimeligt. Det er imidlertid vigtigt at understrege, at disse beregninger ikke i sig selv giver konkrete svar på porestørrelse, men er anvendelige til at afgrænse det sandsynlige interval.

3.2.2 Bubble point

Bubble point metoden beskrevet i afsnit 3.1.2 er anvendt til at karakterisere de 3 membrantyper i tre forskellige solventer. Da hverken kontaktvinkler eller størrelsen af den største pore er kendt på forhånd, er det kun muligt at udrage størrelsen ($d/\cos(\theta)$) fra målingerne. Disse værdier fremgår af Tabel 2.

Tabel 2 Målte værdier af $d/\cos(\theta)$ bestemt med bubble point metode

Membrantype	Vand [µm]	1-Octanol [µm]	Isobutanol [µm]	Kommentar
1 µm	45 ± 28	15 ± 8.2	N/A	Hydrofob
- 1 µm (1)	65	8.8	N/A	Hydrofob
- 1 µm (2)	25	20	N/A	Ikke klassificeret
2 µm	15 ± 1.1	14 ± 2.4	15 ± 1.5	Ikke klassificeret
3 µm	25	46	102	Hydrofil

For 1 µm membranen ses det, at middelværdien af $d/\cos(\theta)$ falder fra 45 µm til 15 µm, når solventet ændres fra vand til 1-octanol. Da porestørrelsen antages at være upåvirket af solventet, betyder dette, at $\cos(\theta_{\text{vand}}) < \cos(\theta_{1\text{-octanol}})$, hvilket medfører, at $\theta_{\text{vand}} > \theta_{1\text{-octanol}}$, og at 1-octanol dermed nemmere wetter membranen end vand. Dette indikerer, at membranen overvejende er hydrofob, da 1-octanol er mindre polært end vand. Da $\theta_{1\text{-octanol}}$ nærmer sig 0° , er $\cos(\theta_{1\text{-octanol}}) \approx 1$, og det bedste estimat på størrelsen af 1 µm membranens største pore er således 8.8 µm. Hertil skal det imidlertid tilføjes, at de to 1 µm membraner viste markant forskellige resultater, og at forskellen i kontaktvinklerne for 1 µm (2) membranen var så lille, at den ikke kan klassificeres som hverken hydrofob eller hydrofil. Der blev ikke foretaget målinger af

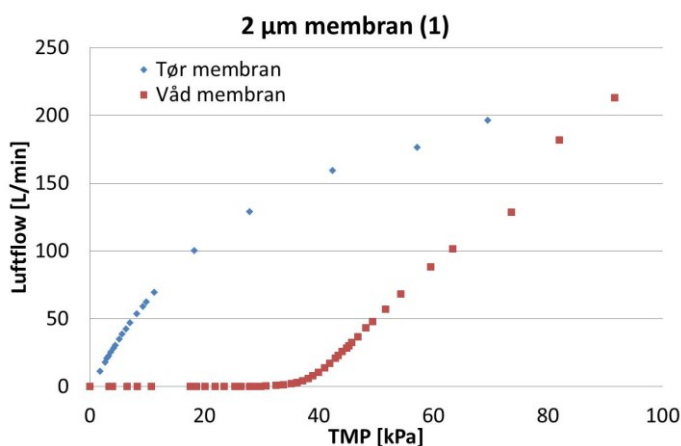
isobutanol på 1 μm membranerne, da de krakelerede i den ende, der var behandlet med epoxy efter tørringsprocessen i glødevnen.

På 2 μm membranen blev der foretaget bubble point målinger på 4 forskellige membraner, og som det fremgår af Tabel 2, var der kun mindre variationer i resultaterne. Værdien for $d/\cos(\theta)$ ses endvidere at være ens for alle tre solventer, hvilket betyder, at membranoverfladen hverken kan klassificeres som hydrofob eller hydrofil. Således er $0 < \cos(\theta) < 1$ for alle solventerne, hvorfor d forventes at være væsentligt mindre end $d/\cos(\theta)$ på ca. 15 μm .

Der blev kun foretaget bubble point målinger på en enkelt 3 μm membran, hvorfor variationen fra membran til membran ikke er kvantificeret. Resultaterne viste en markant forøgelse af værdien for $d/\cos(\theta)$, når solventet blev ændret fra vand til de mindre polære solventer. Dette indikerer, at 3 μm membranen er overvejende hydrofil, og at det bedste estimat på membranens største porediameter er 25 μm .

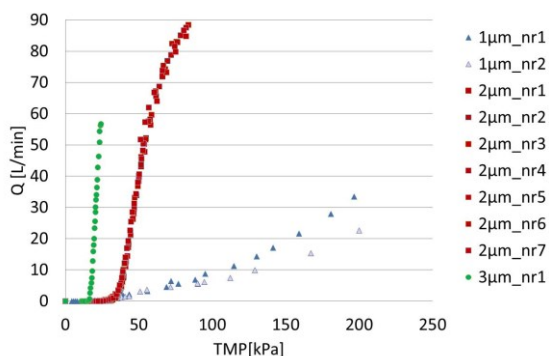
3.2.3 Porestørrelsesfordeling

I forlængelse af bestemmelsen af bubble point på 2 μm membraner med vand som solvent blev lufttrykket gradvist øget og det resulterende luftflow målt. I Figur 8 ses luftflowet gennem en 2 μm membran, hvor porerne indledningsvist var vandfyldte sammenlignet med samme membran i tør tilstand. Ved lave tryk er flowet gennem den vandfyldte membran tæt på eller lig med nul, hvorimod flowet gennem den tørre membran stiger. Dette skyldes, at de vandfyldte porer ikke er tilgængelige for luftflow, og at det påførte lufttryk ikke er tilstrækkeligt til at tømme porerne for vand. Ved højere tryk tømmes porerne gradvist for vand, og luftflowet stiger. Ved de højeste anvendte tryk nærmer de to kurver sig hinanden, hvilket vil ske, når alle membranens porer er tømt for vand. Der blev anvendt et lufttryk på 16 bar, men grundet membranens høje permeabilitet var dette ikke nok til at opbygge tilstrækkeligt trykfald over membranen og dermed få alle de mindste porer tømt – dette ses ved, at de to kurver ikke afslutningsvist er sammenfaldende. Dog vurderes det, at størstedelen af porerne er blevet tømt, da de to kurver ses at nærme sig hinanden.

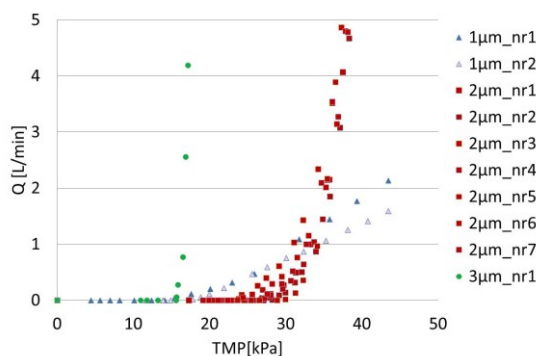


Figur 8 Luftflow gennem tør og vandfyldt 2 μm membran.

I Figur 9 ses luftflow gennem de tre membrantyper (vandfyldte), hvor det fremgår, at permeabiliteten kvalitativt følger vandpermeabiliteten (3 μm > 2 μm > 1 μm). Endvidere er der god overensstemmelse mellem de 7 forskellige 2 μm membraner, hvorimod der observeres en forskel mellem de to 1 μm membraner.



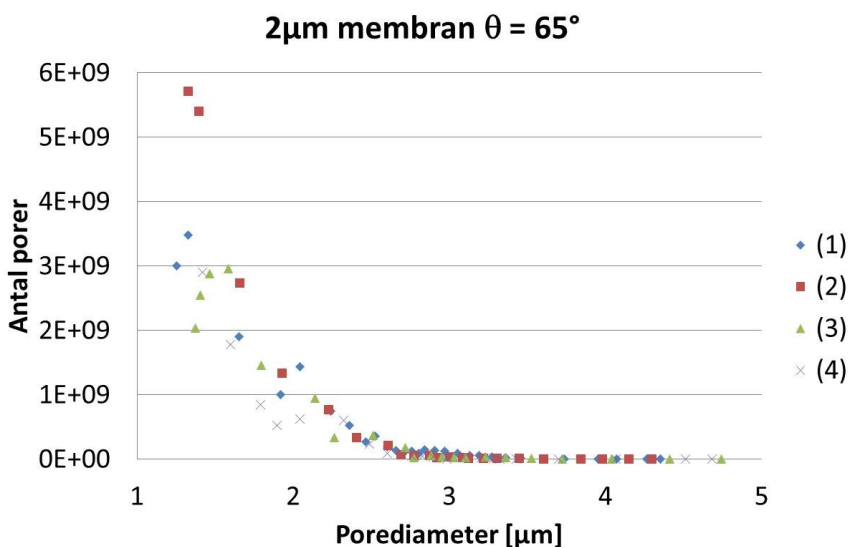
Figur 9 Luftflow gennem vandfyldte membraner (1 µm, 2 µm og 3 µm)



Figur 10 Luftflow gennem vandfyldte membraner (1 µm, 2 µm og 3 µm) – zoom af Figur 9

Figur 10 er et zoom af Figur 9 i det trykområde, hvor luften begynder at fortrænge vandet fra membranernes porer. Her bemærkes det, at luftflowet gennem 1 µm membranerne initieres ved et væsentlig lavere tryk end for 2 µm membranerne, hvilket enten indikerer, at der findes større porer i 1 µm membranen end i 2 µm membranen, eller at overfladen på førstnævnte er mere hydrofob end sidstnævnte. Det ses endvidere også her, at der er god overensstemmelse mellem de syv 2 µm membraner.

Under antagelse af at den gennemsnitlige porelængde i 2 µm membraner er 2.2 mm (se afsnit 3.2.1), er pore størrelsesfordelingen estimeret ud fra luftflow målingerne på de vandfyldte membraner. Den ukendte variabel i beregningen er kontaktvinklen, men idet membranernes porøsitet er 0.43 (målt i laboratoriet og bekræftet af LiqTech), og denne er afhængig af pore størrelsesfordelingen, kan kontaktvinklen tilpasses, således at den modellerede porøsitet passer med den målte. Figur 11 viser den beregnede pore størrelsesfordeling for fire 2 µm membraner for en kontaktvinkel på 65°. Ved denne kontaktvinkel opnås en porøsitet, der er ca. 5% lavere end den målte, hvilket er rimeligt, da en mindre del af membranens porer ikke blev tømt under forsøget og derved ikke er indgået i modelberegningerne. Ud over at denne værdi af kontaktvinklen tilfredsstiller forventningerne til porøsiteten, er den ligeledes meningsfyldt ved sammenligning med litteraturværdierne i Tabel 1. Under anvendelse af denne kontaktvinkel kan størrelsen på membranens største pore ud fra bubble point resultaterne i Tabel 2 beregnes til 6.3 µm.

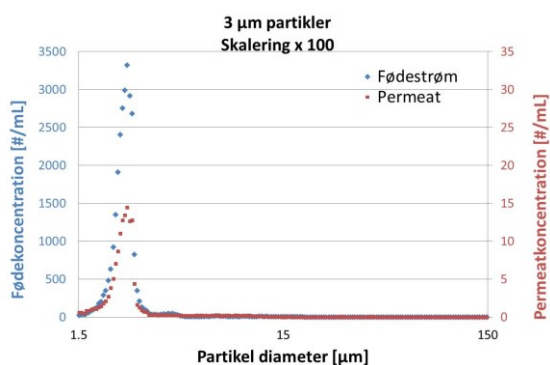


Figur 11 Porestørrelsesfordeling for 2 µm membran under antagelse af $L = 2.2$ mm og $\theta = 65^\circ$

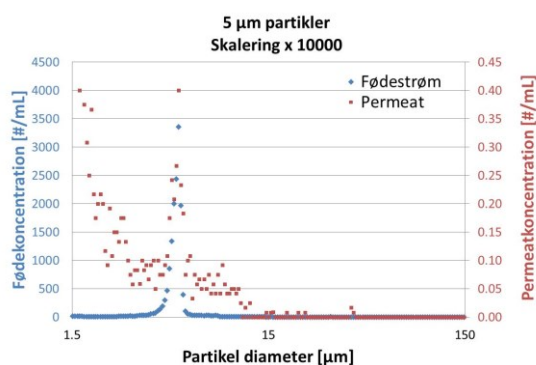
De beregnede porestørrelsesfordelinger viser, at størstedelen af membranernes porer er mindre end 2 μm , men at der også eksisterer større porer – særligt op til ca. 3 μm . Endvidere følger de fire fordelinger den samme overordnede kurve, dog med mindre afvigelser. Grundet usikkerhederne forbundet med metoden kan forskellene ikke med sikkerhed tilskrives forskelle i membranerne, og på baggrund af den høje reproducerbarhed, der generelt er observeret for denne membranstype, vurderes det at være mest sandsynligt, at forskellene skal tilskrives metodeusikkerheder i højere grad end membranerne selv.

3.2.4 Retention af styrenpartikler

Der er udført retentionsforsøg med standard styrenpartikler på 2 μm membranen for at undersøge, i hvor høj grad membranen er i stand til at tilbageholde veldefinerede monodisperse partikler. Partikelkoncentration og størrelsesfordeling er målt på fødestrømmen og permeatstrømmen og anvendt til at kvantificere retentionen. Figur 12 - Figur 14 viser sammenligningen mellem ind- og udløb.



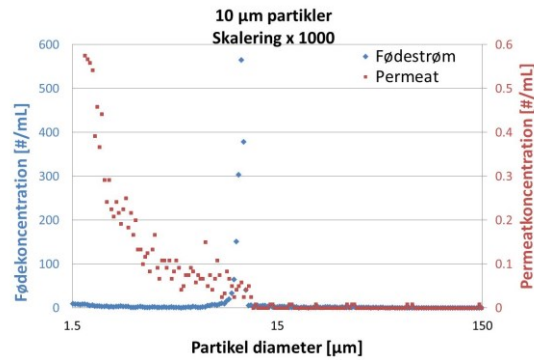
Figur 12 Retentionsforsøg for 3 μm styrenpartikler på 2 μm membran



Figur 13 Retentionsforsøg for 5 μm styrenpartikler på 2 μm membran

Figur 12 viser retentionen af 3 μm partikler. Fødestrømmen ses at indeholde partikler snævert fordelt omkring 3 μm . Denne peak er ligeledes at finde på permeatsiden – dog i væsentligt mindre koncentration (bemærk skaleringen mellem de to y-akser). Dette viser, at membranen ikke er i stand til at fungere som en fuldstændig barriere for 3 μm partiklerne, og at der således findes porer med større dimensioner end 3 μm . Dog udgør disse en mindre del af membranens porer, idet der observeres en markant reduktion i koncentrationen på permeatsiden svarende til en 2.35-log fjernelse.

Retentionen af 5 μm partikler (Figur 13) er væsentligt bedre end for 3 μm partiklerne – men fødestrømmens karakteristiske peak ses dog stadig i permeatet, hvilket betyder, at der forefindes membranporer større end 5 μm - om end få. Reduktionen i koncentration svarer til en 4.05-log fjernelse. Grundet de meget lave koncentrationer i permeatet begynder målestøj (i form af baggrundskoncentrationen i Mili-Q vandet, der anvendes til fortynding, samt forurening fra luft og udstyr) at kunne ses - særligt ved de mindre partikelstørrelser. Koncentrationen af 5 μm partiklerne er dog så høj i forhold til baggrunden, at denne stadig kan adskilles herfra.



Figur 14 Retentionsforsøg for 10 µm styrenpartikler på 2 µm membran

Figur 14 viser retentionen af 10 µm partikler, og det fremgår, at det ikke er muligt at identificere fødestrømmens karakteristiske peak i permeatstrømmen. Der er således ingen indikationer af, at denne partikelstørrelse kan penetrere membranen, og det vurderes derfor, at der ikke findes membranporer af denne størrelse.

3.2.5 Opsamling af resultater

Formålet med de udførte laboratorieforsøg var at karakterisere den nye 2 µm membran og sammenligne den med de eksisterende 1 µm og 3 µm membraner. Særligt den hydrauliske kapacitet og porestørrelsesfordeling har været i fokus. 2 µm membranen har som forventet vist at have en rentvandsflux, der er mindre end 3 µm, men større end 1 µm membranen. På dette område vurderes den således at være velegnet til anvendelse i en svømmehal, hvor både 1 µm og 3 µm membraner allerede anvendes. Som appendiks til denne rapport har DHI udarbejdet en rapport omhandlende smitterisiko for *Cryptosporidium* under varierende renseseffektivitet. Her blev det påvist, at en 2-log fjernelse af *Cryptosporidium* var tilstrækkelig, da betydningen af opholdstiden i bassinet ved denne renseseffektivitet blev den dominerende faktor for smitterisikoen, og at der således ingen gevinst var forbundet med en forbedret rensning. Rapporten angiver endvidere størrelsen af *Cryptosporidium* til 3-8 µm med det mest almindelige interval svarende til 4-6 µm. Det er derfor valgt at undersøge retention af 3 µm partikler ud fra et forsigtighedsprincip. Resultaterne for retention har vist en 2.35-log fjernelse af 3 µm standard styrenpartikler, hvilket tilfredsstillende risikovurderingens krav om en 2-log fjernelse. På baggrund af ovenstående er det således fundet at den nye 2 µm membran tilfredsstillende kravene til at anvende den til fuldskalatester.

