Provtagningsmetoder för mikroplast >300 µm i ytvatten

En jämförelsestudie mellan pump och tråd

GÖTEBORGS UNIVERSITET

ÖREBRO UNIVERSITET

Therese Karlsson[1], Anna Kärrman[2], Anna Rotander[2], Martin Hassellöv[1]

[1]Göteborgs universitet, Institutionen för marina vetenskaper, Kristinebergs marina forskningsstation, 45178 Fiskebäckskil

[2] Örebro Universitet, MTM Forskningscentrum, Institutionen för naturvetenskap och teknik, 70182 Örebro

Detta är en rapport som har tagits fram på uppdrag av Naturvårdsverket och Havs- och vattenmyndigheten. Rapportförfattarna ansvarar för innehållet och slutsatserna i rapporten och innebär inte något ställningstagande från Naturvårdsverkets och Havs- och vattenmyndighetens sida.
(Omslagsbild: Martin Hassellöv)

Sammanfattning

Mikroplast (MP) är en föroreningstyp som medför stora utmaningar för provtagning och analys. För att kunna förbättra framtida miljöövervakning så jämfördes här två vanliga metoder för provtagning av mikroplast >300 µm; mantatrål och pump. Sex provreplikat för vardera metod togs under vindstilla förhållanden på ett och samma område under en dag. Provtagningsvolymen för varje replikat var 20 m^3 för pumpen och ca 60 m^3 för trålen. Efterföljande analys gjordes med visuell bedömning av en och samma person där antropogena partiklar delades in i elva kategorier.

I pumpproverna hittades mellan 0 och 8 MPs som i volym räknat gav ett medelvärde av 0,17 MP/m^3. I trålproverna varierade antalet mellan 9 och 33 MP som i volym räknat gav en signifikant högre koncentration än i trålproverna med ett medelvärde av 0,32 MP/m^3. Resultaten innebar även att för att uppnå en statistisk power på 60 % så skulle tio pumpreplikat behövas för att mäta skillnaden mellan det undersökta området och ett område utan mikroplast. För trålen skulle motsvarande kräva 2 replikat. Alternativt kan en större provvolym ge en ökad säkerhet i och med att fördelningsdata då närmar sig en normalfördelning. Variationerna i mätosäkerhet mellan metoderna bedöms framförallt vara relaterad till skillnad i provvolym och skulle också kunna kompenseras genom ökad pumpvolym, vilket skulle gå något snabbare jämfört med att göra fler replikat.

Sammansättningen av MP varierade en del mellan replikaten men bestod främst av expanderad cellplast, filmer, filament, och fragment. I vartdera pumpprov var det i genomsnitt 1,3 filmer och 0,33 expanderade cellplastpartiklar medan trålen hade i genomsnitt 2,5 filmer och 9,2 expanderade cellplastpartiklar. Per volymenhet utgjorde filmer den största delen av MP i prover tagna med pump (40 %), medan cellplast dominerade i trålproverna (46 %). Cellplast tycks därmed provtas mer effektivt med tråll vilket kan bero på att den flyter på det översta ytlagret som trålen provtar. Pumpen ligger något lägre i ytskiktet och jämförelsestudien indikerar att de båda provtagarna har en mer jämförbar provsammansättning för partiklar med en mer neutral flytkraft. I denna studie erhölls dock inte tillräckligt stort antal partiklar av olika plasttyper för att tillåta mer ingående statistiska jämförelser mellan provsammansättningarna.

Sannolikheten för att få falska nollvärden ökar vid lägre partikelantal vilket börjar få en signifikant effekt under 5 partiklar per prov. Oavsett vilken metod som används är det viktigt att tillräckligt stor volym provtas för att besvara frågeställningar som skillnader mellan olika områden och skillnader mellan olika sorters plast.

Bakgrund och syfte med rapporten

Även om metoder för provtagning, extraktion och identifikation av mikroplast har utvecklats snabbt under senare år så återstår ännu flera utmaningar. Flertalet studier publicerar förekomst av mikroplast i sjöar och hav. En av de utmaningarna består i hur vi på ett representativt sätt ska kunna provta en förorening som är så pass heterogen, både till form och också utbredning. En annan frågeställning är huruvida det går att jämföra resultat från två olika provtagningsmetoder. Här jämför vi två metoder som ofta används för att provta mikroplast med storlek över 300 µm i ytvatten; en mantatrål och en pump. Under en dag (10 oktober 2017) togs 6 replikat per metod på samma plats i Gullmarsfjorden utanför Lysekil. Genom att räkna mikroplast och annat mikroskräp i proverna var syftet att undersöka skillnader mellan replikat och skillnader mellan metoderna.

Jämförelsen har gjorts på uppdrag av Naturvårdsverket och Havs- och vattenmyndigheten som ett led i arbetet med att utveckla övervakning av mikroskräp.

English summary

Sampling and analyzing microplastics (MPs) comes with a unique set of challenges and currently a wide variety of methods are developed and applied. In order to facilitate future environmental monitoring we compared two methods that are often used for sampling MPs >300 µm; a manta trawl and a filtering pump. Six replicates per method were taken during calm weather conditions in the same location on the same day. The volume per replicate was 20 m^3 for the pump and approximately 60 m^3 for the trawl. Following analysis was done with visual sorting in a stereo microscope. The same person analyzed all samples and the anthropogenic particles were divided into eleven classification categories.

In the pump samples zero to eight MPs were found per sample, rendering an arithmetic mean of 0.17 MPs/m^3. In the trawl samples the numbers varied between 9 and 33 MPs, which corresponded to a significantly higher concentration per volume than the pump with an arithmetic mean of 0.32 MPs/m^3. The results also indicated that in order to reach a statistical power of 60%, ten pump replicates would be needed to measure a difference between the examined area and an uncontaminated area. For the trawl a corresponding number of two replicates would be required. Alternatively a higher sample volume can be applied, which would render a higher certainty as the distribution data would approach a Gaussian distribution. A higher sampling volume would also lower the measurement uncertainty as it would decrease fluctuations in the counting statistics. Variations in measurement uncertainty between the methods was hypothesized to be primarily related to the differences in sample volume and could also be compensated through increasing the volume sampled, which would be somewhat faster than increasing the amount of replicates.

The composition of MPs in the study varied between the replicates but mainly consisted of expanded cellular plastics, films, filaments and fragments. Each pump sample had on average 1.3 films and 0.33 expanded cellular plastics whereas each trawl sample had on average 2.5 films and 9.2 expanded cellular plastics. Per unit of volume the majority of the particles in the pump samples (40%) consisted of films, whereas the particles in the trawl predominantly consisted of expanded cellular plastics (46%). Expanded cellular plastics therefore seem to be sampled more efficiently by trawls, which could be because they float on top of the surface, the pump samples a bit lower in the surface water and the results in this study show that the sample compositions were more comparable for particles with more neutral buoyancy. Not enough particles were however obtained to allow for a more in-depth analysis of the compositional differences.

