

Bekämpningsmedelsprovtagning

Inledning

Föreliggande sammanställning har utförts på uppdrag av Saxån-Braån vattenvårds-kommité. Syftet har varit att göra en sammanställning över de möjligheter som finns för en integrerad metod att mäta bekämpningsmedelsförekomst i ytvatten. En beskrivning av hur passiv provtagning och hur flödes- respektive tidsstyrd provtagning skulle kunna fungera för provtagning i Saxån redovisas nedan. Sammanställning är inte heltäckande utan ska ge en orientering kring vilka möjligheter som finns. Sammanställning är gjord av Ann Nilsson (passiv provtagning) och Bengt Wedding (flödes- och tidsstyrd provtagning), Ekologgruppen i Landskrona.

Passiv provtagning

Ett vanligt vattenprov ger ett momentanvärde som beskriver situationen på denna plats och vid denna tidpunkt. Eftersom halter påverkats av flöde, nederbörd, mängd partiklar mm kan de variera kraftigt i tid. Ett alternativ till denna provtagningsmetod kan vara att använda en passiv provtagare. Man placerar då ut provtagaren i vattendraget under en viss tid, och sedan skickas provet till analys. Provtagaren har under provtagningsperioden "sugit åt sig" en del av de föroreningar som finns i vattnet. Många miljöskadliga ämnen är fettlösliga och därför snarare binder till partiklar än löser sig i vattnet, därför mäts dessa ämnen främst i sediment och biologiskt material. Däremot betar sig vissa bekämpningsmedel på motsatt sätt och brukar därför analyseras i vattenfasen.

På marknaden finns flera olika typer av passiva provtagare. De flesta är utvecklade för fettlösliga ämnen, men det finns även provtagare för metaller och vattenlösliga ämnen. I en rapport från Danmarks Miljöstyrelse har dessa olika metoder utvärderats. I denna studie anses den metod som kallas SPMD (Semi Permeable Membrane Devices) semipermeabla membran vara den som mest väletablerad, och därmed lämpar sig bäst för användning inom miljöövervakningen. En SPMD-provtagare består av en platt slang av polyetylen, med håligheter som är aningen större än de flesta miljögifter. Detta gör att den lösta fraktionen kan vandra genom membranet medan partiklarna stannar utanför. Slangen är fylld med en lipid som heter triolein och som finns i bl a fiskar. SPMD är designad för att ge en bra bild av ämnen som är relativt fettlösliga. Den lämpar sig alltså inte till t ex vattenlösliga pesticider som isoproturon och diuron. Den passiva provtagaren är tänkt att likna en fisk i sitt upptag av ämnen. Detta gör att man med passiva provtagare provtar den fraktion av ämnet som brukar kallas "biotillgängligt" dvs det som påverkar det biologiska livet.

SPMD-metoden gör att man kan koncentrera upp små mängder av föroreningar över en längre tid och om man har uppgifter om upptagshastigheter, temperatur mm kan man räkna ut vad genomsnittshalten varit i det provtagna vattendraget under provtagningsperioden. Denna typ av provtagning ger en medelkoncentration av den lösta biotillgängliga fraktionen av olika miljögifter över en längre tid. Det är dock inte säkert att en sådan jämförelse blir helt rättvisande för ämnen som starkt binder till partiklar.

Upptaget till provtagarens lipid varierar, mellan olika ämnen. Detta gör att man experimentellt behöver räkna ut upptagshastigheter för olika ämnen om man skall kunna räkna ut vilken medelhalt vattnet haft. Sådana data finns inte för alla ämnen ännu.

Upptaget varierar också över tiden, om provtagaren är ”tom” på något ämne tas detta ämne upp snabbare än när lipiden börjar närma sig mättnad. Detta gör att man inte bör ha provtagarna ute för länge. Mindre än 30 dagar brukar vara lämpligt men det kan vara kortare om vattnet är mycket förorenat. För att ha kontroll över hur mättad lipiden i provtagaren är kan provtagare innehålla en referenssubstans.

Val av lokal för passiv provtagning

Lokalen där den passiva provtagaren sätts ut bör vara skyddad så att den inte utsätts för skadegörelse. Det är viktigt att vattenflödet är tillräckligt så att vatten passerar över provtagaren under hela provtagningsperioden. Det är också viktigt att se till att lokalen inte påverkas av havsvatten.

Synpunkter på provtagning av bekämpningsmedel med passiv provtagare

Vad det gäller stabiliteten i de olika ämnena är det svårt att ge ett generellt svar. Faktorer som pH, temperatur, ljus och mikrobiologisk aktivitet påverkar nedbrytningen. Stabiliteten är olika i olika ämnen. Dessa faktorer samt ämnenas adsorption är inte klargjord för de ämnen som analyseras i Saxån-Braåns kontrollprogram av bekämpningsmedel.