Herudover opsummerer nedenstående de væsentligste resultater fra laboratorieundersøgelserne.

- Der er generelt kun fundet små variationer i resultaterne mellem de undersøgte 2 µm membraner, hvilket indikerer, at produktionen af disse er reproducerbar.
- 2 µm membranens rentvandspermeabilitet ligger mellem 1 µm og 3 µm membranens.
- Der er indikationer af forskelle i de forskellige membrantypers overfladeegenskaber, hvilket muligvis er forårsaget af forskelle i oxidationen under produktionen.
- For 2 µm membranen er kontaktvinklen med vand estimeret til 65°, hvilket betyder, at overfladen hverken er hydrofob eller hydrofil. Det skal pointeres, at dette er udtryk for en gennemsnitsbetragtning, og at der på mikroskala kan være områder, der er hydrofobe, mens andre områder er hydrofile.
- 2 µm membranens største pore er vha. bubble point metoden estimeret til 6,3 µm, hvilket stemmer overens med retentionsforsøg, der viser, at denne værdi er mellem 5 µm og 10 µm.
- Porestørrelsesfordelingen af 2 µm membranen viser, at størstedelen af porerne er mindre end 2 µm, men at der findes større porer – særligt op til 3 µm.

4. Fuldskalatest af membraner

Fuldskalatest af de tre membrantyper blev udført i MarselisborgCentret i Aarhus. MarselisborgCentret har to varmtvandsbassiner på henholdsvis 85 m³ og 25 m³, der behandles med et membran anlæg fra ProVital Solutions indeholdende LiqTech membraner. Anlægget behandler 100 m³/h og består af fire membranmoduler, der hver har et filtreringsareal på 6.9 m².



Figur 15 Membran anlæg i MarselisborgCentret

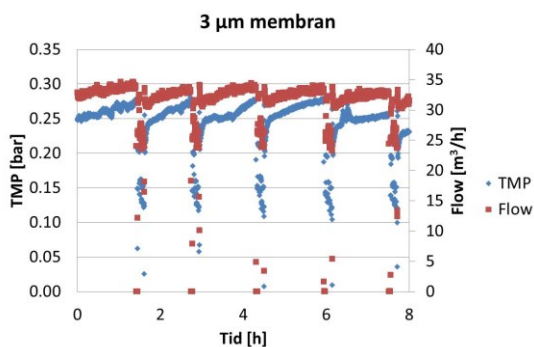
Oprindeligt blev anlægget bygget med 3 µm membraner, men i 2014 blev disse udskiftet til 1 µm membraner med henblik på at undersøge indflydelsen på driften (trykbygning samt tilbageskyl- og CIP frekvens). En måned inden fuldskalatestene blev udført, blev to af membranerne skiftet til henholdsvis en 2 µm og en 3 µm membran. Således indeholdt anlægget 2 stk 1 µm, 1 stk 2 µm og 1 stk 3 µm membraner under testene.

4.1 Karakterisering af drift

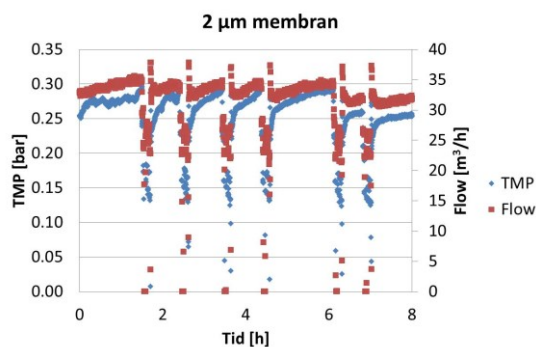
Flow og TMP målinger foretaget på hvert enkelt modul fremgår af Figur 16 - Figur 18. Målingerne er lavet over en 8 timers periode på tre forskellige dage, da kun en enkelt flowmåler var til rådighed. Bassinbelastningen er dog vurderet at være tilnærmelsesvis den samme for de tre dage. Dog ses det, at der er foretaget 5 tilbageskyl i de perioder, hvor 3 µm og 2 µm membranerne er karakteriseret, mens der kun er foretaget 4 i perioden, hvor 1 µm membranen er karakteriseret. Således har trykbygning og dermed belastningen været lidt mindre for sidstnævnte.

Sammenlignes de målte flow gennem de tre membrantyper observeres det, at 3 µm og 2 µm membranerne varierer mellem 30 og 35 m³/h, mens 1 µm membranen kun leverer 20-25 m³/h. Endvidere fremgår det, at flowet gennem 3 µm og 2 µm membranerne stiger over tid, mens flowet gennem 1 µm membranen falder. Dette skyldes, at modstanden stiger relativt mere over 1 µm membranen, og fordelingen af de påtrykte 100 m³/h dermed ændres. Trykfaldet ses at være tilnærmelsesvis ens over de tre membrantyper - dog med $TMP_{1\mu m} > TMP_{2\mu m} > TMP_{3\mu m}$. Denne forskel skyldes den længere rørstrækning til 2 µm og 3 µm

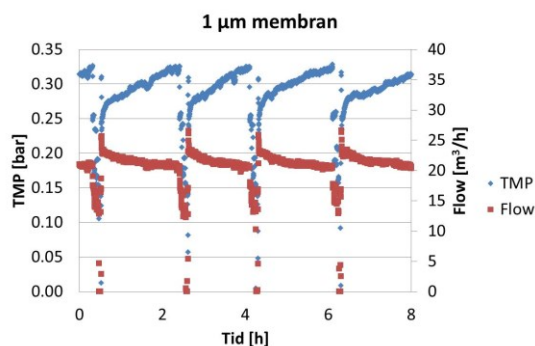
membranerne. Tryktabet til det fjerneste membranmodul (3 μm) vurderes at være ca. 0.03 bar, svarende til ca. 10% af TMP.



Figur 16 TMP og flow som funktion af tid for 3 μm membran



Figur 17 TMP og flow som funktion af tid for 2 μm membran



Figur 18 TMP og flow som funktion af tid for 1 μm membran

Med henblik på at sammenligne driften af de tre membrantyper er den gennemsnitlige flux og permeabilitet beregnet for de tre måleperioder. Data under tilbageskyl er ikke inddraget. Endvidere er ændringen af permeabiliteten over tid ($d(\text{perm})/dt$) beregnet som et udtryk for foulinghastigheden. Denne størrelse er ligeledes beregnet for den relative ændring i permeabiliteten. Værdierne fremgår af Tabel 3.

Tabel 3 Driftparametre for de tre membrantyper

Parameter	1 μm	2 μm	3 μm
Middel flux [LMH]	3096	4863	4716
Middel permeabilitet [LMH/bar]	10458	17752	18372
$d(\text{perm})/dt$ [$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^2 \cdot \text{bar})$]	-1973	-2372	-600
$d(\text{perm}_{\text{rel}})/dt$ [h^{-1}]	-0.19	-0.13	-0.03

Vurderet på flux og permeabilitet ligner 2 μm og 3 μm hinanden, hvorimod 1 μm membranen udviser væsentligt lavere værdier. 2 μm membranen har dog en markant højere foulingshastighed end 3 μm membranen - sandsynligvis grundet den forbedrede retention. Den nye membrantype er dog i stand til at opretholde den samme gennemsnitspermeabilitet som 3 μm membranen på trods af den øgede foulingrate.

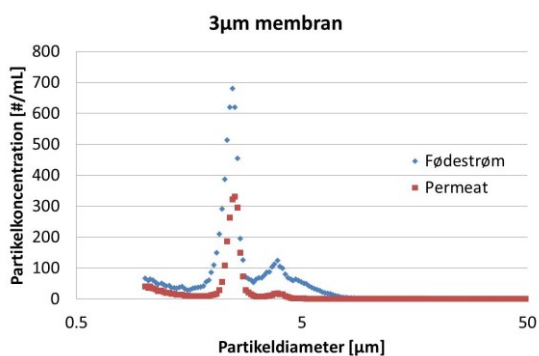
4.2 Retentionsforsøg

Undersøgelse af membranretentionen i fuldskala blev foretaget ved at tilsætte en suspension af standard 3 μm styrenpartikler til membranlæggets fødestrøm. Disse partikler er valgt som model for *Cryptosporidium*, da tilsætning af parasitten til bassin vandet ikke er en mulighed. Doseringen skete ved at pumpe en koncentreret suspension ind i forfilteret (se Figur 19).

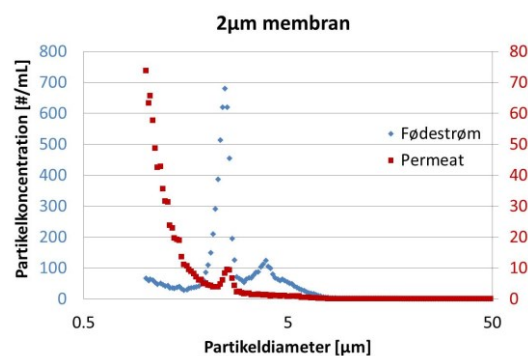


Figur 19 Forfilter, hvor styrenpartikler blev doseret.

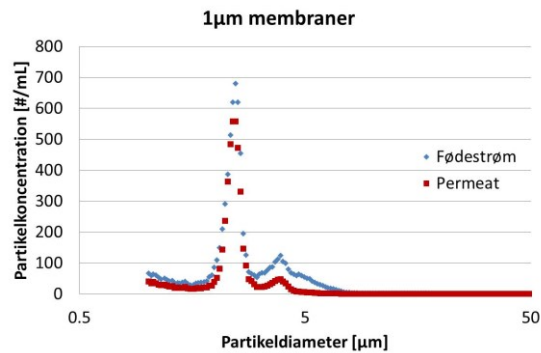
Under forsøget blev membranerne sat i drift en ad gangen, mens de blev karakteriseret, således at langvarig aflejring af styrenpartikler ikke påvirkede resultatet. Partikelkoncentration i ind- og udløb blev målt umiddelbart efter, at stabil drift af det enkelte membranmodul var opnået. Herefter blev driften afbrudt, og et nyt filter aktiveret. Partikelstørrelsesfordelingen i ind- og udløb for de tre membrantyper fremgår af Figur 20 - Figur 22.



Figur 20 Partikelstørrelsesfordeling i ind- og udløb af 3 μm membranen under retentionsforsøg



Figur 21 Partikelstørrelsesfordeling i ind- og udløb af 2 μm membranen under retentionsforsøg



Figur 22 Partikelstørrelsesfordeling i ind- og udløb af 1 µm membranen under retentionsforsøg

Af figurene ses det, at partikelstørrelsesfordelingen i indløbet er domineret af peak'en ved 3 µm, men at der ligeledes er en mindre peak omkring 4 µm. Det vurderes, at denne peak er forårsaget af agglomering af de primære partikler¹. I Figur 20 og Figur 22 fremgår det, at retentionsgraden af de doserede styrenpartikler i 3 µm og 1 µm membranen er yderst begrænset (henholdsvis 0.51-log og 0.18-log fjernelse), hvorimod 2 µm membranen er i stand til at tilbageholde størstedelen. Den målte retentionsgrad for 2 µm membranen resulterer i en 1.9 log fjernelse af de anvendte styrenpartikler. Sammenlignes denne værdi med retentionsforsøg i laboratorieskala (se afsnit 3.2.4), ses det, at fuldskalatesten gav anledning til en lidt lavere fjernelse af 3 µm partiklerne. Dette kan være forbundet med udfordringerne ved at opskalere produktionen af membranen.

4.3 Opsamling

I fuldskalatest er det påvist, at 2 µm membranen har den samme gennemsnitlige permeabilitet som 3 µm membranen, men en retentionsgrad, der langt overstiger både 1 µm og 3 µm membranen. Det vurderes derfor, at den nye 2 µm membran er en væsentlig forbedring i forhold til de eksisterende membrantyper. En 1.9-log fjernelse af 3 µm partikler er påvist. Den gennemførte kvantitative mikrobielle risikovurdering anbefalede en 2-log fjernelse af *Cryptosporidium*, der har en nedre størrelse på 3 µm, men en sandsynlig størrelse i intervallet 4-6 µm. Det vurderes således, at 2 µm membranen er i stand til at leve op til de anbefalinger, der er skitseret i den mikrobielle risikovurderingen.

¹ To 3 µm partikler, der aggregerer, vil have en størrelse 6 µm i den længste dimension, men stadig bibeholde størrelsen 3 µm i de to resterende dimensioner. Dermed vil den resulterende størrelse observeret med partikelmåleren være en vægtning af disse dimensioner og dermed mindre end 6 µm.

5. Konklusion

En nyudviklet 2 µm membran fra LiqTech er blevet testet til anvendelse i svømmehaller med særlig fokus på retentionen af 3 µm partikler som model for *Cryptosporidium*. Den nye membrantype er blevet sammenlignet med eksisterende LiqTech 1 µm og 3 µm membraner, der allerede anvendes i svømmehaller. I laboratorieskala er porestørrelsesfordelingen undersøgt, og det vurderes, at den nye membran har en mere snæver porefordeling end de eksisterende, og at den største pore i membranen derfor ligeledes er mindre.

I fuldskalatest er det påvist, at denne forbedring i porestørrelsesfordeling giver anledning til en markant forbedring af retentionen af 3 µm partikler. Den nye 2 µm membran er således i stand til at udøve en 1.9-log fjernelse af 3 µm partikler, hvilket – på baggrund af den udarbejdede risikovurdering - vurderes at være tilstrækkeligt til at minimere risikoen for smitte med *Cryptosporidium*. Endvidere har fuldskalatest påvist, at den nye 2 µm membran har en hydraulisk kapacitet svarende til den eksisterende 3 µm membran, og at den således er i stand til at erstatte de eksisterende membrantyper.

Litteratur

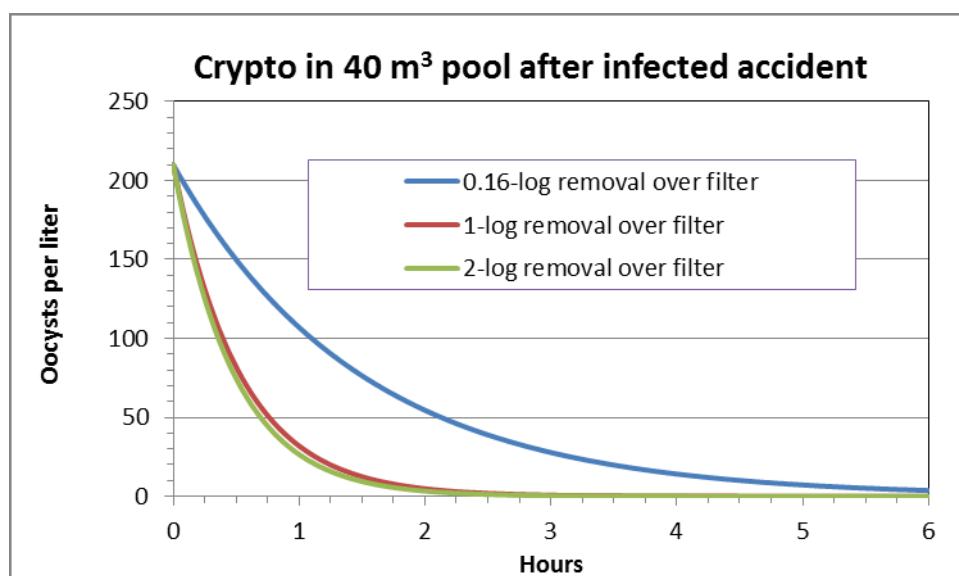
- [1] World-Health-Organization, *Guidelines for safe recreational water environments. Volume 2: Swimming pools and similar environments*, 2006, WHO.
- [2] Amburgey, J.E., et al., *Removal of Cryptosporidium and polystyrene microspheres from swimming pool water with sand, cartridge, and precoat filters*. *J Water Health*, 2012. **10**(1): p. 31-42.
- [3] Jakobs, E. and W.J. Koros, *Ceramic membrane characterization via the bubble point technique*. *Journal of Membrane Science*, 1997. **124**(2): p. 149-159.
- [4] Williams, E.H., et al., *Immobilization of streptavidin on 4H-SiC for biosensor development*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(16): p. 6056-6063.
- [5] Lei-Lei, Z., et al., *Surface characteristic and cell response of CVD SiC coating for carbon/carbon composites used for hip arthroplasty*. *Surface and Interface Analysis*, 2012. **44**(10): p. 1319-1323.
- [6] Ma, C., et al., *Improving hydrophobicity of laser textured SiC surface with micro-square convexes*. *Applied Surface Science*, 2013. **266**(0): p. 51-56.
- [7] Shin, Y.J., et al., *Surface-Energy Engineering of Graphene*. *Langmuir*, 2010. **26**(6): p. 3798-3802.
- [8] Kubo, M., et al., *Novel Cleaning Method of SiC Wafer with Transition Metal Complex Materials*. *Science Forum*, 2012. **717-720**: p. 877-880.
- [9] Calvo, J.I., et al., *Pore Size Distributions in Microporous Membranes: I. Surface Study of Track-Etched Filters by Image Analysis*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995. **175**(1): p. 138-150.
- [10] McGuire, K.S., K.W. Lawson, and D.R. Lloyd, *Pore size distribution determination from liquid permeation through microporous membranes*. *Journal of Membrane Science*, 1995. **99**(2): p. 127-137.