The probability of false null-values increase with a lower true value of numbers of particles per sample and this starts to have a significantly negative effect below five particles per sample. Regardless of which method that is used it is therefore crucial to sample a sufficient number of particles (volume times concentration) suitable for comparing spatial, temporal or compositional differences.

Background and purpose of the report

Even if methods for sampling, extraction and identification of microplastics have developed rapidly during recent years several challenges remain. One of the challenges that remain is how to sample a group of contaminants that is as heterogeneous, both concerning shape and distribution, as microplastics. Additionally it is important to know to what extent results from different types of sampling devices can be compared. Here we compare two methods that are often used to sample microplastics above 300 µm in surface waters; a manta trawl and a pump. During one day (10^{th} of October 2017) six replicates per sampling method was taken in the same spot in Gullmarsfjorden outside Lysekil. Through counting microplastics and other types of microlitter in the samples the aim was to compare differences between replicates and methods.

This study was commissioned by the Swedish Environmental Protection Agency and the Swedish Agency for Marine and Water Management, as a step in the work to develop monitoring of microlitter.

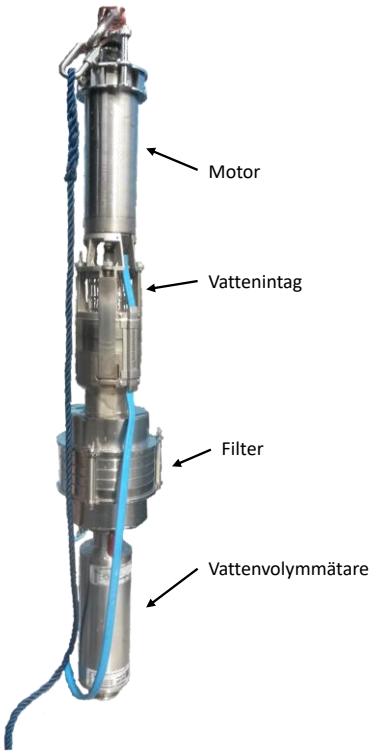
Metoder

Provtagning

Alla prov togs i Gullmarsfjorden utanför Lysekil den 10 oktober 2017.

Pump

Provtagning genomfördes ombord på R/V Christine. Pumpen (230 V AC, 0,55 kW) är den andra generationen pump som utvecklades av KC Denmark inom EU projektet CleanSea 2012-2014. Pumpen är gjord i rostfritt stål och har en total längd på 160 cm, max diameter på 29 cm, och vikt på ca 35 kg. Pumpen består av en motor placerad högst upp, följt av ett intag för vatten, en filterstack med plats för tre filter med olika maskstorlek, och en digital flödesmätare längst ner som mäter vattenvolymen med hög precision (Figur 1). Pumpens maxvolym är 25 000 L/h och maxdjupet är 60 m. I denna studie hängdes pumpen ner horisontellt ca 0,5 m ut från båten med vattenintaget 5-10 cm under vattenytan. Filtren är gjorda av rostfritt stål och tillverkade med laserskärning i en diameter av 14 cm. I denna studie användes filter med maskstorlek 300 µm och 50 µm, varvid endast 300 µm filtren redovisas här. Innan provtagning rengjordes filtren med avjonat vatten i ultraljudsbad, och förvarades i burkar som klätts med aluminiumfolie. Blankprover togs under dagen genom att sätta i filter i pumpen, och sedan ta ut dem igen utan att pumpen sänkts ner i vattnet.



Figur 1. Pumpen består av en motor placerad högst upp, följt av ett intag för vatten, en filterstack med plats för tre filter, och en digital flödesmätare längst ner som mäter vattenvolymen med hög precision. (Schematisk bild: Anna Rotander)

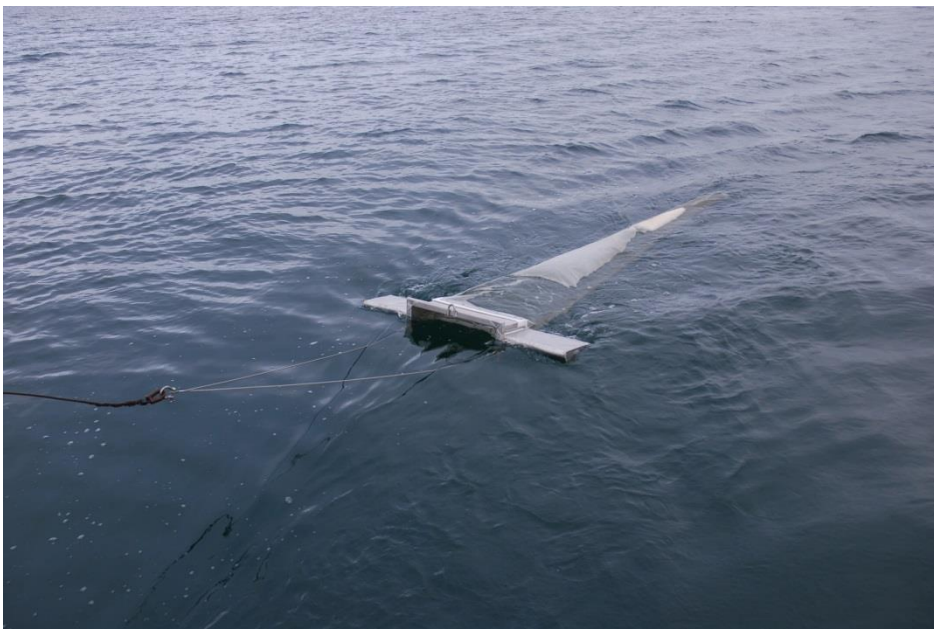
Mantatrål

Trålen består av en rostfri stålram med en öppning som har en bredd på 67,5 cm och en höjd på 20 cm. Genom märkningar på sidan av ramen kunde vattenhöjden under provtagning uppskattas till 10 cm. Ett nylonnät med en maskstorlek på 300 µm fästes vid trålen. Nätets andra ände fästes sedan vid avtagbara ändar med slangklämmor, ändarna bestod av gråa polypropylenrör med ett nät med

maskstorlek 300 µm i botten (Figur 2). För att undvika kontaminering rengjordes varje rör noggrant med MilliQ och förseglades med aluminiumfolie före och efter provtagning.