Alcontrol använder en provtagare som kallas Ecoscope. De har testat denna på en rad av de substanser som analyseras i Saxån. Dessa substanser är så pass vattenlösliga att Alcontrol själva anser att metoden inte är tillräckligt tillförlitlig. Däremot söker de licens för en ny provtagare vilken de kanske kan få klartecken för vid årsskiftet 08/09. Denna provtagare ställer de stort hopp till, när det gäller passiv provtagning av bekämpningsmedel.

Enligt Elsa Peinerud på ALS har de upptagsdata, vilket innebär att genomsnittskoncentrationer kan uppskattas, för ca 40 bekämpningsmedelssubstanser, vilka ungefärligt överensstämmer med de ämnen som analyseras i Saxån. ALS har dock inte analyserat dessa ämnen i passiva provtagare tidigare.

Trots att man sällan mäter fettlösliga ämnen i vattenfasen är normvärden och miljöstandarder i många fall utarbetade för att gälla vattenhalter, så är även fallet för de förslag till miljö kvalitetsnormer, EQS, som tagits fram gemensamt för hela EU. Bland annat vet man inte riktigt i nuläget hur man ska jämföra de halter man får med den passiva provtagaren och EQS. Den passiva provtagaren ger en bild av vad som tas upp biologiskt och ger därmed inte en helhetsbild.

Automatisk vattenprovtagning

Detta avsnitt behandlar främst skillnaden mellan tidsstyrd (TS) och flödesstyrd (FS) provtagning och deras respektive för- och nackdelar. I jämförelsen nedan diskuteras de provtagare som kan tillhandahållas av Ekologgruppen.

Principer

Tidsstyrd provtagare

Principen för den tidsstyrda provtagningen är mycket enkel. Med hjälp av en slangpump tas kontinuerligt prov som samlas i en plastdunk. Den halt av ett ämne som erhålls i det uppsamlade provet representerar således ett medelvärde för den halt som var i källan under den tid som provtagningen pågick.

Flödesstyrd provtagning

Här är provtagningen kopplad till en flödesmätare (vanligtvis en nivåmätare som är kalibrerad mot en avbördningskurva). Provtagaren ställs in så att ett stickprov tas varje gång en viss vattenmängd har passerat mätpunkten. Det innebär att när flödet ökar, så ökar provtagningsfrekvensen i förhållande till flödesökningen. Den uppmätta halten i det uppsamlade provet står alltså i direkt proportion till det flöde som rådde under provtagningen.

Provets representativitet

Vid en jämförelse mellan provtagarna har det visat sig att suspenderat material och ämnen som är partikulärt bundna (t ex fosfor) ofta kan vara underrepresenterade i prover tagna med TS jämfört med FS. Detta kan sannolikt bero på att sugkraften är lite för liten i TS provtagaren och att en viss andel av "Suspen" inte kommer med. För lösta ämnen har vi inte sett någon skillnad i provernas representativitet (bortsett då från flödesproportionaliteten förstås).

Driftsäkerhet m m

TS provtagaren är mycket enkel och därmed också relativt driftsäker. Den drivs av ett litet 12V motorcykelbatteri, som är lätt att byta. Batteriet klarar ca 1 veckas drift och måste därefter bytas och laddas upp. Med den vanligaste slangen erhåller man en provmängd om ca 2 l/dygn, dvs knappt 15 l på en vecka. Om slangar och batterier är i god kondition, och inga andra störningar inträffar är denna provtagare "idiotsäker".

Andra störningar som kan inträffa är:

- Igensättning av slangar: Sker normalt inte om provtagarna sköts och vattnet inte är väldigt rikt på alger och ytliga växter.
- Frysning: Provtagaren klarar någon enstaka natt med ett par köldgrader, men vid flera minusgrader eller ihållande kyla fungerar provtagningen inte.
- Möss och sorkar gnager gärna hål på silikonslangarna. Periodvis kan detta vara ett problem.

FS provtagaren kräver initialt mycket jobb, både med själva uppmonteringen, men också med kalibrering av flödesmätare och provtagare. Provtagare och flödesmätare drivs av vardera ett bilbatteri med en drifttid på ca 5 dagar. Det innebär att man måste byta och ladda 2 bilbatterier vanligtvis 2 ggr per vecka (ett ganska slitsamt jobb). Om det finns tillgång till ström på platsen slipper man dock detta problem, och kan

bestämma en tömningstid av provtagaren som är längre än en vecka om man så vill. FS provtagarna innehåller en hel del elektroniska komponenter som gör dem känsliga för driftstörningar. Även FS falerar då det blir minusgrader, däremot är det sällan problem med slangarna eftersom dessa är betydligt grövre än hos TS.

För båda provtagarna gäller att de bör stå där risken för sabotage är liten. TS provtagaren är liten och nätt och enkel att slänga i ån om man är på det humöret. FS provtagaren ger kanske ett mer gediget intryck som eventuellt avskräcker den fege från sabotage, men om den blir saboterad så blir ersättningskostnaden betydligt större än för TS.