6. Appendiks: ”Vurdering af smitterisikoscenarier baseret på kvantitativ mikrobiel risikoanalyse”



MUDP Udvikling af membranteknologi til filtrering af svømmebadsvand

Aktivitet C: Vurdering af smitterisikoscenarier baseret på kvantitativ mikrobiel risikoanalyse



Denne rapport er udarbejdet under DHI's ledelsessystem, som er certificeret af DNV
for overensstemmelse med ISO 9001 for kvalitetsledelse



DNV Business Assurance, Danmark A/S

Godkendt af

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M. A. C.", is written over a horizontal line.

Approved by

Liqtech A/Sand/or Logo

Report / Technical Note

November 2012

MUDP Udvikling af membranteknologi til filtrering af svømmebadsvand

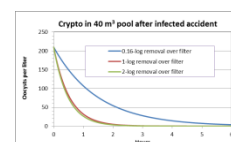
Aktivitet C: Vurdering af smitterisikoscenarier baseret på kvantitativ mikrobiel risikoanalyse

Udarbejdet for

Liqtech A/S

Repræsenteret ved

Haris Kadrispahic



Koncentration af Cryptosporidium efter inficeret fækalt uheld

Projektleder	Morten Møller Klausen
Kvalitetsansvarlig	Claus Jørgensen
Projektnummer	11813093
Godkendelsesdato	2014.09.04
Revision	Final 1.0
Klassifikation	Begrænset

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	Introduktion	1
2	Litteraturgennemgang.....	1
2.1	Risikovurderinger af <i>Cryptosporidium</i> i svømmebade	1
2.2	<i>Cryptosporidium</i> egenskaber	1
2.3	Forekomst (prævalens) af <i>Cryptosporidium</i> i befolkningen	2
2.4	Dosis-respons funktioner	2
2.5	Badetid og vandindtag	3
3	Metode.....	5
3.1	Beskrivelse af systemet og fareidentifikation	5
3.1.1	Bassiner	5
3.1.2	Forurening af badevandet.....	5
3.1.3	Vandbehandling	6
3.2	Eksponering	8
3.2.1	Antal badende, badetid og vandindtag.....	8
3.2.2	Dosis-respons	9
3.2.3	Beregnet antal af personer der inficeres	9
4	Resultater og diskussion.....	9
4.1	Koncentrationsforløb efter en forurening.....	9
4.2	Sandsynlighed for infektion	12
5	Konklusioner	16
6	Referencer	17
A	@Risk fordelinger	A-1
A.1	Udvalgte fordelinger: forurening og eksponering	A-1
A.2	Udvalgte fordelinger: antal inficerede efter forurening	A-5
A.3	Udvalgte fordelinger: antal inficerede per år.....	A-8

FIGURER

- Figur 4-1. Koncentration af *Cryptosporidium* oocyster efter et fækalt uheld fra en inficeret person. Almindeligt bassin, 5 timers opholdstid. Normal skala og logskala. 11
- Figur 4-2. Koncentration af *Cryptosporidium* oocyster efter et fækalt uheld fra en inficeret person. Varmtvandsbassin, 0,5 timers opholdstid. Normal skala og logskala. 12
- Figur 4-3 Fordelingen af sandsynligheden for antallet personer der inficeres med *Cryptosporidium* i et varmtvandsbassin.. 14
- Figur 4-4: Følsomhed af det beregnede antal infektioner for variationer i inddata. *Cryptosporidium* i et varmtvandssystem, på grund af mangelfuld afvaskning.. 14

TABELLER

- Tabel 2-1 Eksempel på dosis-respons funktioner fra QMRA Wiki /16/, analyseret af Messner et al. /15/. ID50 er medianværdien for infektionsdosis. 2
- Tabel 2-2 Badetid og indtag af vand efter bassintype, fra /1/. 3
- Tabel 2-3 Badetid og indtag af vand i bassiner, for persongrupper, fra Schets et al. /2/. Gennemsnitsværdier og statistisk fordeling. 3
- Tabel 3-1 Bassinstørrelse, opholdstid og klorkoncentration, der er benyttet i beregningerne. Værdier fra Andersen et al. /1/. 5
- Tabel 3-2 Afgivelse af oocyster fra inficeret badegæst ved fækalt uheld eller pga. ufuldstændig afvaskning. 6
- Tabel 3-3 Data der beskriver eksponering i beregningen. 8
- Tabel 4-1 Antal inficerede (gennemsnit) efter en forurening med oocyster. Beregnet med dosis-respons funktionen for det meget smitsomme TAMU isolat. I parentes antallet inficerede beregnet for den mindre smitsomme Iowa stamme. 12
- Tabel 4-2 Antal personer (gennemsnit) der inficeres per år i et almindeligt bassin (300.000 badende) og et varmtvandsbassin (20.000 badende). Beregnet med dosis-respons funktionen for det meget smitsomme TAMU isolat. I parentes antallet inficerede beregnet for den mindre smitsomme Iowa stamme. 13

1 Introduktion

Dette dokument er en delrapport fra MUDP projektet ”Udvikling af ny keramisk membran som barriere mod *Cryptosporidium* i svømmebade”. Rapporten omhandler aktivitet C: ”Vurdering af smitterisikoscenarier baseret på kvantitativ mikrobiel risikoanalyse”.

Arbejdet bestod af følgende aktiviteter:

- Litteraturgennemgang
- Opbygning af model for kvantitativ mikrobiel risikoanalyse (QMRA) i MS Excel med risikovurderings software @Risk.
- Gennemførelse af QMRA, der beregner sandsynligheden for infektion med *Cryptosporidium* for forskellige bassintyper og udslips-, behandlings- og eksponeringsscenarier.
- Vurdering af den reducerede smitterisiko, som kan opnås med den nye mikrofiltreringsmembran.

2 Litteraturgennemgang

2.1 Risikovurderinger af *Cryptosporidium* i svømmebade

En omfattende kvantitativ risikovurdering af *Cryptosporidium* i danske svømmebade er beskrevet i rapporten fra Miljøstyrelsens Miljøprojekt Nr. 1070 /1/. I studiet beregnes dynamikken for koncentrationen af *Giardia* og *Cryptosporidium* efter et inficeret fækalt uheld, med hensyn til fjernelse (filtrering) og inaktivering (kloring) i store bassiner og mindre varmtvandsbassiner. I studiet antages det, at oocyster i svømmebadevandet udelukkende stammer fra fækale uheld, dvs. den ekskluderer udtrykkeligt ”mangelfuld afvaskning” inden bad som kilde for *Cryptosporidium* (s. 101 i /1/).

Et hollandsk studie har vurderet risici ved badning i ferskvandssøer, i havet og i svømmebassiner med klorret vand. Der er indsamlet omfattende data omkring, hvor hyppigt og hvor længe hollændere bader, og hvor meget vand de indtager. Sandsynligheden for infektion er beregnet på baggrund af antagne koncentrationer af *Cryptosporidium* i badevandet /2/. I svømmebassiner har man regnet med en koncentration af 0,3 oocyster per liter med reference til tidligere hollandske studier.

2.2 *Cryptosporidium* egenskaber

Størrelse: *Cryptosporidium* i vand foreligger som runde oocyster. Størrelsen er ifølge litteraturen 3-8 μm . De fleste kilder nævner 4-6 μm (/1/ /3/) eller 4.5-6 μm /4/.

Følsomhed for klor: Vurderingen af smitterisiko ved badning i svømmebassiner fokuserer på *Cryptosporidium* på grund af dens klorresistente egenskaber. Den aktuelle tommelfingerregel er, at der kræves Ct-værdier omkring 15.300 $\text{mg}^*\text{min}/\text{l}$ frit klor for 3-log inaktivering og 11.100 $\text{mg}^*\text{min}/\text{l}$ for 2-log inaktivering /5/.

2.3 Forekomst (prævalens) af *Cryptosporidium* i befolkningen

Forekomsten af *Cryptosporidium* oocyster i afføring kan estimeres på forskellige måder.

Prævalensen² af infektion med *Cryptosporidium* i i-lande varierer mellem 0,1 % og 27 %, ifølge et review i /1/. Forfatterne bruger i sine risikovurderinger en prævalens på 2 % (voksne) og 3 % (børn). Samme rapport identificerer prævalensen som den største usikkerhed i risikovurderingen (s.106 i /1/).

En nyere sammenstilling over globale emissioner af *Cryptosporidium* antager 5 % prævalens i i-lande og 10 % i u-lande. For i-lande antages, at hver indbygger i gennemsnit afgiver $5 \cdot 10^7$ oocyster per år /6/.

Det er også muligt at beregne prævalensen ud fra incidens, dvs. antallet nye infektioner per år per 100.000 indbyggere /7/:

$$\text{Prævalens} = \text{Incidens} \cdot \text{korrektion for underrapportering} \cdot \text{antal dage med afgivelse ved infektion} / 365 \cdot 100.000 \cdot (1 - \text{andel asymptomatiske infektioner}) \quad (2.1)$$

I Holland estimeredes for 2009 en incidens på 170/100.000 indbyggere³, hvilket inkluderer et estimat af underrapportering /8/. Perioden i hvilken en inficeret person udsender *Cryptosporidium* er antaget til 30 dage /9/. Andelen af infektioner, som forløber uden symptomer, er antaget at være 73 % /10/. Det resulterer i en prævalens af blot 0,052 %, eller at en ud af 1911 vilkårlige personer afgiver *Cryptosporidium*.

Afføring fra en inficeret person indeholder 10^6 - 10^7 oocyster per gram /11/. Mennesker producerer ca. 51 kg fæces (vådvægt) per person og år /12/.

En prævalens på 0,052 %, med $10^{6.5}$ oocyster per gram, 140 g fæces per dag og 30 dages afgivelse giver en total afgivelse på $1.3 \cdot 10^{10}$ oocyster per infektion. Det stemmer vel overens med de 10^{10} oocyster per infektion, som er nævnt i et anden studie /13/. Over et år vil der i gennemsnit komme $8.4 \cdot 10^7$ oocyster per vilkårlig indbygger (inficerede og ikke-inficerede). Det er tæt på de $5 \cdot 10^7$ oocyster per år, der var antaget med 5 % prævalens i befolkningen ifølge /6/.

2.4 Dosis-respons funktioner

Der findes et større udvalg af dosis-respons kurver for humanpatogene *Cryptosporidium* publicerede, som varierer betydeligt.

QMRA Wiki /14/ anbefaler at bruge en eksponentiel dosis-respons funktion, som er tilpasset dataserien for det såkaldte TAMU isolat, dvs. den mest smitsomme af 3 forskellige stammer af *Cryptosporidium*, der er blevet analyseret med avanceret statistik af Messner et al. /15/. Argumentet for at bruge den mest smitsomme for risikovurderinger er, at antagelsen er på den sikre side. På QMRA Wiki /16/ beskrives også en række andre dosis-respons kurver, bl.a. for den såkaldte "Iowa" stamme, den mellemste af de tre dataserier fra /15/. Medianværdien for infektionsdosis er 12 respektive 132 oocyster (Tabel 2-1). Der findes en dataserie fra Holland som indikerer, at der kan findes endnu mere smitsomme stammer af *Cryptosporidium* end TAMU /17/.

Tabel 2-1 Eksempel på dosis-respons funktioner fra QMRA Wiki /16/, analyseret af Messner et al. /15/. ID50 er medianværdien for infektionsdosis.

Stamme	Model	k	ID50	Kommentar
TAMU isolat	Exponentialfunktion	5.72E-02	12,1	På den sikre side, anbefalet at QMRA Wiki

² Andelen af en given population, der er inficeret på et givent tidspunkt

³ 28.000 tilfælde i en befolkning af 16,5 millioner, 95 % konfidensinterval 10.000 - 67.000, ingen statistisk fordeling angivet.

lowa stamme	Exponentialfunktion	5.26E-03	132	Mindre smitsom, typisk for de fleste dataserier på QMRA Wiki
-------------	---------------------	----------	-----	--

Sandsynligheden for infektion P_{inf} beregnes dermed som:

$$P_{inf} = 1 - \exp(-k \cdot \text{dosis}), \quad (2.2)$$

hvor exp er eksponentialfunktionen e^x , og dosis er antallet oocyster, der indtages.

2.5 Badetid og vandindtag

Tiden, som gæsterne bader og indtag af vand er skønnet i Miljøstyrelsens rapport på følgende måde (Tabel 2-2):

Tabel 2-2 Badetid og indtag af vand efter bassintype, fra /1/.

Bassintype	Badetid	Indtag
Almindeligt bassin	0,5 - 1,0 timer	30 - 50 (ml/time)
Varmtvandsbassin	1,0 - 2,0 timer	100 - 200 (ml/time)

I den videnskabelige litteratur findes der yderligere data om indtag af vand i svømmebade. Dufour et al. /18/ har målt nedbrydningsprodukter fra kloreret vand i menneskekroppen efter svømmetræning. Indtag ved 45 minutters svømning var i gennemsnit 16 ml for voksne og 37 ml for børn og unge under 18 år. En hollandsk spørgeskemaundersøgelse med flere tusinde deltagere /2/ kom frem til følgende værdier (Tabel 2-3).

Tabel 2-3 Badetid og indtag af vand i bassiner, for persongrupper, fra Schets et al. /2/. Gennemsnitsværdier og statistisk fordeling.

Persongruppe	Badetid (minutter)	Indtag (ml)
Mænd	68 (lognormalfordelt $\mu=4.1$, $\sigma=0.57$)	34 (gammafordelt $r=0.48$, $\lambda = 71$)
Kvinder	67 (lognormalfordelt $\mu=4.0$, $\sigma=0.55$)	23 (gammafordelt $r=0.52$, $\lambda = 45$)
Børn <15 år	81 (lognormalfordelt $\mu=4.2$, $\sigma=0.55$)	51 (gammafordelt $r=0.81$, $\lambda = 63$)



3 Metode

Denne undersøgelse bygger videre på Miljøprojekt Nr. 1070's risikovurdering fra 2006, dvs. bruger som udgangspunkt samme rammebetingelser: Bassintyper, opholdstid, renseanlæg, klorindhold, antal badende voksne og børn, indtag af vand ved badning, samt frekvens og omfang af fækalt uheld med henblik på at kunne sammenligne resultaterne.

Nogle parameter er opdateret ifølge den seneste litteratur, fx forekomst af oocyster (prævalens i befolkningen, udsondring ved infektion), dosis-respons-funktioner, klorfølsomhed hos *Cryptosporidium* (dvs. nødvendig Ct-værdi for inaktivering).

Følgende scenarier er undersøgt:

- Forurening af vandet pga. fækalt uheld (sjældent)
- Mangelfuld afvaskning (alle badende)
- Betydning af renseanlæggets fjernelsesgrad (log-reduktion) for sandsynlighed af infektion med *Cryptosporidium* ved badning, dvs. sammenligning af sandfiltre med mere effektiv fjernelse i membranfilter.

Beregning af sandsynlighed for infektion gennemførtes i MS Excel, inklusive vurdering af variation og usikkerhed med Monte-Carlo analyse i @Risk /19/. Fordelingen af data beregnes fra 10.000 iterationer.

3.1 Beskrivelse af systemet og fareidentifikation

I dette afsnit beskrives forudsætningerne for risikovurderingen.

3.1.1 Bassiner

I Miljøstyrelsens rapport er risikovurderingen gennemført for to typer af bassiner: almindelige, store bassiner og varmtvandsbassiner. Bassinerne antages ha følgende egenskaber (Tabel 3-1). Denne undersøgelse bruger samme bassintyper som Miljøstyrelsens rapport.

Tabel 3-1 Bassinstørrelse, opholdstid og klorkoncentration, der er benyttet i beregningerne. Værdier fra Andersen et al. /1/.

Parameter	Almindeligt bassin	Varmt bassin
Bassinstørrelse	1500 m ³	40 m ³
Omsætningstid	5 timer	0,5 time
Koncentration frit klor	1,5 mg/l	2,0 mg/l

3.1.2 Forurening af badevandet

Antallet oocyster i afføringen fra en inficeret person er beregnet fra en *Cryptosporidium* prævalens af 0,052 %, som modsvarer at en ud af 1911 vilkårlige personer afgiver *Cryptosporidium* (se afsnit 0).