Figur 2. Ett 300 µm nät fästes vid individuella polypropylenrör som förberedes i lab och sedan fästes direkt vid trålnätet med hjälp av slangklämmor. (Bild: Therese Karlsson)

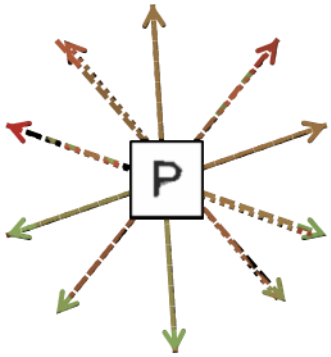
Trålproverna togs ombord på R/V Oskar. Trålen drogs längs med sidan av båten (Figur 3) i 0.5 sjömil varpå den lyftes medan båten vände och sedan återvände i motsvarande kontrakurs. Totalt togs 10 trålprover men för jämförelse med pumpproverna slumpades sedan 6 prover ut för vidare analys.



Figur 3. För varje prov trålades 0,5 sjömil i en riktning och sedan 0,5 sjömil i respektive kontrakurs för att kompensera för eventuella strömeffekter. (Bild: Martin Hassellöv)

För varje startpunkt lades 72 grader till kursen för att skapa en cirkel där varje trålprov skar genom den centrerade pumpprovsplatsen (Figur 4). Tre blankprover togs genom att öppna ett förberett rör och koppla ihop det med trålen och sedan ta bort det och behandla det som övriga prover. För att

undersöka eventuell mellanprovs kontaminering togs även två prover där rören fick sitta kvar medan trålen noggrant sköljdes igenom. Provtagningsvolymen beräknades sedan genom att approximera trålens använda öppning under tråldragen (0,1x0,675 m) multiplicerat med längden på vardera provs tråldrag beräknat från longitud och latitud vid nedsättning och upptagning.



Figur 4. Illustrativ figur av provtagningsdesignen. Trålproverna skar genom den centrerade pumpprovsplatsen. För varje prov lades 72° till kursen för att skapa en provtagningscirkel.

Provlagring

Alla prover lagrades i ett kylrum vid 5.5 °C mellan analyser.

Provanalys

Provanalys gjordes visuellt i ett ljusmikroskop (Leica Wild M3Z vid förstoring 10x). Figur 5 och 6 visar två prover tagna med respektive metod. Vissa prover hade mycket sjögräs, alger och annat makrodebris, dessa flyttades försiktigt från filtret och undersöktes individuellt i mikroskop varefter det underliggande filtret kunde analyseras.

Figur 5. Trålprov nummer 5 med sjögräs och annat makrodebris. (Bild: Therese Karlsson)

Figure 6 Pumprov nummer 4 med sjögräs och annat makrodebris. (Bild: Anna Rotander)

Alla partiklar som identifierades som antropogena sorterades in i kategorier relaterade till form, soliditet, färg, längd, bredd och deskriptiva kategorier som ofta används vid rapportering kring mikroskräp (listade i Tabell 1). Analysen gjordes med ett ljusmikroskop och för maximal jämförbarhet så analyserade en forskare samtliga prover. Vidare togs bilder av representativa partiklar från de olika kategorierna (Leica M205C) (Appendix 1).

Tabell 1. Kategorier som används för att räkna antropogena solida och semisolida partiklar.

Fiber
Filament
Partiklar/fragment
Filmer
Expanderad cellplast
Pellets
Förbränningspartiklar
Oljor
Semisolida syntetiska partiklar
Fett
Metall
Annat

Resultat

Väderbojsdata före och under provtagningstillfället

Data från en närliggande väderboj hämtades från SMHI (stations nummer 33025, ID Kristineberg, Latitud: 58°15.41'N, Longitud: 11°27.06'E). Under provtagningstillfället skiftade vinden från västnordvästlig (290°) 1-2 m/s under förmiddagen till ostsydostlig (121°) 3-5 m/s under eftermiddagen. Det är också värt att notera att provtagningsdagen följde efter en period med något kraftigare vindar som även kan ha påverkat den vertikala omblandningen av partiklar.

Skillnader i koncentration och variation för metoderna.

Pumpen filtrerade 20 m^3 vatten per prov och hade mellan 0 och 8 mikroplastpartiklar per prov. I tillägg till mikroplasten hade pumpproverna även ytterligare 0-5 andra mikroskräppartiklar såsom fett, paraffin och förbränningspartiklar. När resultaten konverterades till mikroplast per m^3 så var koncentrationen mellan 0,00 och 0,40 (Tabell 2). Medelkoncentrationen för pumpproverna var 0,17 mikroplastpartiklar/m^3 med en standardavvikelse på 0,13. Blankproverna visade på inga partiklar men däremot ett antal fibrer som inte redovisas här.

Tabell 2. Resultaten för de sex pumpproverna enligt visuellt identifikationsprotokoll.

Prov	Volym (m^3)	Tid	# mikroplast	# mikroskräp (inkl. mikroplast)	Mikroplast/m^3	Mikroskräp/m^3
1	20	9:58	8	13	0,40	0,60
2	20	10:50	2	2	0,10	0,10
3	20	11:56	3	3	0,15	0,15
4	20	12:55	3	5	0,15	0,25
5	20	14:01	4	5	0,20	0,25
6	20	14:53	0	0	0,00	0,00
Aritmetiskt medelvärde			3,3	4,7	0,17	0,23
Gaussisk standardavvikelse			2,7	4,5	0,13	0,21

Trålen filtrerade ungefär 60 m^3 per prov och hade mellan 9 och 33 mikroplast partiklar per prov. Vidare identifierades ytterligare mellan 10 och 21 andra mikroskräpspartiklar per prov. Medelkoncentration per m^3 var 0,32 mikroplastpartiklar med en standardavvikelse på 0,14.

Tabell 3. Resultaten från 6 slumpmässiga trålprover (från totalt 10 prover).