Placering av provtagare

Bortsett från vad som nämnts ovan angående sabotage så är val av provplats betydligt viktigare för FS provtagaren än TS provtagaren. Om FS drivs med batterier är det en förutsättning att den står inom rimligt avstånd från en plats där man kan parkera med bil. FS kräver också lite större "kringarrangemang" vid uppmonteringen.

Andra viktiga aspekter

En viktig fråga vid val av provtagning är naturligtvis vad man är ute efter att provta. Om man misstänker att ämne har stora haltvariationer som inte är flödesberoende finns det ingen anledning att välja den dyrare och mindre driftsäkra FS provtagaren. Det har visat sig att vissa växtskyddsmedel kan variera med upp till en tiopotens i förhållande till den medelhalt som uppmätts under en provtagningsvecka. Det understryker vikten av att provtagningsmetodik som används vid undersökningar av växtskyddsmedel i ytvatten förmår fånga in dessa haltvariationer då enstaka momentanprov riskerar att starkt överskatta eller underskatta halter som förekommer. Ju mindre vattendrag desto större haltvariationer förekommer.

Om man däremot har en flödesberoende haltvariation kan det vara värt att överväga FS provtagning. Då får man fundera på hur stora flödesvariationer man förväntar sig inom en normal provtagningsperiod (tiden mellan två tömningar av provtagaren). Ju större flödesvariationer, desto större anledning att välja FS.

Om man tänker sig en provtagning i Saxåns huvudfåra, med en provtagningsperiod på en vecka, är det tveksamt om flödesvariationerna är så stora att det lönar sig att satsa på en FS provtagare. Det är förmodligen inte heller helt lätt att kalibrera en nivåmätare mot flödet i huvudfåran. Om man tänker sig en längre provtagningsperiod (t ex en månad) är naturligtvis FS bättre i teorin, men det är ytterst tveksamt om man kan lämna en FS oövervakad för provtagning under så lång tid.

Till exempel SLU använder tidsstyrd provtagning av bekämpningsmedel i det nationella övervakningsprogrammet i Vegeå och i Skivarpsån. Dessa prover tas som veckoprover som man slår ihop till månadsprover. Problem som kan uppstå i samband med denna typ av provtagning är till exempel att vissa ämnen är känsliga för värme t ex pyretroiderna och behöver kylas. En annan aspekt är att t ex Glyfosat måste surgöras, annars försvinner det. Detta problem kan lösas genom att man har ett surgörande ämne i flaskan från början.



Figur 1. Flödesstyrd provtagare till vänster, med tryck givare (monterad på stående regel). Tidsstyrd provtagare i gröna lådan till höger om den flödesstyrda.



Figur 2. Flödesstyrd provtagare



Figur 3. Tidsstyrd provtagare

Slutsats

Det sker mycket forskning på passiva provtagare idag och mycket är på gång. Hur väl de fungerar idag är man ganska oeniga om. Alltför många frågetecken återstår. Att Saxån- Braåns vattenvårdskommité ska stå för ”utvecklingskostnaderna” känns inte riktigt rimligt utan förslagsvis följer man utvecklingen och avvaktar tills tillförlitliga provtagare och analyser finns samt även jämförvärden och riktlinjer. Kunskaperna om hur de olika ämnena beter sig i den passiva provtagaren måste också bli större.

Eventuellt kan man kanske utveckla provtagningen med automatisk provtagning och förfina provtagningsmetodiken. Alternativt kan provtagningen riktas mot särskilda ämnen eller riktade provtagningar vid speciella händelser. Det är viktigaste av allt är att fråga sig vad man vill ha ut av de prover som tas och de analyser som görs. Det är också viktigt att den långa tidsserie på lokal Sax1 fortsätter i samma omfattning och på samma sätt som den har gjort tidigare.

Hänvisning till rapporterna som studerats samt ytterligare litteratur att fördjupa sig i.

Länsstyrelsen i Västra Götalands län Rapport 2006:68. Miljögifter i ytvatten – en studie av förekomsten av vattendirektivsämnen och andra miljögifter i västsvenska ytvatten

R.Gunold, R B Schäfer, A Paschke, G Schurmann, Matthias Liess. 2007. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water.

D.A Alvarez, J.N.Huckins, J.D Petty, T Jones-Lepp, F Stuer-Lauridsen, D. T Gelling, J.P Goddard and A Gravell.2007. Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrativ sampler (POCIS).

F Stuer-Lauridsen 2004. Review of passive accumulation device for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment.

F. Stuer-Lauridsen, J Kjölholt, E. Povlsen, COWI A/S, F.G Hansen, O Ringsborg Storströms Amt. Pesticidmonitoring ved passiv indsamling – Monitoringsrapport Utgiven av Storströms Amt, teknik- och Miljöförvaltningen, Vandmiljøkontoret, 2004

Water quality – Sampling – Part 23: Determination of priority pollutants in surface water using passive sampling. Reference number ISO/TC 147/SC 6

Telefonkontakt och information har erhållits av:

Jenny Kreuger, Miljöanalys, SLU

Elsa Peinerud, ALS Laboratory Group

Alcontrol

Ekologgruppen, Landskrona 17 okt 2008