Koncentrationen af oocyster i afføring fra en inficeret person antages at variere mellem 10⁶ og 10⁷ per gram, på den måde at eksponenten varierer mellem 6 og 7 med konstant sandsynlighed (sk. *uniform distribution* af eksponenten).

Oocyster afgives fra en inficeret person til badevandet ved fækale uheld eller på grund af ufuldstændig afvaskning inden svømning i bassinet (Tabel 3-2). Miljøstyrelsens rapport går ud fra, at 0,1-10 g afføring er tilbage i bassinet efter at

personalet har forsøgt at samle fæces op efter et uheld. Frekvensen antages at være 1 ud af 17.000 voksne gæster, og 1 ud af 800 børn /1/. Gerba /11/ vurderer at badende afgiver i gennemsnit 0.14 g afføring til vandet efter ufuldstændig afvaskning: voksne mellem 10^{-4} og 10^{-1} g, og børn⁴ mellem 10^{-2} og 10^1 g. For beregningen er det i dette studie antaget, at eksponenten varierer mellem minimum og maksimum med konstant sandsynlighed.

Tabel 3-2 Afgivelse af oocyster fra inficeret badegæst ved fækkalt uheld eller pga. ufuldstændig afvaskning.

Parameter	Fækkalt uheld	Ufuldstændig afvaskning
Almindeligt bassin (voksne)		
Andelen af gæsterne	1 ud af 17.000	Alle
Afføring fordelt i vandet	1-10 g	10^{-4} - 10^{-1} g
Varmt bassin (børn)		
Andelen af gæsterne	1 ud af 800	Alle
Afføring fordelt i vandet	1-10 g	10^{-2} - 10^1 g

3.1.3 Vandbehandling

Koncentrationen af *Cryptosporidium* i bassinet påvirkes af filtreringen, og af inaktiveringen på grund af desinfektionsmidlet klor. Det naturlige henfald af *Cryptosporidium* er meget langsomt, og er derfor ikke taget med.

I forsøg beskrevet af Amburgey et al. /20/ fjernede sandfiltre uden tilsætning af koagulanter *Cryptosporidium* i gennemsnit 0,16-log (min 0,12-log, maks. 0,26-log), svarende til 31 %.

Der undersøges følgende scenarier for filtrering:

- Sandfilter med 0,16-log fjernelse
- Membranfilter, med forskellige log-fjernelser: 1-log, 2-log, 3-log etc.

Tiden, som det tager at reducere koncentrationen af oocyster med 90 % (eller 1-log) betegnes som T_{90} .

T_{90} for filtrering kan beregnes fra opholdstiden og andelen af oocyster, der fjernes for hver gang vandet filtreres.

Andelen af oocyster der fjernes for hver passage af filteranlægget:

$$(1 - 10^{-\log \text{ reduktion}}) \tag{3.1}$$

⁴ Her 18 måneder til 9 år

Andelen af vandet der filtreres per minut:

$$\frac{1}{\text{Opholdstid (min)}} \quad (3.2)$$

Andelen oocyster fjernet per min:

$$\frac{1}{\text{Opholdstid (min)}} (1 - 10^{-\log \text{ reduktion filter}}) \quad (3.3)$$

Derfra kan T_{90} for filtrering beregnes som:

$$T_{90, \text{filter}} = \frac{\text{Ln}(0.1)}{\text{Ln} \left(1 - \frac{1}{\text{Opholdstid (min)}} (1 - 10^{-\log \text{ reduktion filter}}) \right)} \quad (3.4)$$

Kloringens effekt udtrykt som \log_{10} -reduktion er lineær med Ct-værdien, se f.eks. s.32 i Norsk Vann's vejledning for God Desinfektionspraksis /21/. Derfor kan tiden for at opnå 1-log inaktivering beregnes fra den nødvendige Ct-værdi for 3-log inaktivering og koncentrationen af frit klor i bassinet.

Den kombinerede T_{90} for reduktion gennem filtrering og kloring kan beregnes ifølge formel 11.2.b i /1/.

$$\frac{1}{T_{90}} = \frac{1}{T_{90, \text{filter}}} + \frac{1}{T_{90, \text{kloring}}} \quad (3.5)$$

Koncentrationen af oocyster beregnes i Excel for hvert tidsskridt (1 minut) med formlerne 11.1a-d i Andersen et al.:

$$M_t = M_{t-1} - H_{\text{filter}, t} - H_{\text{kloring}, t} \quad (3.6)$$

$$H_{\text{filter}, t} = M_{t-1} \left[1 - \exp \left(-\frac{\ln(10)}{T_{90, \text{filter}}} \right) \right] \quad (3.7)$$

$$H_{\text{kloring}, t} = M_{t-1} \left[1 - \exp \left(-\frac{\ln(10)}{T_{90, \text{kloring}}} \right) \right] \quad (3.8)$$

$$C_t = \frac{1}{T_{90, \text{filter}}} + \frac{1}{T_{90, \text{kloring}}} \quad (3.9)$$

hvor

M_t Mængden af oocyster i bassinet til tiden t

$H_{\text{filter}, t}$ Antallet af oocyster, der tilbageholdes i filteret til tiden t

$H_{\text{kloring}, t}$ Antallet af oocyster, der inaktiveres på grund af kloring til tiden t

$T_{90, \text{filter}}$ Den tid det tager at tilbageholde 90% af oocysterne i filteret

$T_{90, \text{kloring}}$ Den tid det tager at inaktivere 90% af oocysterne i bassinet

$V_{\text{svømmebad}}$ Vandvoluminet i bassinet (og renseanlæg) hvor forureningen sker

C_t Den gennemsnitlige koncentration af oocyster i vandet til tiden t

3.2 Eksponering

3.2.1 Antal badende, badetid og vandindtag

Denne undersøgelse bruger samme antagelser om antal badende, badetid og vandindtag som beskrevet i miljøstyrelsens rapport.

Tabel 3-3 Data der beskriver eksponering i beregningen.

Parameter	Almindeligt bassin	Varmt bassin
Antal badende pr. år*	300.000	20.000
Antal badende ad gangen i åbningstiden*	80 (60 - 100)	10 (4 - 16)
Badetid (fast værdi)**	90	45
Vandindtag**	30 - 50 (ml/time)	100 - 200 (ml/time)
Eksponering undersøges (antal døgn)	4	2

* fra tabel 11-14 i Andersen et al. /1/ ** fra tabel 2-2

Det er i denne undersøgelse antaget, at svømmebadet holder åbent i 12 timer per dag, og at en eventuel forurening (infceret fækalt uheld eller inficeret badegæst) indtræffer ved åbningen af svømmehallen om morgenen. En forurening om morgenen er det værst tænkelige scenario, fordi det eksponerer flest mennesker til de høje koncentrationer oocyster.

Antal badende og vandindtaget varieres med samme sandsynlighed mellem minimum og maksimum værdierne. Badetiden er holdt konstant med hensyn til eksponeringsintervaller. I et almindeligt bassin eksponeres altså den første dag 8 "hold" med 60-100 voksne hver, mens der eksponeres 16 hold med 4-16 børn i et varmtvandsbassin.

Dosis beregnes for 4 dage efter forureningen i det almindelige bassin, og 2 døgn i varmtvandsbassinet.

Dosis beregnes med formel 11.2.a fra /1/, korrigeret for et manglende minus i den anden runde parentes:

$$Dosis_t = \frac{M_0 Q_{indtag}}{V_{svømmebad}} \frac{T_{90}}{\ln(10)} \left[\exp\left(-\frac{t_{start} \ln(10)}{T_{90}}\right) - \exp\left(-\frac{t_{stut} \ln(10)}{T_{90}}\right) \right] \quad (3.10)$$

hvor

M_0 Antallet af oocyster der udskilles ved det fækale uheld til tiden $t=0$

Q_{indtag} Raten hvormed vand indtages under svømning (mL/minut)

T_{90} Den samlede reduktionsrate i bassinet, dvs. kombinationen af inaktivering og fjernelse

3.2.2 Dosis-respons

Det antages, at dosis-respons funktionen for den meget smitsomme TAMU dataserie gælder, dvs.

$$P_{\text{inf}} = 1 - \exp(-k \cdot \text{dosis}) \quad \text{med } k = 5,72 \cdot 10^{-2} \text{ (Tabel 2-1)} \quad (3.11)$$

En mindre smitsom, men måske mere typisk dosis-respons kurve med $k = 5,26 \cdot 10^{-3}$, bruges til en sensitivitetsanalyse.

3.2.3 Beregnet antal af personer der inficeres

Risiko udtrykkes som antallet af personer der inficeres, afhængig af bassintype og vandbehandling:

- Sandsynlighed for antal infektioner efter en forurening med *Cryptosporidium*
- Sandsynligt antal infektioner per år, afhængig af bassintype og vandbehandling.

Resultater og diskussion

I dette afsnit beskrives resultaterne med fokus på beregnede gennemsnitsværdier. For udvalgte parametre vises resultaterne med variationen i Bilag A.

3.3 Koncentrationsforløb efter en forurening

Ved et fækkalt uheld fra en inficeret person tilføres bassin vandet 0,1-10 g afføring (gennemsnit 2,2 g), med en densitet på 10^6 - 10^7 oocyster per gram. Det resulterer i, at $8,4 \cdot 10^6$ oocyster (gennemsnit) r blandes i vandet.

Ved mangelfuld afvaskning tilføres i gennemsnit 0,015 g (voksne) og 1,5 g (børn) afføring. Det resulterer i at $5,6 \cdot 10^4$ oocyster (gennemsnit, voksne), respektive $5,7 \cdot 10^6$ oocyster (gennemsnit, børn) opblandes i vandet. Udvalgte fordelinger angående forureningen vises i Bilag A.1.

Under antagelsen af, at oocysterne fordeles homogent i hele vandvolumen, resulterer forureningen med *Cryptosporidium* i følgende initiale koncentrationer (Tabel 4-1).

Tabel 3-1 Initiale antal oocyster og koncentrationer fra en inficeret badegæst (gennemsnit).

Parameter	Antal oocyster	Almindeligt bassin	Varmt bassin
Fækkalt uheld	$8,4 \cdot 10^6$	5,6 /L	210 /L
Mangelfuld afvaskning	$5,6 \cdot 10^4$ (voksne) $5,7 \cdot 10^6$ (børn)	0,037 /L	142 /L

Tabel 4-2 viser den tid, det tager at reducere koncentrationen af oocyster med 90 % (eller 1-log). Som forventet er kloringen ganske ineffektiv over for *Cryptosporidium*. En forbedring af log-fjernelsen fra sandfiltrets 0,16-log er effektivt til at forkorte den kombinerede T_{90} . Udover 2-log fjernelse (99 %) over filtret opnås ikke nogen praktisk forbedring, da vandets opholdstid i bassinet bliver begrænsende.

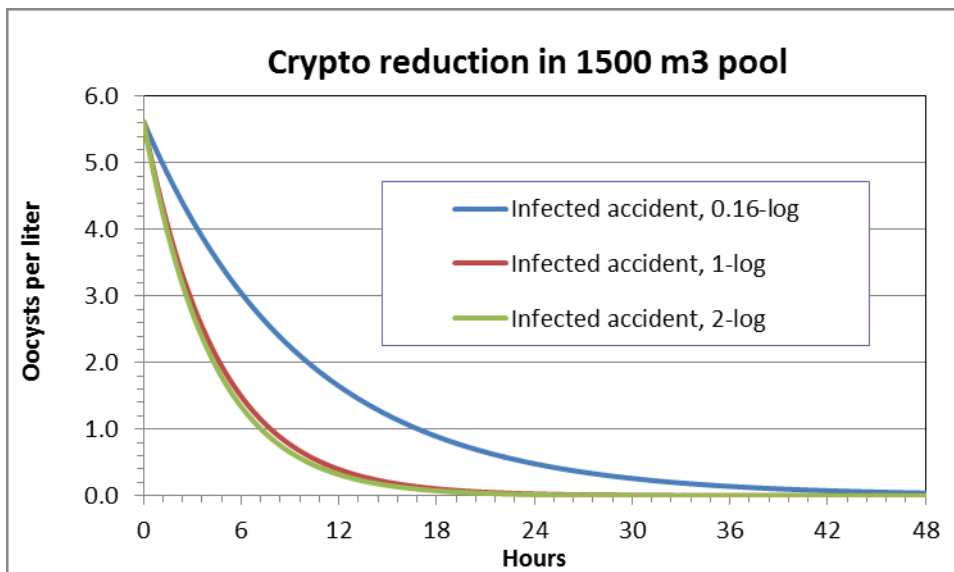
Tabel 3-2 T_{90} værdier for filtrering og kloring afhængig af filtreringens effektivitet (deterministisk, dvs. ingen fordeling)

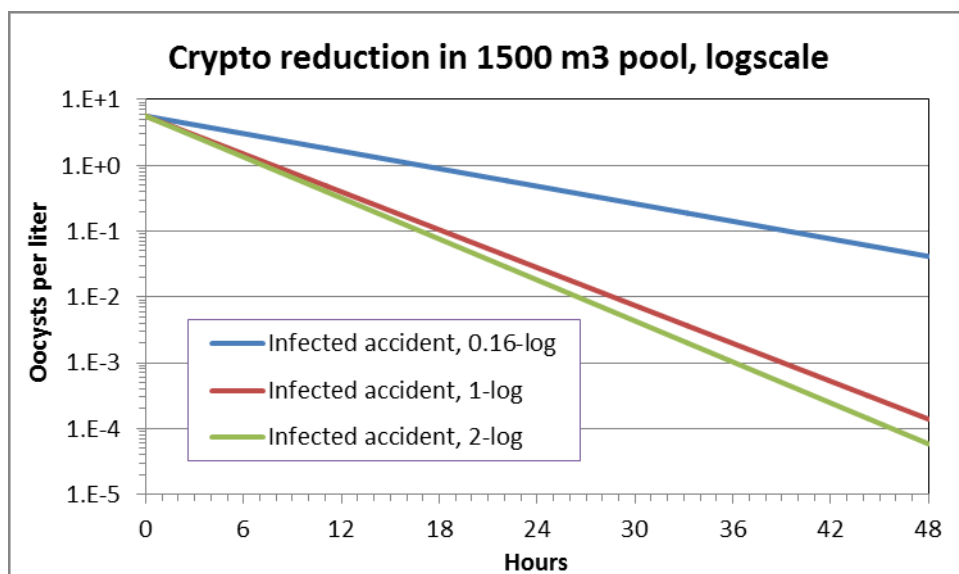
Parameter	Sandfilter 0,16-log	Membran 1-log	Membran 2-log	Membran 3-log
<i>Almindeligt bassin, 5 timers opholdstid, 1,5 g/L klor</i>				

T ₉₀ , kloring (min)	3400			
T ₉₀ , filtrering (min)	2240	766	697	690
T ₉₀ , kombineret	1350	625	578	574
<i>Varmt bassin, 0,5 timers opholdstid, 2,0 g/L klor</i>				
T ₉₀ , kloring (min)	2550			
T ₉₀ , filtrering (min)	223	76	69	68
T ₉₀ , kombineret	205	73	67	66

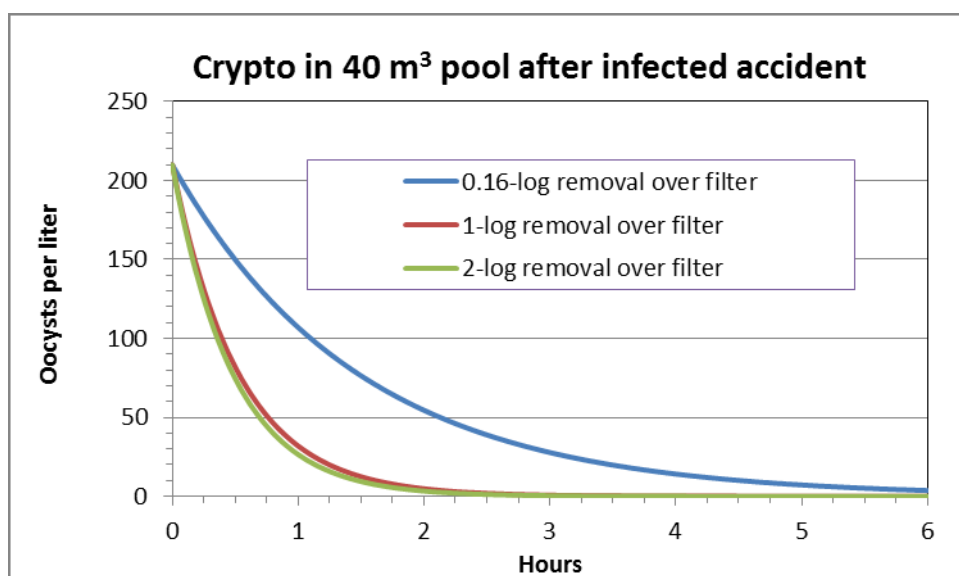
Figur 3-1 illustrerer koncentrationsforløbet i et almindeligt bassin efter et fækalt uheld hos en person, der afgiver *Cryptosporidium* oocyster. Kurverne viser, at reduktionen af oocysterne er afhængig af fjernelsesgraden for hver passage over filteret. Figur 3-2 viser de samme kurver for et varmtvandsbassin. Kurven for 3-log fjernelse kan ikke skelnes fra 2-log fjernelse over filteret..