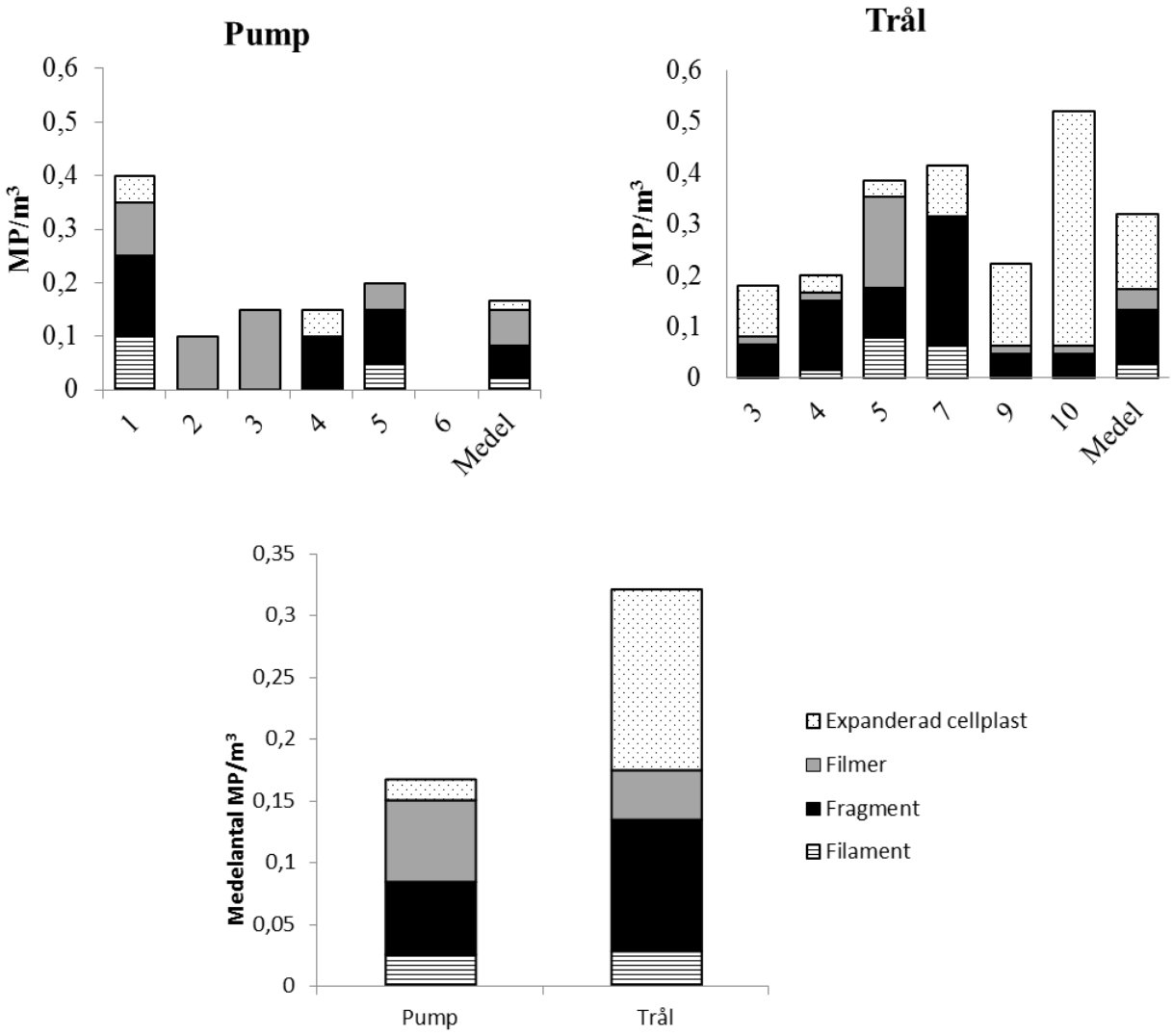
Prov	Volym (m^3)	Tid	# mikroplast	# mikroskräp (inkl. mikroplast)	Mikroplast/m^3	Mikroskräp/m^3
3	61	11:41	11	20	0,18	0,33
4	59	12:14	12	21	0,20	0,35
5	62	12:49	24	45	0,39	0,72
7	60	13:51	25	35	0,42	0,58
9	63	14:56	14	22	0,22	0,35
10	63	15:30	33	39	0,52	0,61
Aritmetiskt medelvärde			19,8	30,3	0,32	0,49
Gaussisk standardavvikelse			8,8	10,7	0,14	0,17

I blankproverna hittades totalt en paraffinpartikel varför kontaminering på grund av luftexponering anses negligerbar i dessa prov. Testerna för mellanprovskontamineringen hade 1-3 partiklar vilket indikerar viss potential för mellanprovskontaminering. Det bör dock noteras att andra sorters naturligt material hittades på dessa filter vilket visar på vikten av ordentlig sköljning mellan provtagningar för att undvika kontaminering mellan provpunkter (Figur 7).

Figur 7. Mellanprovskontaminering för trålen, på filtret syns det naturliga debris som fastnat längs med kanterna på trålen och sköljdes ner på filtret vid krosskontamineringsprovet. (Bild: Therese Karlsson)

Mikroplasttyper

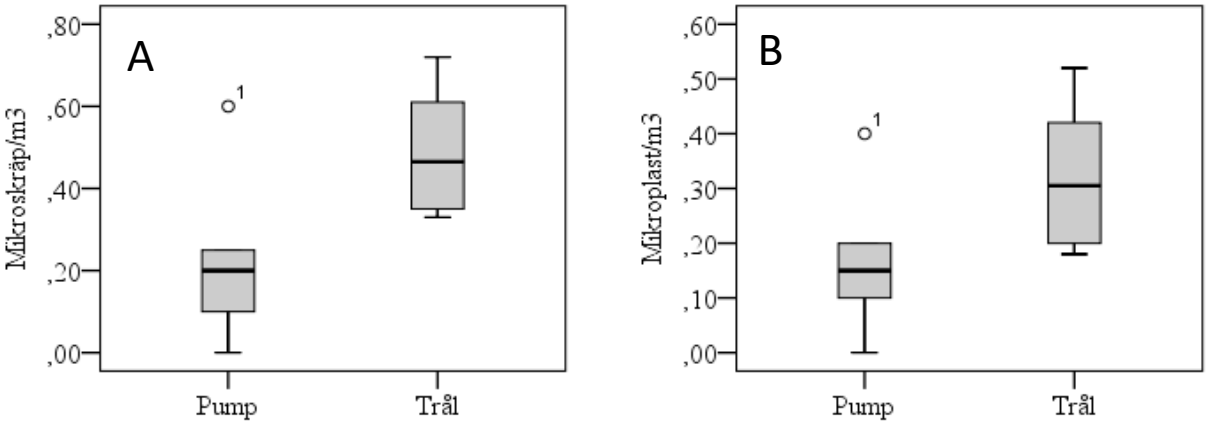
Av de 20 mikroplaster som hittades i pumpproverna identifierades främst filmer (40 %) men det var också en del fragment (35 %), expanderad cellplast (10 %) och filament (15 %). Bland de 119 mikroplasterna i trålproverna var den expanderade cellplasten dominerande (46 %), åtföljd av fragment (33 %) och med lägre relativa mängder av filmer (13 %) och filament (8 %) (Figur 7). De låga antalen för respektive plasttyp i proverna tillåter dock ingen statistisk jämförelse och det bör noteras att interprov variationerna var höga (Figur 8).



Figur 8. Mikroplastsammansättning i de olika replikaten samt som medelvärden för de båda metoderna.

Statistisk utvärdering

Då normalfördelning ej kan antas testades provresultaten men det nonparametriska testet Mann-Whitney U. Från det framgick det att trålen hade signifikant högre koncentration av mikroplaster (p=0.041). Trålen hade även en högre koncentration av totalt mikroskräp (p=0.026) (Figur 9).