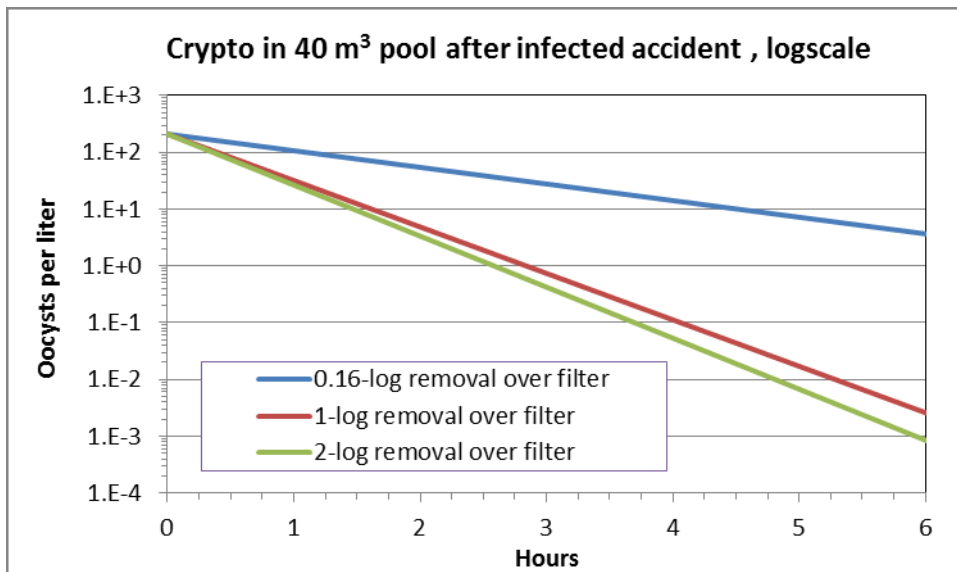
I et lille bassin leder et inficeret uheld til en betydelig højere koncentration af oocyster, som aftager hurtigere pga. den kortere opholdstid.





Figur 3-1. Koncentration af Cryptosporidium oocyster efter et fækkalt uheld fra en inficeret person. Almindeligt bassin, 5 timers opholdstid. Normal skala og logskala.





Figur 3-2. Koncentration af *Cryptosporidium* oocyster efter et fækalt uheld fra en inficeret person. Varmtvandsbassin, 0,5 timers opholdstid. Normal skala og logskala.

3.4 Sandsynlighed for infektion

Antallet badende, der inficeres efter en forurening med *Cryptosporidium* oocyster, er vist i Tabel 3-4. Efter et inficeret fækalt uheld i et almindeligt, stort bassin med sandfiltre inficeres i gennemsnit 7,6 personer. I et modsvarende varmtvandsbassin inficeres 15 personer.

Mangelfuld afvaskning hos en inficeret person forårsager kun en mindre risiko i et almindeligt bassin, fordi voksne antages at afgive en mindre mængde afføring end børn i et varmtvandsbassin.

Membranfiltre med 2-log fjernelse ca. halverer antallet personer, der inficeres efter en forurening i et almindeligt bassin, sammenlignet med sandfiltre. For et varmtvandsbassin reducerer et filter med 2-log fjernelse antallet inficerede med ca. en faktor 3. Udover 2-log fjernelse (99 %) over filtret opnås ikke længere nogen praktisk forbedring, da bassinets opholdstid bliver begrænsende.

Forskellen i de publicerede dosis-respons funktioner for forskellige *Cryptosporidium* isolater resulterer i en decimals forskel i antallet badende, der inficeres. Udvalgte fordelinger angående antallet inficerede efter en forurening vises i Bilag A.2.

Tabel 3-4 Antal inficerede (gennemsnit) efter en forurening med oocyster. Beregnet med dosis-respons funktionen for det meget smitsomme TAMU isolat. I parentes antallet inficerede beregnet for den mindre smitsomme Iowa stamme.

Parameter	Sandfilter 0,16-log	Membran 1-log	Membran 2-log	Membran 3-log
<i>Almindeligt bassin, 5 timers opholdstid, 1,5 g/L klor, voksne</i>				
Inficeret uheld	7,6 (0,72)	4,3 (0,40)	4,0 (0,38)	4,0 (0,37)
Mangelfuld afvaskning	0,052 (0,0048)	i.b.	0,027 (0,0025)	i.b.
<i>Varmt bassin, 0,5 timers opholdstid, 2,0 g/L klor, børn</i>				
Inficeret uheld	15 (2,2)	5,3 (0,8)	4,9 (0,7)	4,9 (0,7)

Mangelfuld afvaskning	9,9 (1,5)	i.b.	3,3 (0,50)	i.b.
-----------------------	-----------	------	------------	------

i.b. = ikke beregnet

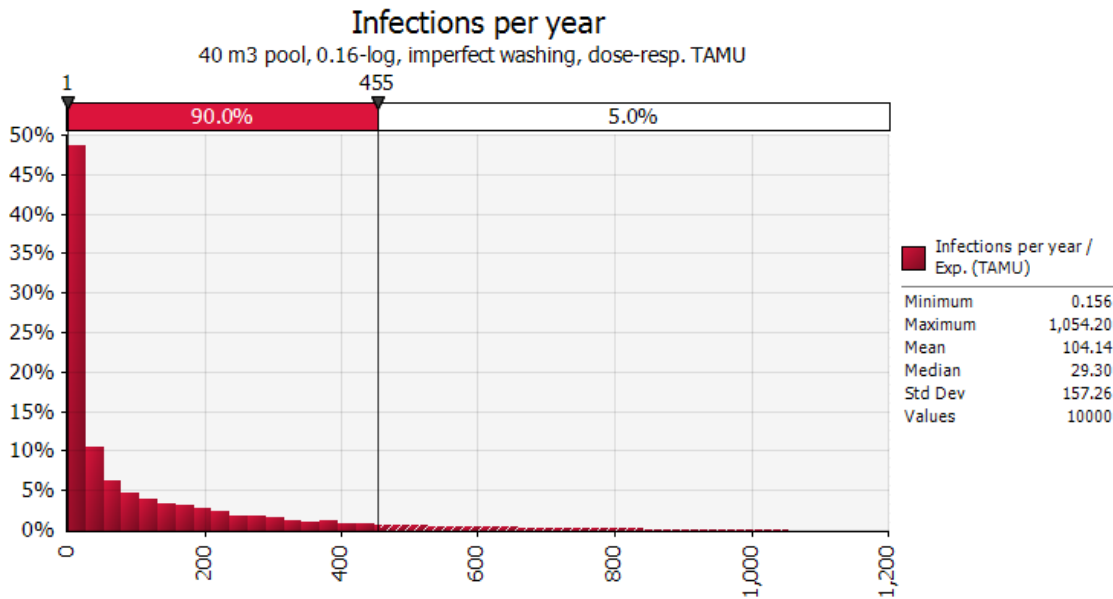
Tabel 3-5 viser antal inficerede per år i et almindeligt bassin med 300.000 badende voksne og et varmtvandsbassin med 20.000 badende børn. Frekvensen af fækale uheld fra personer der afgiver *Cryptosporidium* er meget lille. Det resulterer i et lavt antal inficerede fra denne type af forurening (<1 person per år). Mangelfuld afvaskning gælder alle badende, og der sker et antal forureninger af denne type per år. I et almindeligt bassin med ca. 1000 badende dag tilføres *Cryptosporidium* ca. hver anden dag. Antallet inficerede, der inficeres er dog større i et varmtvandsbassin, især på grund af den større mængde afføring, der antages komme fra børn. Udvalgte fordelinger angående antal inficerede per år vises i Bilag A.3.

Tabel 3-5 Antal personer (gennemsnit) der inficeres per år i et almindeligt bassin (300.000 badende) og et varmtvandsbassin (20.000 badende). Beregnet med dosis-respons funktionen for det meget smitsomme TAMU isolat. I parentes antallet inficerede beregnet for den mindre smitsomme Iowa stamme.

Antal inficerede forureninger per år	Sandfilter 0,16-log	Membran 1-log	Membran 2-log	Membran 3-log
<i>Almindeligt bassin, 5 timers opholdstid, 1,5 g/L klor, 300.000 voksne</i>				
Inficeret uheld 0,010 /år = 1 per 100 år	0,071 (0,0066)	0,040 (0,0037)	0,037 (0,0035)	0,037 (0,0035)
Mangelfuld afvaskning 157 gange per år	8,3 (0,76)	ikke beregnet	4,3 (0,40)	ikke beregnet
<i>Varmt bassin, 0,5 timers opholdstid, 2,0 g/L klor, 20.000 børn</i>				
Inficeret uheld 0,013 /år = 1 per 76 år	0,19 (0,029)	0,070 (0,011)	0,064 (0,0097)	0,064 (0,0096)
Mangelfuld afvaskning 10.5 gange per år	104 (16)	ikke beregnet	35 (5,2)	ikke beregnet

Antallet personer, der inficeres i det almindelige bassin pga. mangelfuld afvaskning per år, er ca. 8 ud af 300.000, hvis en meget smitsom *Cryptosporidium* stamme antages. Ellers er det sandsynligvis mindre end 1 person, der inficeres per år. I et varmtvandsbassin med sandfilter inficeres et betydeligt antal børn per år, i gennemsnit 104 eller 16, afhængig af dosis-respons funktion. En forbedring af fjernelse over varmtvandsbassinets filter kan sandsynligt forhindre et betydeligt antal *Cryptosporidium* infektioner (dvs. ca. 2/3 af antallet infektioner).

Alle disse værdier er gennemsnit af sandsynlighedsfordelinger, der er beregnet i @Risk. Figur 3-3 illustrerer fordelingen for antallet personer, der inficeres med *Cryptosporidium* i et varmtvandsbassin, på grund af mangelfuld afvaskning. Antallet infektioner er vist på x-akslen, y-akslen viser den relative hyppighed. 90 %-konfidensintervallet ligger mellem 1 og 447 infektioner per år, med et gennemsnit på 104 og en median på 29.

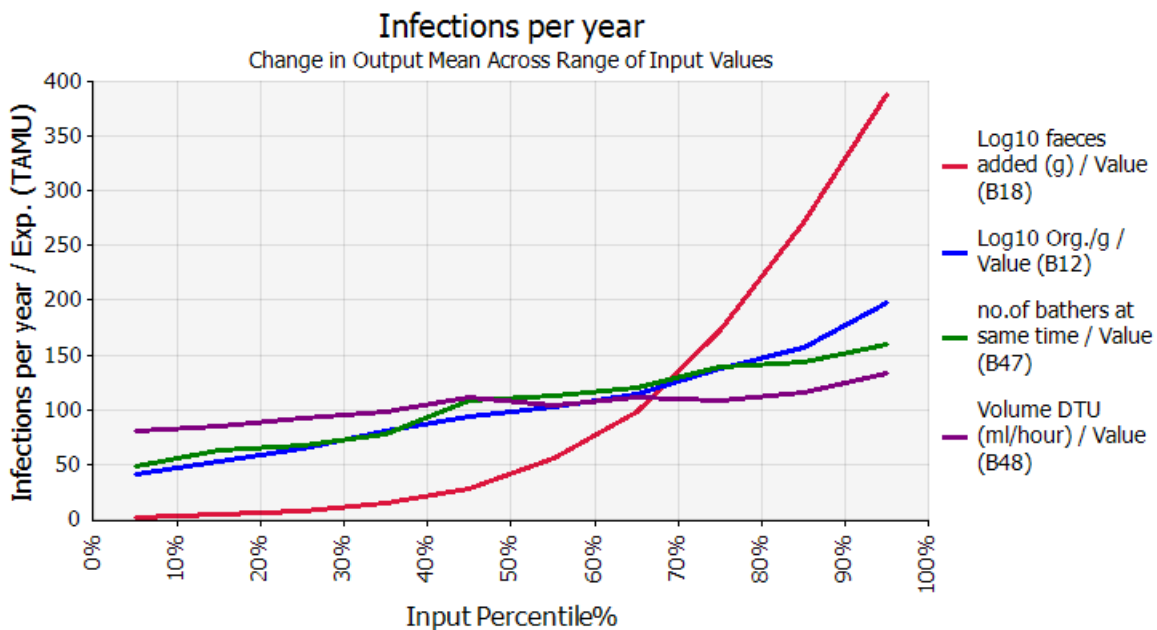


Figur 3-3 Fordelingen af sandsynligheden for antallet personer der inficeres med *Cryptosporidium* (TAMU = meget smitsom stamme) i et varmtvandsbassin, forurenet på grund af mangelfuld afvaskning. Antallet infektioner er vist på x-akslen, y-akslen viser den relative hyppighed. Bemærk at variation og usikkerhed i prævalens af *Cryptosporidium* i befolkningen og i dosis-respons funktioner ikke indgår i fordelingen.

Figur 3-4 illustrerer hvordan variationen i inddata påvirker antallet af personer der inficeres. Her er det mængden af fæces der tilføres (antaget 0,01-10 g for børn), der har den største indvirkning.

Bemærk at prævalensen af *Cryptosporidium* i befolkningen, dvs. andelen af mennesker, der afgiver oocyster, er antaget som fast værdi. I virkeligheden har den en usikkerhed og varierer over tiden, hvilket vil øge spredningen på resultaterne yderligere.

Usikkerheden i dosis-respons funktionen er heller ikke inkluderet i fordelingen, men i stedet håndteret som separat scenario analyse (fx parenteser i Tabel 3-4 og Tabel 3-5).



Figur 3-4: Følsomhed af det beregnede antal infektioner for variationer i inddata. *Cryptosporidium* (TAMU = meget smitsom stamme) i et varmtvandsystem, på grund af mangelfuld afvaskning.

Rød kurve: Variation af \log_{10} af g afføring tilført pga. mangelfuldt afvaskning.

Blå kurve: \lg_{10} af organismer per g afføring fra en inficeret person

Grøn kurve: Antal badende ved samme tid.

Lilla kurve: Vandindtag i ml/h.

Bemærk at variation og usikkerhed i prævalens af *Cryptosporidium* i befolkningen og i dosis-respons funktioner ikke indgår i fordelingen.

4 Konklusioner

Denne rapport beskriver risikovurderingen af *Cryptosporidium* i svømmebade. Følgende scenarier undersøges:

- Forurening af vandet pga. fækalt uheld (sjældent)
- Mangelfuld afvaskning (alle badende)
- Betydning af renseanlæggets fjernelsesgrad (log-reduktion) for sandsynlighed af infektion med *Cryptosporidium* ved badning, dvs. sammenligning af sandfiltre med mere effektiv fjernelse i membranfilter.

Resultaterne tillader følgende konklusioner:

Frekvensen af fækale uheld fra en person, som er inficeret med *Cryptosporidium* vurderes til at være meget lille pga. lav prævalens i befolkningen. Mangelfuld afvaskning inden svømning er sandsynligvis en vigtigere kilde til *Cryptosporidium* oocyster end egentlige fækale uheld.

Tilførsel af *Cryptosporidium* oocyster på grund af mangelfuld afvaskning sker mange gange per år, afhængig af antallet badende, der bruger bassinet.

Det absolutte antal af personer som inficeres med *Cryptosporidium* i de undersøgte bassintyper er ganske usikkert, fordi det afhænger af et stort antal usikre og variable forudsætninger. Det findes dog en indikation for, at der i varmtvandsbassiner inficeres et betydende antal børn per år.

Under antagelse af en homogen fordeling i bassin vandet opnås der ikke yderligere eliminering af *Cryptosporidium* oocyster ved mere end 2-log fjernelse (99 %) per passage over filtret, da bassinets opholdstid bliver begrænsende. For en hurtig reduktion af koncentrationen oocyster efter en forurening bør kombinationen af filterets log-fjernelse og driftparametre (flow eller flux, tryktab, vandudbytte, energiforbrug etc.) optimeres sammen med bassinets opholdstid, inden for de tekniske og økonomiske muligheder.

En forbedring af fjernelsen fra sandfiltrets 0,16-log (ca. 30 %) per passage til en 2-log reduktion (eller større) vurderes til at kunne reducere antallet infektioner ca. med en faktor 2 (store bassiner) eller 3 (mindre bassiner, varmtvandsbassiner).