Figur 9. Visar boxplots för de sex replikaten per metod för koncentration av (A) Mikroskräp och (B) Mikroplast per m^3

I ett givet provtagningsområde så finns en sann koncentration som endast går att få fram genom att provta hela havet (den sanna populationen). För statistiska utvärderingar används ofta antaganden gällande fördelningen. Ofta är detta baserat på ett antagande om en normalfördelning (Gaussisk fördelning) men eftersom provtagning av mikroskräp och dess analys bygger på diskreta heltal (en, två, tre … partiklar), som anländer till provtagaren i en slumpvis ordning, är det tillämpbart att vi istället bör tolka data med Poisson-statistiska samband, till dess att antalskoncentrationen av partiklar i ett givet prov når så pass höga räknetal att en approximering till normalfördelade kontinuerliga data kan göras så att den Poissonstatistiska osäkerheten är mindre än övrig mätosäkerhet.

Beräkning av sannolika värdet μ_V för ett prov av volym, V (m^3) filtrerat vatten:

$$\mu_V = \lambda V \qquad (1)$$

där λ är det aritmetiska medelvärdet per m^3 definierats som

$$\lambda = \left(\frac{\frac{k_1}{V_1}+\frac{k_2}{V_2}+\frac{k_3}{V_3}+\frac{k_4}{V_4}+\frac{k_5}{V_5}+\frac{k_6}{V_6}}{n}\right) \qquad (2)$$

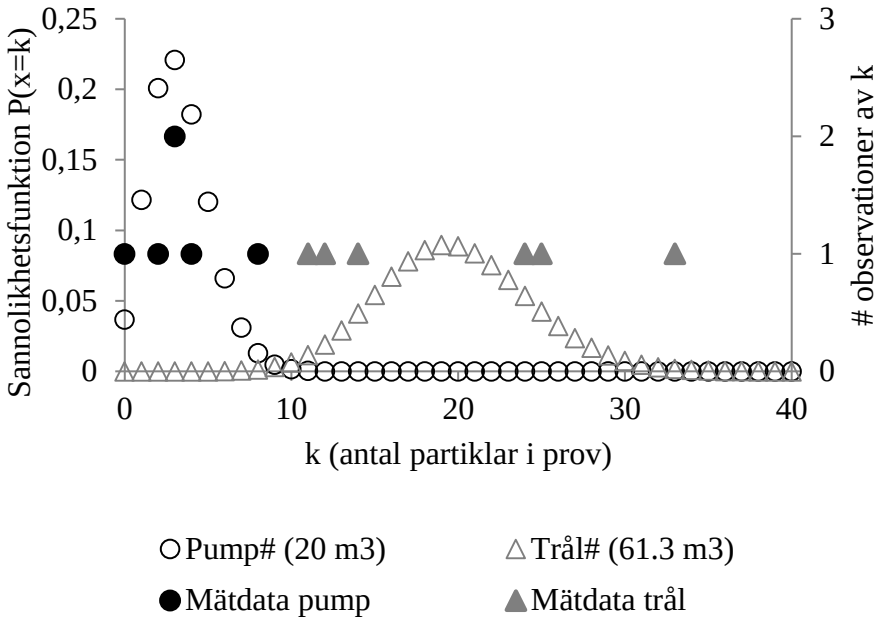
där k motsvarar antal observationer och n antalet replikat och standardavvikelsen, σ_V given av:

$$\sigma_V = \sqrt{\mu_V} \qquad (3)$$

Det sannolika värdet approximerar sig mot sanna medelvärdet först vid mycket stort antal observationer. För lägre antal observationer ges av Poisson-statistik en sannolikhetsfunktion, P(x = k):

$$P(x = k) = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!} \qquad (4)$$

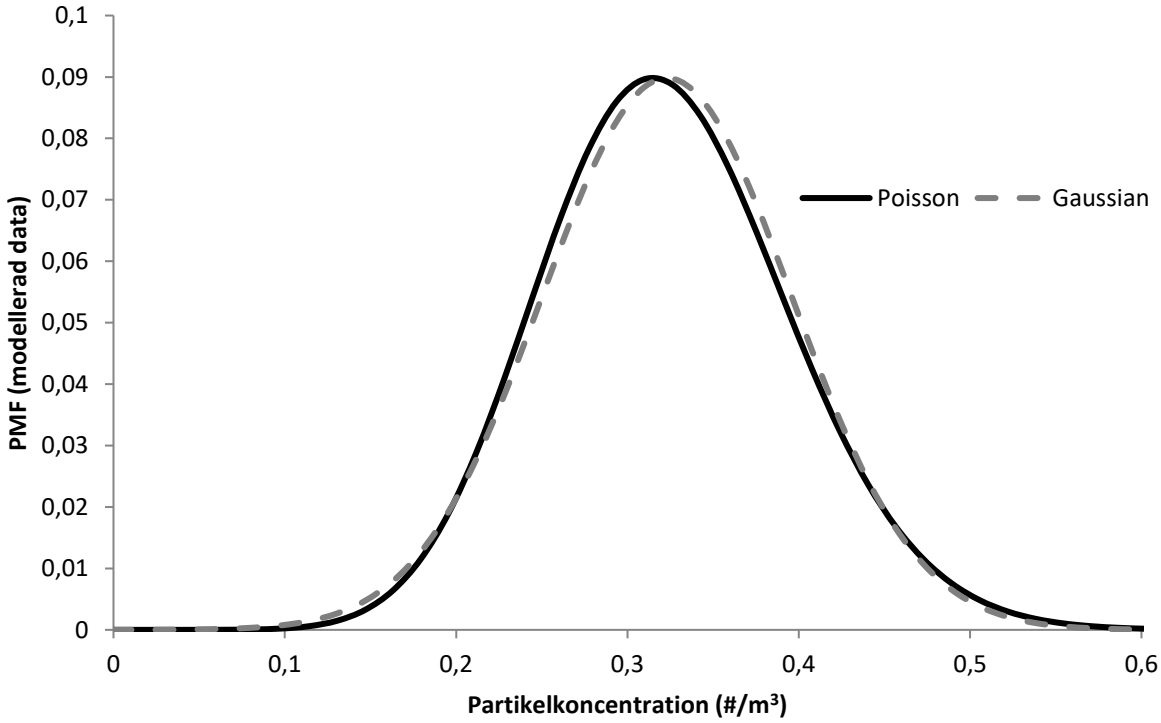
Från sannolikhetsfunktionen kan sannolikheten för olika slumpvisa utfall beräknas utifrån ett sant medelvärde och antal observationer (Figur 10).



Figur 10. Jämförelse mellan den modellerade sannolikhetsfunktionen för pumpen och trålen i relation och de uppmätta värdena presenterade som antal observationer av k (antal partiklar per prov), λ definieras här som partiklar per prov istället för partiklar per m^3.

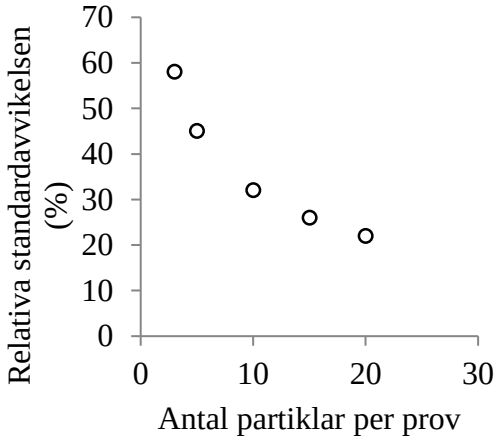
Från Figur 10 kan ses att modellerade data och observationer följs relativt väl åt för båda metoderna, givet de relativt få replikat (n=6) som är tillgängliga för denna typ av datamodellering. Vidare kan en se formen på kurvorna för respektive metod att för trålen (ca 20 partiklar per prov) börjar formen på data att approximera en normalfördelning. Det går att se att det är små avvikelser från normalfördelning vid dessa observationer runt 20 partiklar, och den normalfördelade standardavvikelsen på 0,14 partiklar per m^3 kan jämföras med det en erhåller genom Poissons standardavvikelse $\sqrt{19.8}$ som är ungefär hälften; 0,073. Den senare är främst en produkt av den slumpmässiga variation av partikelantalet som delvis härleds till halten i fält och delvis till provvolym. För trålen är partikelantalet så pass högt att det närmar sig normalfördelade data (Figur 11), varvid vi kan jämföra den normalfördelade standardavvikelsen för observationerna (n=6) på 0,14 partiklar per m^3 med osäkerheten i den Poissonfördelade statistiken 0,073. Vi ser då att den normalfördelade standardavvikelsen är nästan dubbelt så stor. Differensen mellan de båda standardavvikelserna är främst relaterad till annan variation såsom utförande inklusive laborantens osäkerhet, oceanografiska variationer och andra skillnader mellan replikat, såsom den fläckvisa förekomsten av mikroplast i fält m.m. Det lägre partikelantalet per prov för pumpen (ca 3 partiklar per prov) medför dock att formen är klart avvikande från en normalfördelning och det finns t.ex. en icke försumbar sannolikhet, 4 %, för nollvärde jämfört med 22 % att få ett prov med just 3 partiklar enligt den beräknade sannolikhetsfunktionen.

Variationer i statistisk räkne-osäkerhet mellan metoderna är endast eller framför allt relaterade till skillnader provtagen volym i den givna föroreningsgraden på lokalen, och skulle troligtvis kunna kompenseras genom att pump-metoden ökade volymen så att varje prov filtrerades ungefär 6 gånger så lång tid.



Figur 11. Jämförelse mellan sannolikhetsfunktionen enligt poisson och gaussisk normalfördelning motsvarande tråldatan.

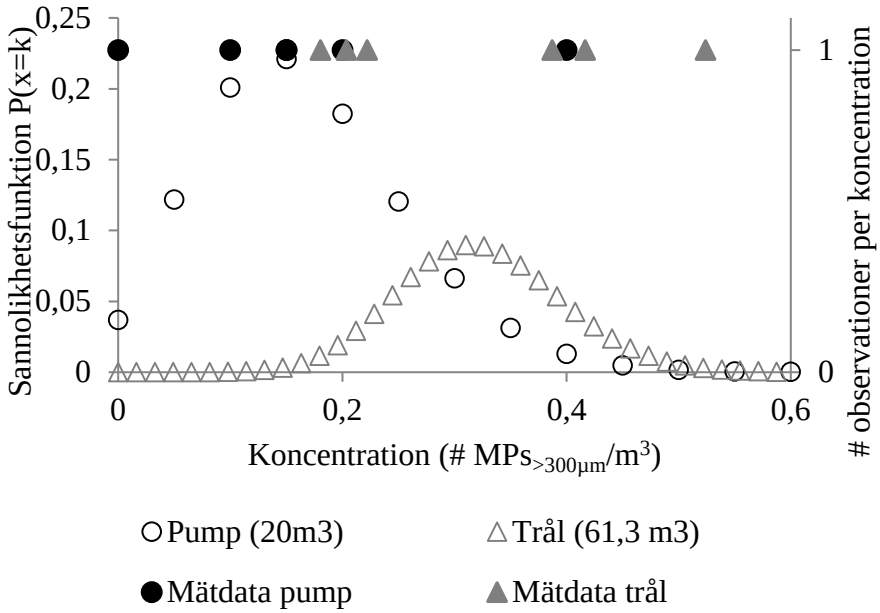
Figur 11 baseras på ett antagande om 20 partiklar per prov och beskrivs relativt väl av en normalfördelning med en relativ standardavvikelse på 22 %. Vid färre partiklar per prov så ökar den relativa standardavvikelsen som en inverterad funktion av roten ur antal observationer (Figur 12). Exempelvis så ger den vid 15 partiklar 26 %, 10 partiklar 32 %, vid 5 partiklar 45 % och vid 3 partiklar 58 %. Dessutom ökar sannolikheten för att få falska nollvärden vid lägre partikelantal vilket börjar få en signifikant effekt under 5 partiklar per prov.



Figur 12. Den relativa standardavvikelsen i % minskar exponentiellt med ökad mängd partiklar per prov.

I Figur 13 har sannolikhetsfunktionen och observerade data omräknats till partikelkoncentrationer genom att dividera med de provtagna volymerna. Där kan åter noteras en avvikelse mellan pumpen och trålen. För pump-metoden kan noteras att fördelningen har en betydligt större variation som direkt

kan härledas till den 6 gånger lägre frekvensen av partikel-observationer. Dessutom kan en se att en inkrementell förändring i partikelräkning (± 1 partikel) får 6 gånger så stor osäkerhet i beräknade koncentrationsdata för pump jämfört med trål.



Figur 13. Sannolikhetsfunktion beräknad per m^3 jämför med antal observationer per koncentration (MP/m^3).