5 Referencer

- /1/ Andersen, U. T., H.-J. Albrechtsen, R. Boe-Hansen, K. Arnbjerg-Nielsen, J. Clauson-Kaas, H. L. Enemark, T. A. Stenström and A. Dalsgaard (2006). *Risikovurdering af Giardia og Cryptosporidium i vand*. Miljøprojekt Nr. 1070 2006, Miljøstyrelsen.
- /2/ Schets, F. M., J. F. Schijven and A. M. de Roda Husman (2011). Exposure assessment for swimmers in bathing waters and swimming pools. *Water Research* 45(7): 2392-2400.
- /3/ Rose, J. B., D. E. Huffman and A. Gennaccaro (2002). Risk and control of waterborne cryptosporidiosis" *FEMS Microbiology Reviews* 26(2): 113-123.
- /4/ Smith, H. V., L. J. Robertson, et al. (1995). Cryptosporidiosis and giardiasis: The impact of waterborne transmission. *Journal of Water Supply Research and Technology - Aqua* 44(6): 258-274.
- /5/ Shields, J. M., V. R. Hill, M. J. Arrowood and M. J. Beach (2008). Inactivation of *Cryptosporidium parvum* under chlorinated recreational water conditions. *Journal of Water and Health* 6(4): 513-520.
- /6/ Hofstra, N., A. F. Bouwman, A. H. W. Beusen and G. J. Medema (2013). Exploring global *Cryptosporidium* emissions to surface water. *Science of The Total Environment* 442: 10-19.
- /7/ Petterson, S. (2012). *Educational module regarding pathogen to indicator relationship*. Version 2012.05.23 (available from Svenskt Vatten)
- /8/ Havelaar, A. H., J. A. Haagsma, M.-J. J. Mangen, J. M. Kemmeren, L. P. B. Verhoef, S. M. C. Vijgen, M. Wilson, I. H. M. Friesema, L. M. Kortbeek, Y. T. H. P. van Duynhoven and W. van Pelt (2012). Disease burden of foodborne pathogens in the Netherlands, 2009. *International Journal of Food Microbiology* 156(3): 231-238.
- /9/ Stehr-Green, J. K., L. McCaig, H. M. Remsen, C. S. Rains, M. Fox and D. D. Juranek (1987). Shedding of oocysts in immunocompetent individuals infected with cryptosporidium. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* 36(2): 338-342.
- /10/ Hörman, A., H. Korpela, J. Sutinen, H. Wedel and M. L. Hänninen (2004). Meta-analysis in assessment of the prevalence and annual incidence of *Giardia* spp. and *Cryptosporidium* spp. infections in humans in the Nordic countries. *International Journal for Parasitology* 34(12): 1337-1346.
- /11/ Gerba, C. P. (2000). Assessment of enteric pathogen shedding by bathers during recreational activity and its impact on water quality. *Quantitative Microbiology* 2(1): 55-68.
- /12/ Vinnerås, B., H. Palmquist, P. Balmér and H. Jönsson (2006). The characteristics of household wastewater and biodegradable solid waste - A proposal for new Swedish design values. *Urban Water Journal* 3(3): 3-11.
- /13/ Karanis, P., C. Kourenti and H. Smith (2007). Waterborne transmission of protozoan parasites: A worldwide review of outbreaks and lessons learnt. *Journal of Water and Health* 5(1): 1-38.
- /14/ QMRAWiki (2013). *Table of Recommended Best-Fit Parameters*. Website visited 2014.08.11. from http://qmrawiki.msu.edu/index.php?title=Table_of_Recommended_Best-Fit_Parameters#tab=Protozoa.

- /15/ Messner, M. J., C. L. Chappell and P. C. Okhuysen (2001). Risk assessment for *Cryptosporidium*: A hierarchical Bayesian analysis of human dose response data. *Water Research* 35(16): 3934-3940.
- /16/ Enger, K. S. (2013). *Cryptosporidium parvum* and *Cryptosporidium hominis*: Dose Response Models. QMRA Wiki, visited 2014.08.11. from http://qmrawiki.msu.edu/index.php?title=Cryptosporidium_parvum_and_Cryptosporidium_hominis%3A_Dose_Response_Models#1.
- /17/ Teunis, P. F. M., C. L. Chappell and P. C. Okhuysen (2002). *Cryptosporidium* Dose Response Studies: Variation Between Isolates. *Risk Analysis* 22(1): 175-183.
- /18/ Dufour, A. P., O. Evans, T. D. Behymer and R. Cantu (2006). Water ingestion during swimming activities in a pool: A pilot study. *Journal of Water and Health* 4(4): 425-430
- /19/ Palisade Corporation (2014). *@Risk for Excel*, Version 6.3.0.
- /20/ Amburgey, J. E., K. J. Walsh, R. R. Fielding and M. J. Arrowood (2012). Removal of *Cryptosporidium* and polystyrene microspheres from swimming pool water with sand, cartridge, and precoat filters. *Journal of Water and Health* 10(1): 31-42.
- /21/ Ødegaard, H., S. Østerhus and E. Melin (2009). *Veiledning til bestemmelse av god desinfeksjonspraksis*. Rapport 170, Norsk Vann. www.norskvann.no.

BILAG



BILAG A – @Risk fordelinger

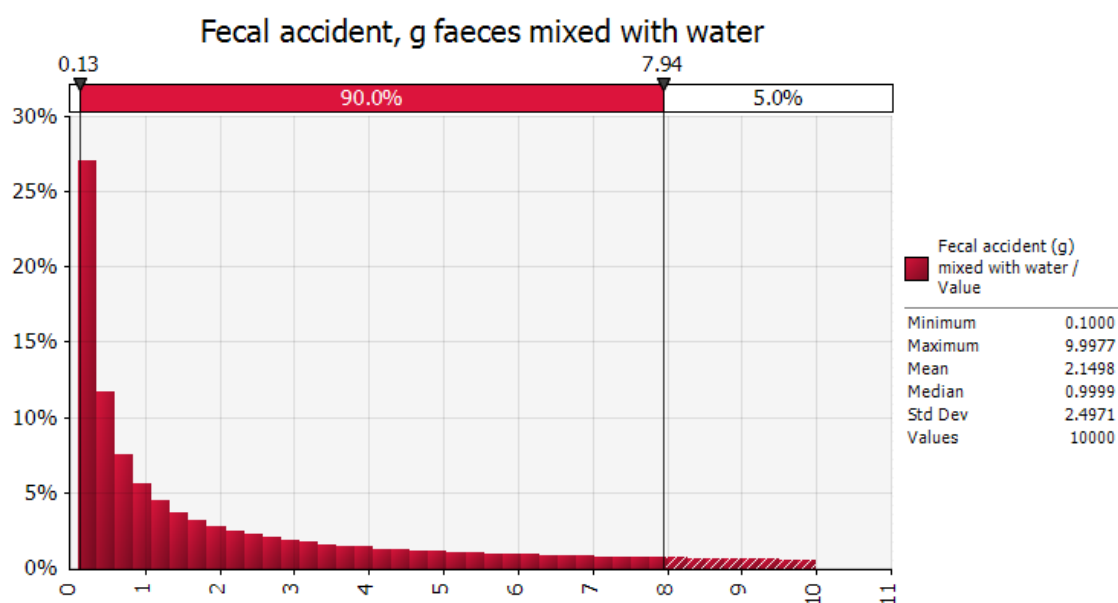


A @Risk fordelinger

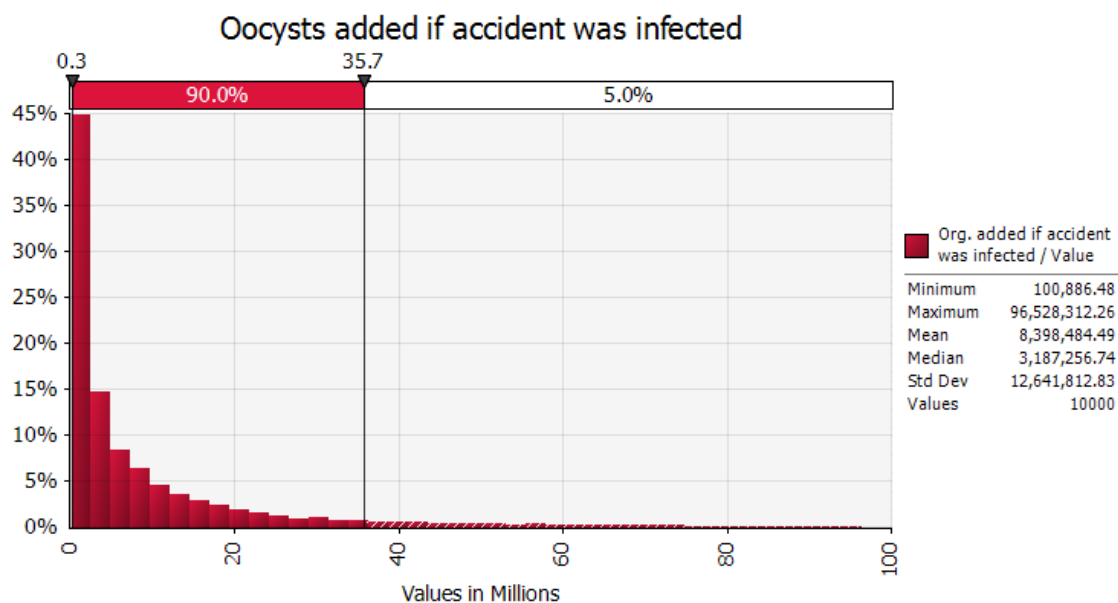
Dette bilag viser udvalgte fordelinger fra beregningerne⁵ i @Risk.

A.1 Udvalgte fordelinger: forurening og eksponering

Antal g fæces tilført ved fækalt uheld (0,1-10g):

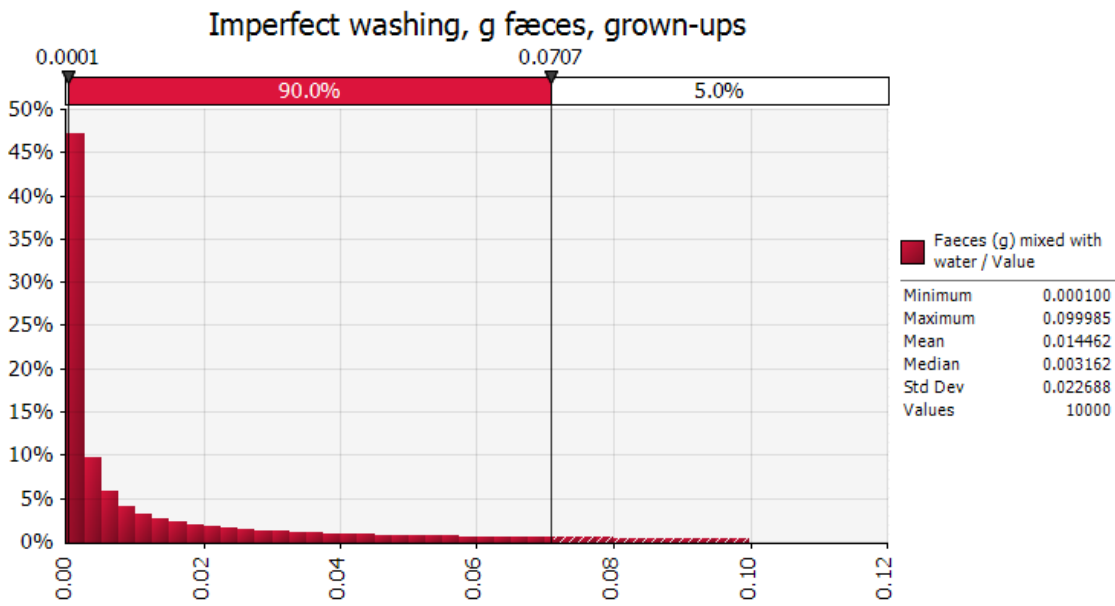


Antal oocyster tilført bassinet hvis ved fækalt uheld fra en inficeret person:

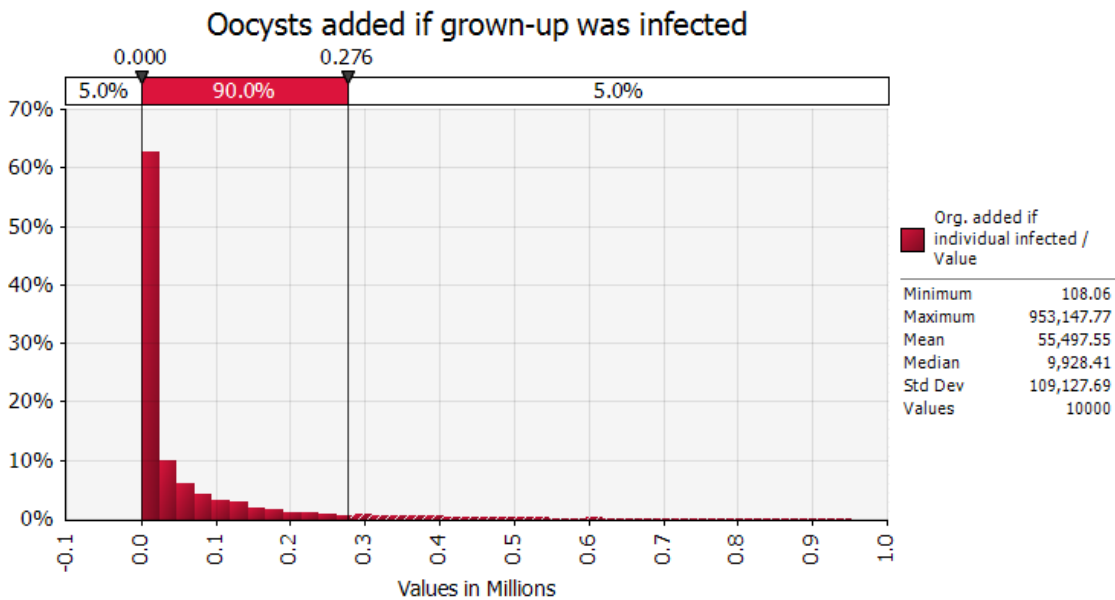


⁵ Excel filen med beregningerne kan kun bruges hvis @Risk er installeret på computeren.

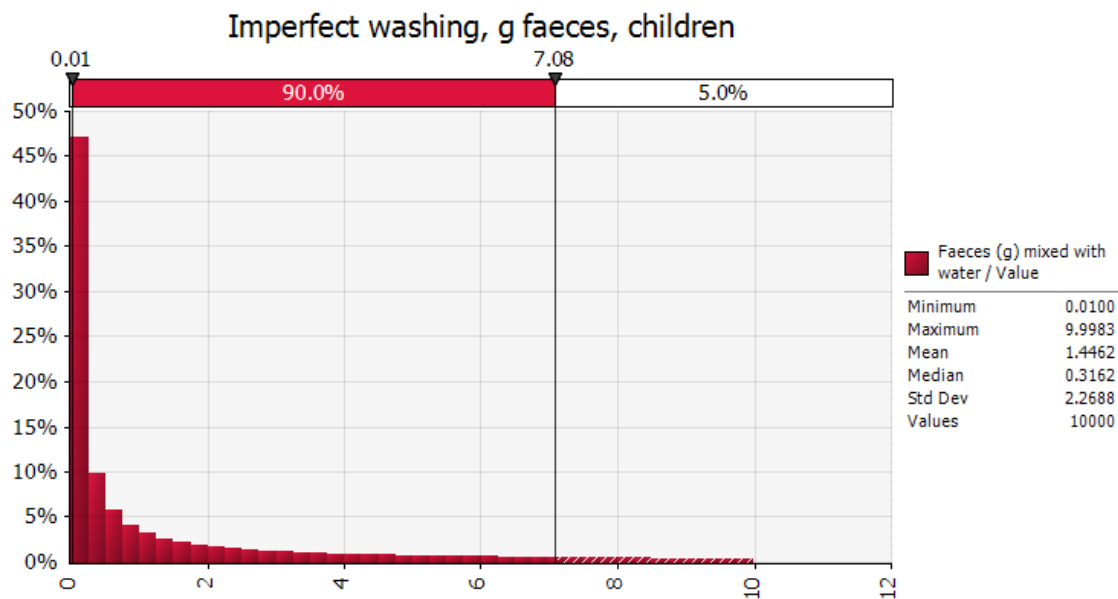
Antal g fæces tilført pga. mangelfuldt afvaskning (0,0001-0,1 g), alle voksne:



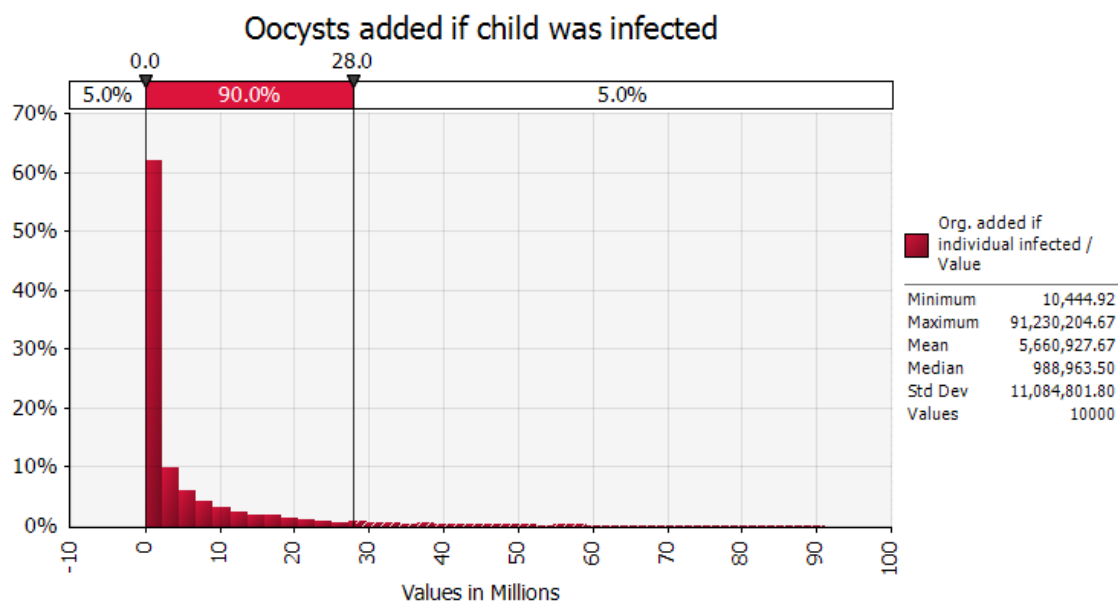
Antal oocyster tilført bassinet ved fækalt uheld fra en inficeret voksen:



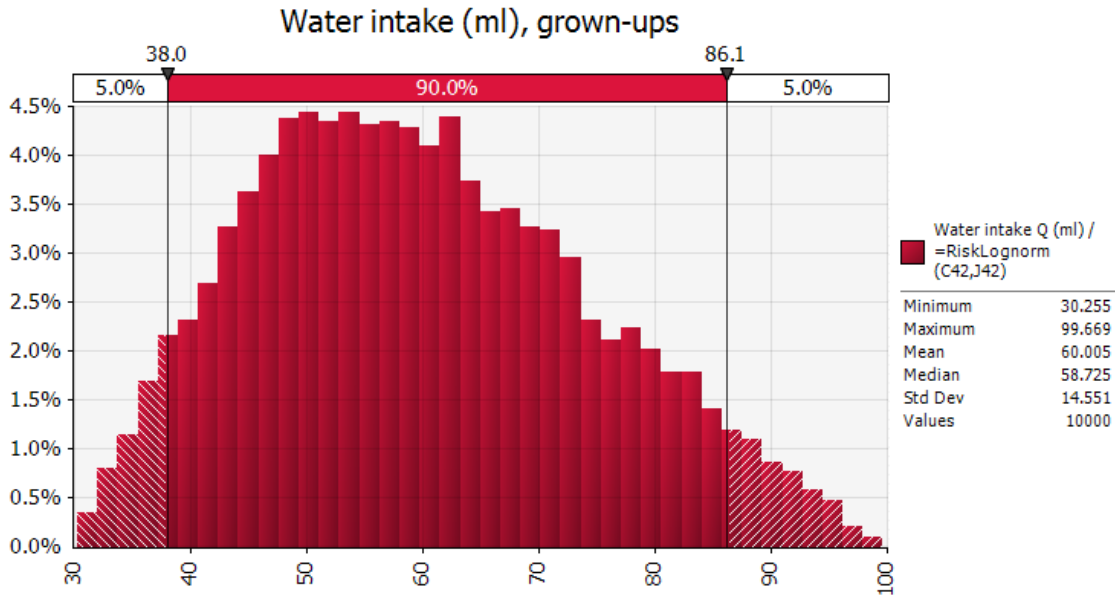
Antal g fæces tilført pga. mangelfuldt afvaskning (0,01 - 10 g), alle børn



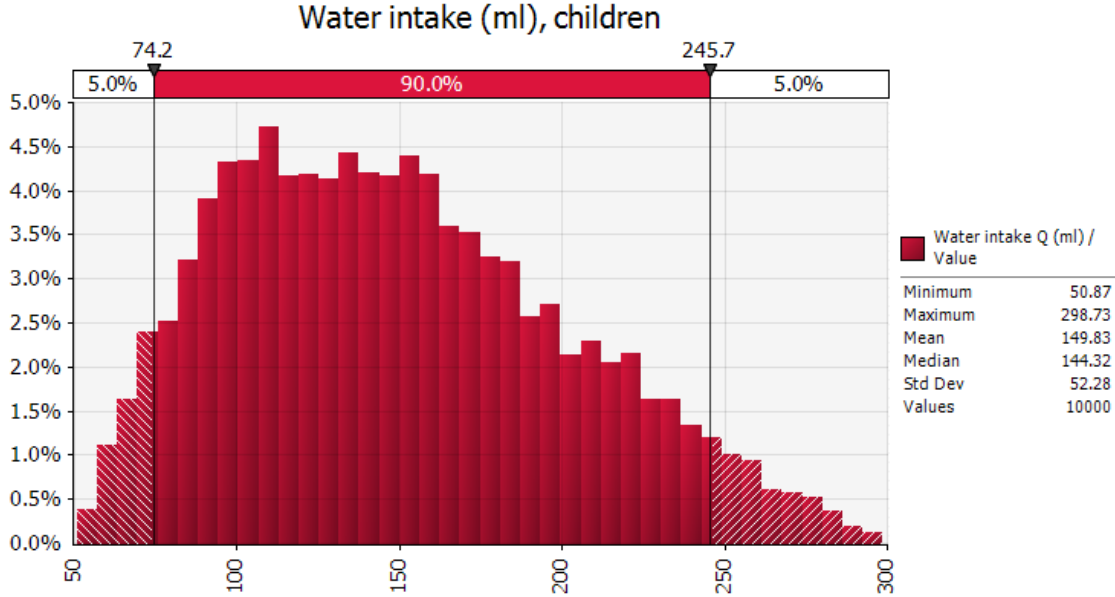
Antal oocyster tilført bassinet ved fækalt uheld fra et inficeret barn:



Vandindtag voksne (ml):

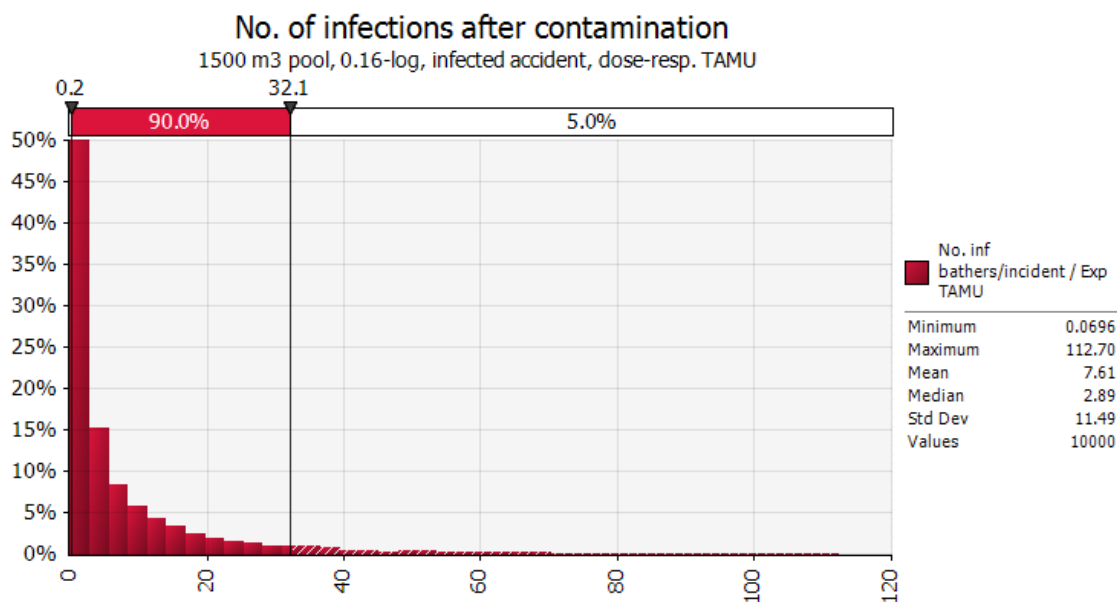


Vandindtag børn (ml):

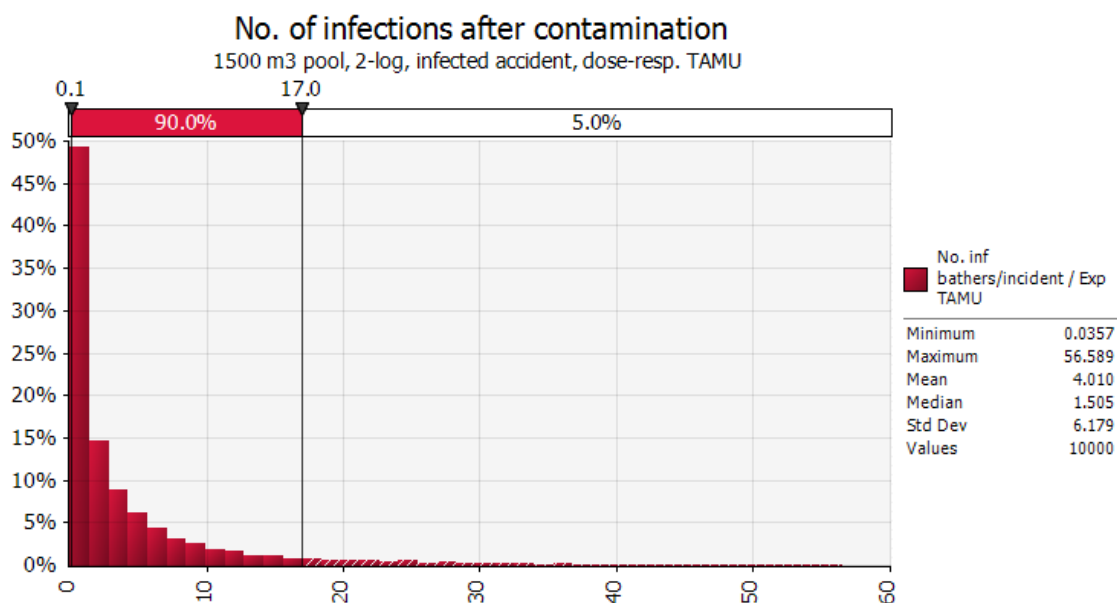


A.2 Udvalgte fordelinger: antal inficerede efter forurening

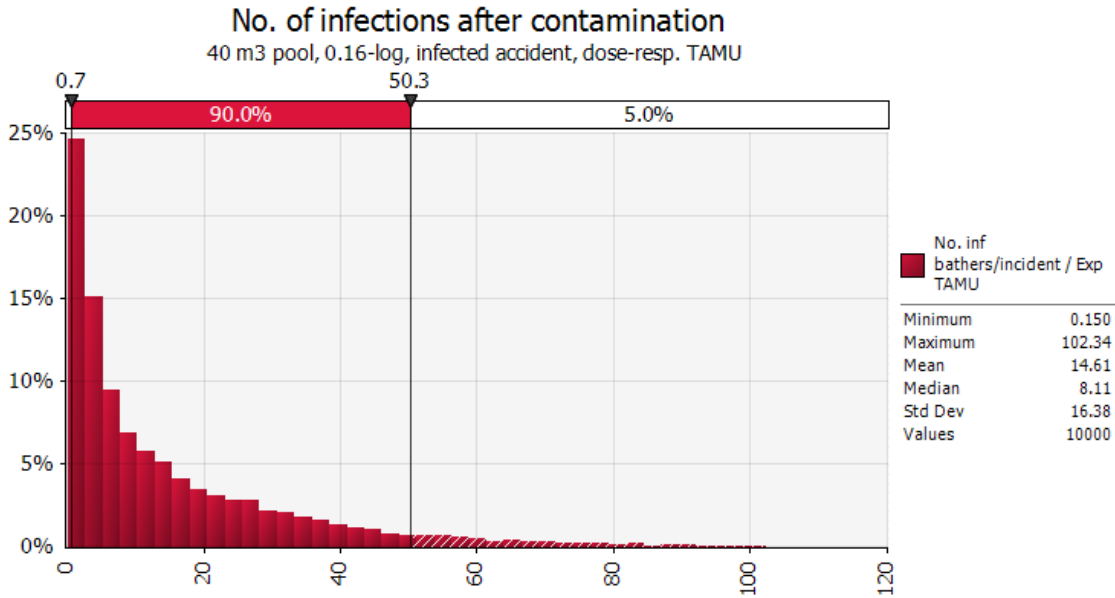
Antal inficerede i almindeligt bassin efter fækalt uheld hos en inficeret person.
 Vandbehandling med Sandfilter (0,16-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium



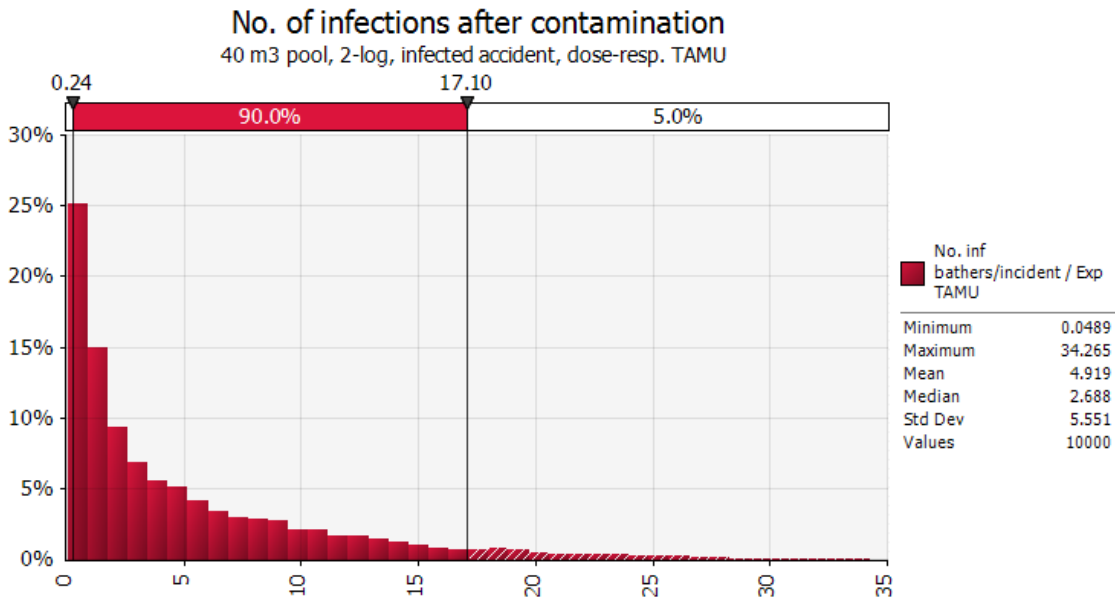
Antal inficerede i almindeligt bassin efter fækalt uheld hos en inficeret person.
 Vandbehandling med membranfilter (2-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium



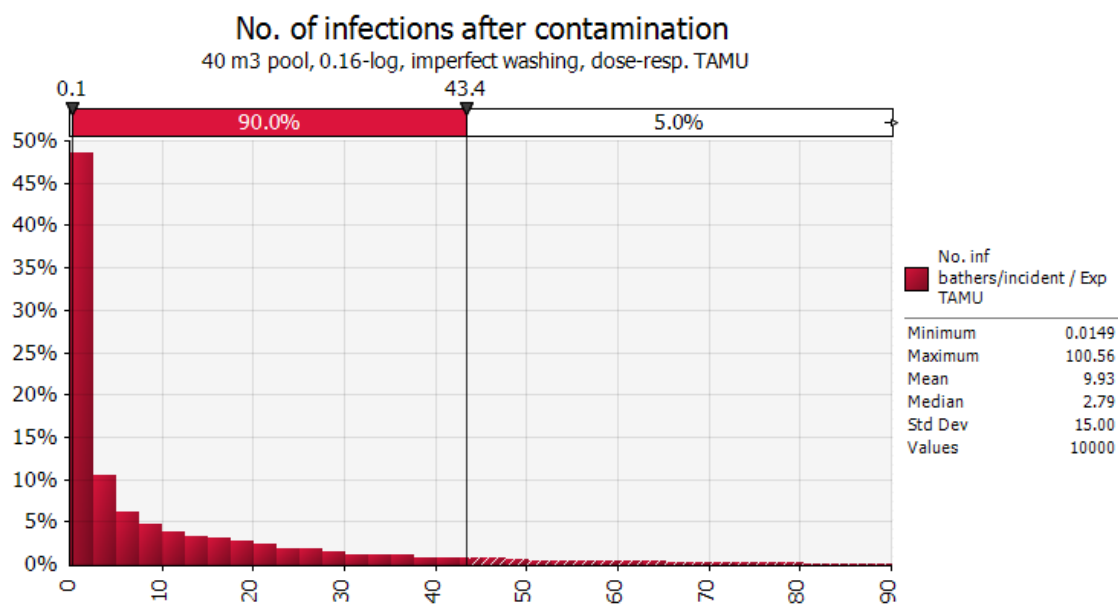
Antal inficerede i varmtvandsbassin efter fækalt uheld hos en inficeret person.
 Vandbehandling med Sandfilter (0,16-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium



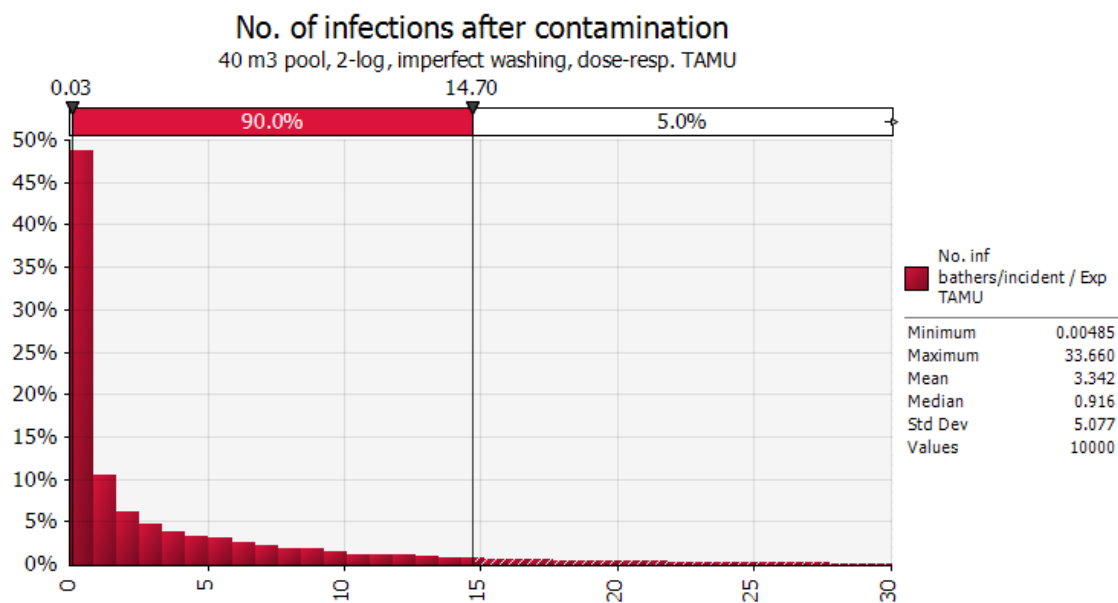
Antal inficerede i almindeligt bassin efter fækalt uheld hos en inficeret person.
 Vandbehandling med membranfilter (2-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium



Antal inficerede i varmtvandsbassin pga. mangelfuld afvaskning hos et inficeret barn.
Vandbehandling med Sandfilter (0,16-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium.