På grund av de höga variationerna så är det befogat att undersöka hur många replikat som skulle krävas för att mäta förekomst av mikroplast i liknande områden (i jämförelse med ett område som inte har någon plast). Via power-beräkningar [1] kunde de uppmätta variationerna och medelvärdena användas för att uppskatta antalet replikat som skulle behövas för att mäta en statistisk skillnad mellan olika platser. För pumpprovernas medel, där power analyserna även kan komma att kompromissas på grund av det låga partikelantalet på 3 partiklar per prov och 20 m^3, och med en standardavvikelse på 3 partiklar per prov så skulle 10 replikat krävas för att nå en power på 60 % för en jämförelse mellan ett område med ett medelvärde på 3 partiklar/20 m^3 och ett område utan mikroplast. För trålen normaliserades medelvärdet till den ungefärliga medelvolymen på 60 m^3 vilket gav 19 partiklar per prov och en standardavvikelse på 8 partiklar. Baserat på de siffrorna skulle två replikat krävas för att se skillnaden mellan ett område utan plastpartiklar och ett område med ett medel på 17 partiklar per prov (power 60 %). Då provtagningskoncentrationerna för denna studie inte nödvändigtvis är representativa för partikelkoncentrationer på andra platser så jämfördes därefter antalet mikroskräp per 100 m^3 i städer, industriella områden och rurala områden från pumpprovtagningsdata 2013 och 2014 (tabell 4). Även om metoderna skilt sig åt något så kan vi jämföra den teoretiska powern om vi antar samma varians som i den här studien. Då skulle ett trålreplikat vara tillräckligt för att verifiera skillnaderna i medelantal mellan städer, industriella områden och rurala områden 2013 då partikelantalen var höga medan de 2014, då partikelantalen var lägre, skulle krävas fler replikat för att kunna säkerhetsställa någon skillnad mellan områdena.

Tabell 4. Medelkoncentrationer av mikroskräp i städer, industriella områden och rurala områden enligt mätningar längs med Sveriges västkust under 2013 och 2014 [2].

	2013 medelkoncentration mikroskräp/100 m^3	2014 medelkoncentration mikroskräp/100 m^3
Städer	2502	98
Industriella områden	357	89
Rurala områden	214	14

Diskussion och slutsats

Visuell analys

För mikroplast över 300 µm är det vanligt att analysera proverna visuellt. En stor variation har dock noterats i vad som definieras som plast för olika forskare. Det är därför viktigt att utveckla ett tydligt definierat protokoll och träningsprogram för att öka harmoniseringen mellan studier [3,4] . För att öka jämförbarheten och undvika falsk negativ eller positiv identifiering blir det också vanligare och vanligare att kombinera den visuella identifieringen med någon form av kemisk karakterisering. Många studier använder idag olika former av vibrationsspektroskopi såsom nära infraröd (NIR) [5], fourier transform infraröd eller Raman spektroskopi [6]. Andra metoder används också som t.ex. differentiell scanning calorimetry (DSC), pyrolys-gaskromotografi-mass spektrometri[7]. Samtliga metoder ger upphov till något annorlunda data, vibrationsspektroskopi är oftast icke-destruktivt och används ofta på en partikel basis med möjlighet att gå ner till en partikelstorlek runt några mikrometer för mer avancerade FTIR och Raman -utrystningar. De termala metoderna kräver ofta ett större prov och är destruktiva och DSC fungerar endast på vissa plasttyper [8].

Medelkoncentration av mikroplast och annat mikroskräp i området

Medelkoncentrationen för trålen var 0,32 mikroplastpartiklar/m^3 och för pumpen r 0.17 mikroplastpartiklar/m^3. Det är också intressant att notera att både pumpen och trålen visade en hög koncentration av andra mikroskräpspartiklar såsom förbränningspartiklar, semisolida partiklar, och fettpartiklar. De semisolida partiklarna identifierades som paraffin och även om semisolida partiklar, såsom paraffin inte faller under den tekniska definitionen av mikroskräp [9] har det här ändå räknats separat då det var vanligt förekommande i proverna. Paraffin är likt polyeten uppbyggt av en kolvätekedja och hittas ofta bland strandskräp. Studier i stormfåglar har även visat att de kan missta paraffinet för föda och en studie visade att 20 % av fåglarna som avlidit och hittats i strandkanten hade paraffinklumpar i magen [10]. Antalen mikroskräppartiklar var ofta jämförbar eller till och med högre än antalet mikroplast per prov. De flesta studier fokuserar på mikroplastpartiklar varvid det är svårt att jämföra resultaten här men tidigare studier har även pekat på stora relativa koncentrationer av förbränningspartiklar [2]. Den relativt höga koncentrationen illustrerar vikten av att även inkludera andra partikulära föroreningar i miljöövervakning i framtiden [2,9].

Skillnad mellan replikat

Som noterats så är variationen stor mellan replikaten för båda provtagningsmetoderna. Detta beror sannolikt delvis på heterogeniteten i denna ofta fläckvist förekommande förorening vilket ställer höga krav på provstorlek och replikat för att kunna jämföra olika nivåer av kontamination. Under provtagningsdagen i den här studien var det fem timmar mellan den första provtagningen och den sista och väderförhållandena ändrades något varför det också kan ha kommit att påverka variationen. Variationerna kan dessutom påverkas av med vilken noggrannhet som provtagningsvolymen uppmäts. Här är pumpen betydligt mer specifik i sin volym-specifikation än trålen som går ut på en uppskattning av vattenståndshöjd i trålen under provtagning. Trålen kan dock lättare ta en högre provtagningsvolym vilket kan minska variationen mellan replikaten. Baserat på de uppmätta medelvärdena och standardavvikelserna så skulle tio prover krävas för att mäta skillnaden mellan 0

och medelvärdet på 3 mikroplastpartiklar per prov med befintlig provvolym som togs med pumpmetoden, d.v.s. för att konfirmera att det finns mikroplast i området. En högre provtagningsvolym behövs därför för att kunna provta i ett liknande område. Hur mycket som behöver provtas kommer att bero på koncentrationen av partiklar i studieområdet samt om studien har som målsättning att jämföra koncentrationer eller partikelsammansättning. Koncentrationerna som uppmättes i den här studien är ganska representativa för rurala områden medan prov i närheten av städer och industriella områden ofta har högre koncentrationer. För jämförelser i halter mellan prover så bör poissonfördelningen närma sig en normalfördelning. För att åstadkomma det samt för att öka den statistiska powern behöver provtagningsvolym och replikat vara tillräckliga för att ge ett lämpligt (beaktande variationen) antal partiklar. Idealt bör därför en detaljerad studie föregås av en screening eller en pilotstudie, men det är också möjligt att anpassa det efter olika sorters område. Om studien sker i närheten av en stad är det rimligt att anta att en lägre provvolym kommer vara tillräcklig, medan en studie i områden med lägre föroreningsgrad ofta kräver en större provvolym.

En diskussion kring partikelsammansättningen i proven blir begränsad för båda metoderna på grund av det låga partikelantalet per prov. Detta visar även att framtida studier som har som målsättning att avancera från att studera koncentrationsskillnader till att studera skillnader i sammansättning skulle kräva replikering och höga provtagningsvolymer för att möjliggöra statistisk analys.

Skillnad mellan pump och tråd

Enligt resultaten för mikroplastpartiklar per m^3 så provtog trålen en signifikant högre koncentration av mikroplast och mikroskräp än pumpen. Den främsta skillnaden låg i mängden expanderad cellplast som provtogs.