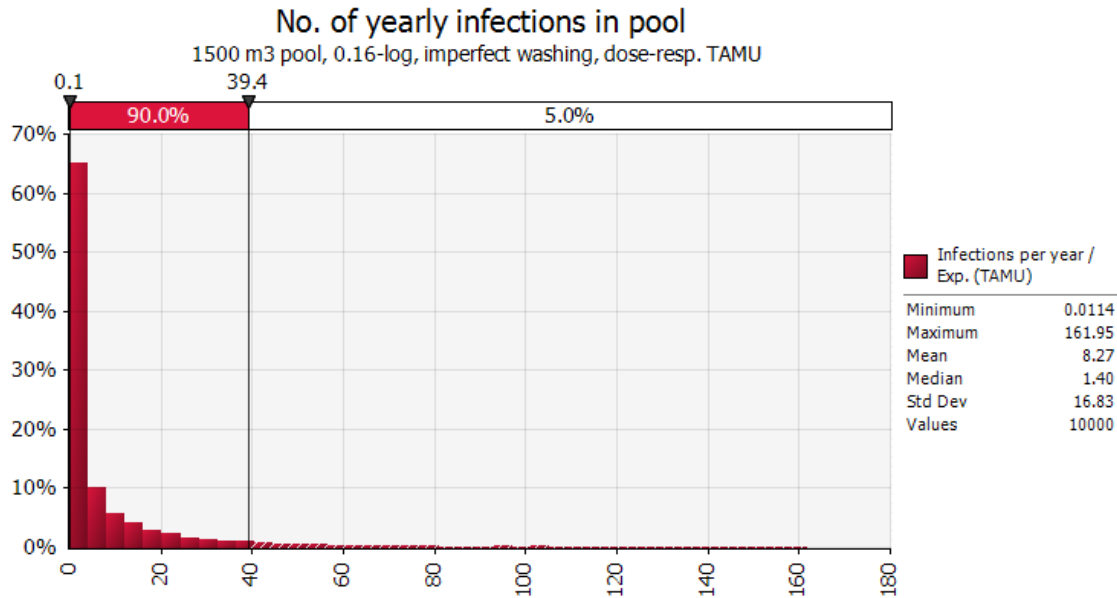


Antal inficerede i varmtvandsbassin pga. mangelfuld afvaskning hos et inficeret barn.
Vandbehandling med membranfilter (2-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium.

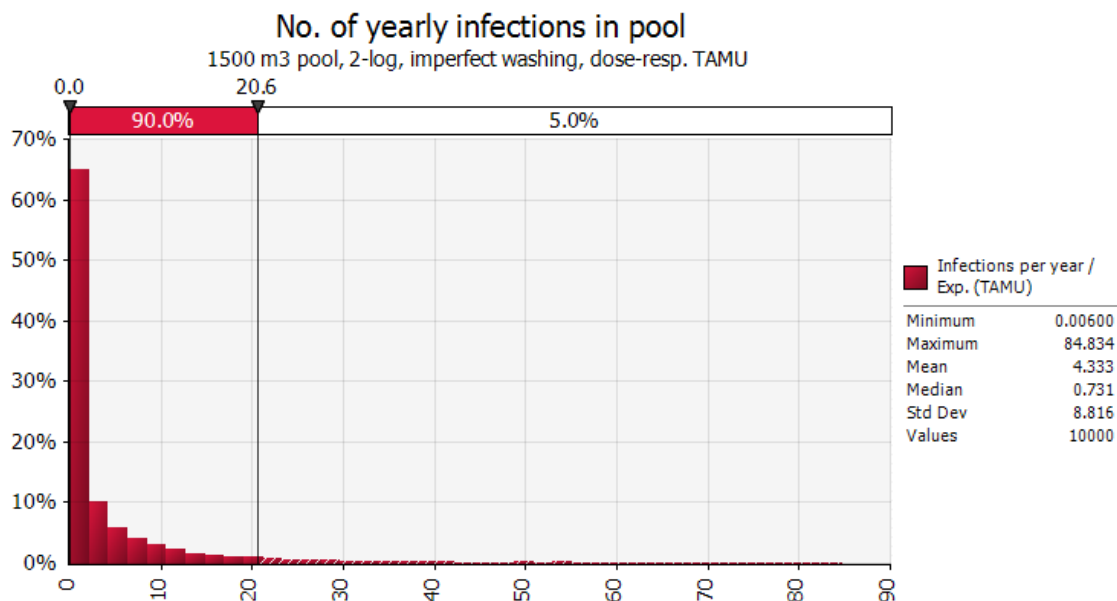


A.3 Udvalgte fordelinger: antal inficerede per år

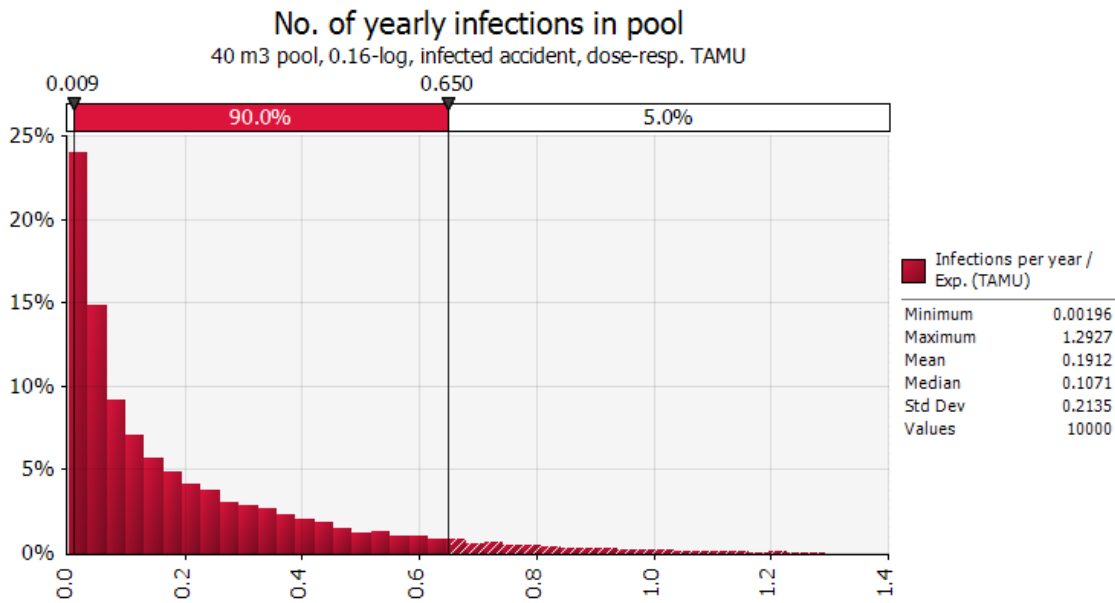
Antal inficerede per år i almindeligt bassin pga. mangelfuld afvaskning hos en inficeret voksen.
Vandbehandling med Sandfilter (0,16-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium.



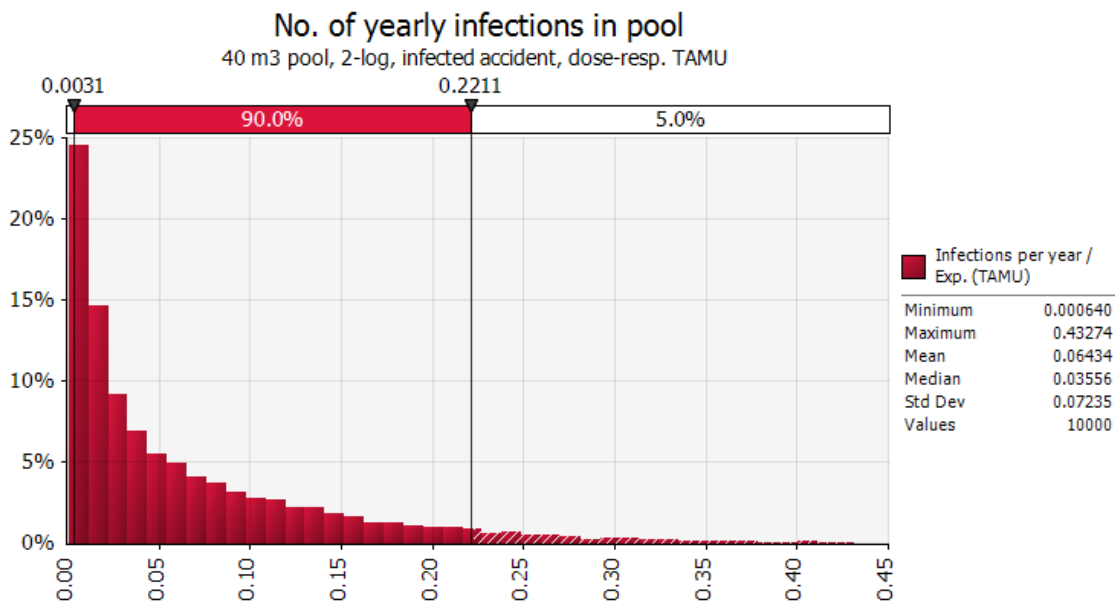
Antal inficerede per år i almindeligt bassin pga. mangelfuld afvaskning hos en inficeret voksen.
Vandbehandling med membranfilter (2-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium.



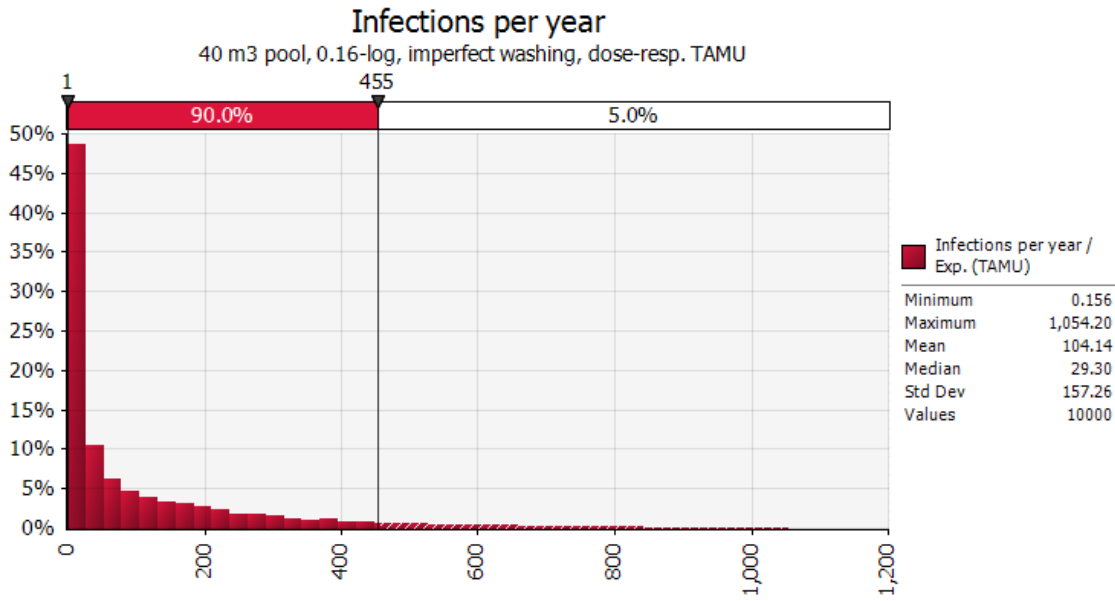
Antal inficerede per år i varmtvandsbassin pga. fækalt uheld hos en inficeret person.
Vandbehandling med Sandfilter (0,16-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium.



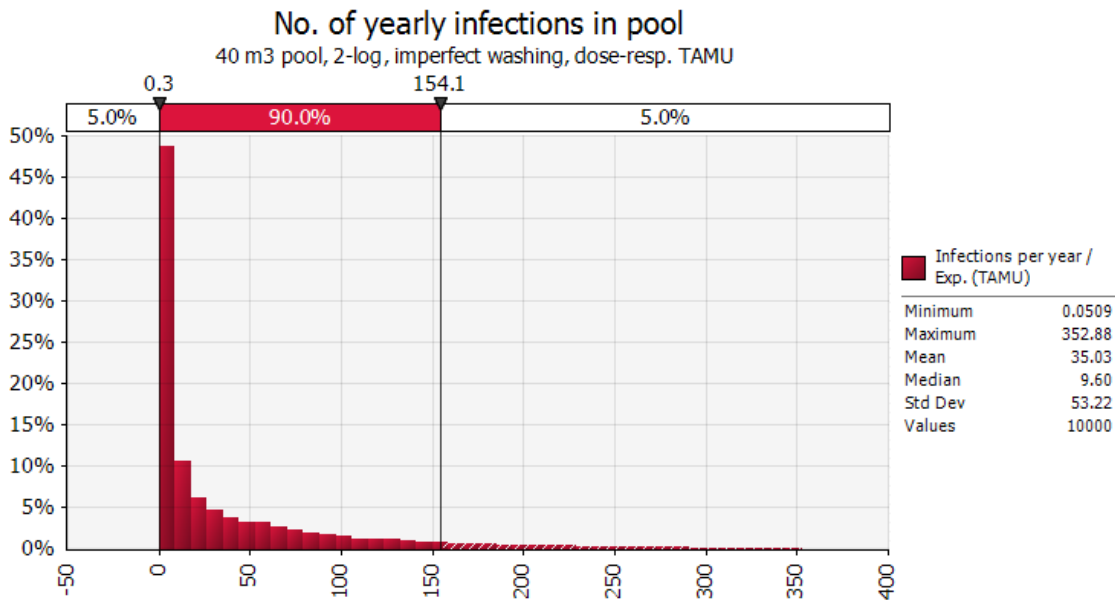
Antal inficerede per år i varmtvandsbassin pga. fækalt uheld hos en inficeret person.
Vandbehandling med membranfilter (2-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium.



Antal inficerede per år i varmtvandsbassin pga. mangelfuld afvaskning hos et inficeret barn.
Vandbehandling med Sandfilter (0,16-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium.



Antal inficerede per år i varmtvandsbassin pga. mangelfuld afvaskning hos et inficeret barn.
Vandbehandling med membranfilter (2-log fjernelse), meget smitsom Cryptosporidium



Udvikling af ny keramisk membran som barriere mod Cryptosporidium i svømmebade
Udvikling af ny keramisk membran som barriere mod Cryptosporidium i svømmebade

Udvikling af ny keramisk membran som barriere mod Cryptosporidium i svømmebade
Udvikling af ny keramisk membran som barriere mod Cryptosporidium i svømmebade

Naturstyrelsen
Haraldsgade 53
DK - 2100 København Ø
Tlf.: (+45) 72 54 30 00

www.nst.dk