Vidare kan olika sorters provtagare förväntas påverka vad som faktiskt provtas och trots att samma sorts mikroplast hittades för båda provtagarna så skilde sig de relativa antalen åt. När medelantalet för de olika typerna av plast jämfördes mellan provtagarna så var det ett relativt högre antal av expanderad cellplast i trålproverna. I pumpproverna kunde det även noteras att de hade något högre antalplastfilmer i relativa tal. I absoluta värden för pumpproverna på 20 m3 så hittades i genomsnitt 1,3 filmer och 0,33 expanderade cellplastpartiklar per prov. För trålen som hade en ungefärlig trålvolym på 60 m3 hittades i genomsnitt 2,5 filmer och 9,2 expanderade cellplastpartiklar per prov. För filmer är det därför svårt att säkerhetsställa någon skillnad medan det för cellplastpartiklarna är tydligare.

Detta kan möjligen bero på skillnader i provtagningsdjup. Trålen provtar det översta ytlagret där expanderad cellplast flyter medan pumpen ligger lite lägre i vattnet. Vid provtagningstillfället var det i det närmaste vindstilla förhållanden. Även om en stor andel av mikroplasten i ytvattnet setts ackumulera i det översta mikrolagret av ytskiktet [11] så kan koncentrationen och distributionen i vattenmassan även påverkas av tid på året [12], väder [13] och tidvatten [14]. Det vore därför intressant att jämföra skillnad i sammansättning mellan metoderna vid en annan väderlek. I en tidigare studie som jämför trål och pump fastslogs att de båda metoderna ger liknande resultat, dock gjordes ingen systematisk provtagning med replikat utan endast ett prov per lokal togs och ett medelvärde per område räknades ut. Provvolymerna var betydligt lägre jämfört med denna studie och partikelkoncentrationerna låga vilket också visar sig i den variabilitet som redovisas [15].

Om en trål används för provtagning så är det viktigt att undvika krosskontaminering mellan prover då skräp kan fastna i nätet. Trålen bör därför sköljas noggrant mellan proverna. Det bör även noteras att volymberäkningarna är ganska grova, framförallt vid hårdare väderlek. Det är därför viktigt att försöka få trålen att gå så stabilt som möjligt i vattnet genom att anpassa fart och höjd efter väder och omständigheter.

Det är viktigt att anpassa provvolymen efter den förväntade kontamineringsgraden, speciellt om en pump används där provtagningsvolymen blir mindre. I denna studie analyserades inte storleksfördelningen av mikroplast, men antalet partiklar förväntas öka med minskad storlek vilket betyder att volymer runt 20 m^3 och mindre kan vara tillräckligt för mikroplast under 300 µm inklusive mätning av förekomst av fibrer. Pumpmetoden har den fördelen att vara flexibel i användningen,

mindre storleksfraktioner till exempel fibrer kan provtas liksom djupprofiler. Pumpen kan även användas från t.ex. broar vilket kan krävas inne i städer där båtar inte kommer in. Erfarenhet från mer än 20 mätningar med pumpen visar att tidsåtgången är ca 50 min för 20 m^3. Volymer upp till 30m^3 i sjöar och stadsnära vattendrag har också tagits och tidsåtgången har varit ca 75 min per prov. Med antagandet att flödeshastigheten är konstant med ökad volym även över 30 m^3 betyder det en sammanlagd pumptid på 2,5h per prov för att uppnå 60 m^3. Rent tidsmässigt bör det vara en fördel att förlänga pumptiden istället för att göra flera replikat då det tillkommer tid för byten av filter.

Oavsett vilken metod som används är det viktigt att överväga att för mikroplaster över 300 µm så är det inte ovanligt att värden under 1 partikel per m^3 rapporteras [16] vilket innebär att en stor volym vatten behöver provtas för att kunna säkerhetsställa signifikanta skillnader mellan olika områden. Högre koncentrationer rapporteras också, framförallt i närheten av städer, och i sådana områden kan provvolymen eventuellt minskas. Men om studien även vill inkludera skillnader mellan olika sorters plast så ställs ännu högre krav på partikelantalet för att tillåta statistiska jämförelser.

Tack till

Vi är tacksamma för all hjälp från personalen på Sven Loven Centret Kristineberg, framförallt Hans Olsson, Ursula Schwarz and Carl Kristensson för hjälp vid provtagning. Vi vill även tacka Sinja Rist, Micah Landon-Lane och Felix Hollert för assistans vid provtagning och provanalys. Studien har utförts på uppdrag av Havs och Vattenmyndigheten (Diarienummer: 2175-17) och Naturvårdsverket (avtal nr. 2219-17-015). Utveckling av pumpen finansierades med hjälp av bidrag från the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013) under grant agreement no. 308370.

Källor

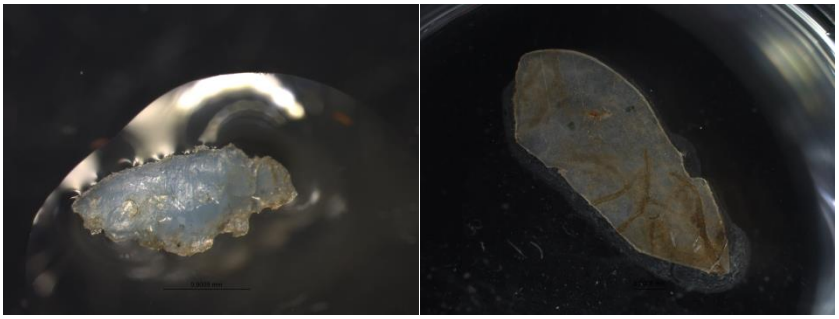
1. Gunnarsson, R Responsibility and copyright [Dept of Prim Health Care Göteborg University - Research methodology web site]. . 2010 May 8, 2010 [cited 2017; Available from: http://infovoice.se/fou/bok/statmet/variat/10000042.shtml.
2. Norén, F., Norén, K. and Magnusson, K. (2014) Marint mikroskopiskt skräp Undersökning längs svenska västkusten. Länsstyrelsen. Available from: http://www.lansstyrelsen.se/vastragotaland/SiteCollectionDocuments/Sv/publikationer/2014/2014-52.pdf
3. Helm, P.A., Improving microplastics source apportionment: a role for microplastic morphology and taxonomy? Analytical Methods, 2017. 9(9): p. 1328-1331.
4. MSFD Technical subgroup on marine litter (2013) Guidance on monitoring of marine litter in european seas. Report EUR 26113 EN. European commission. Available from: http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC83985/lb-na-26113-en-n.pdf
5. Karlsson, T.M., et al. (2016) Hyperspectral imaging and data analysis for detecting and determining plastic contamination in seawater filtrates. Journal of Near Infrared Spectroscopy. 24(2): p. 141-149.
6. Hidalgo-Ruz, V., et al. (2012) Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. Environmental Science & Technology. 46(6): p. 3060-3075.
7. Fries, E., et al. (2013) Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. Environmental Science: Processes & Impacts. 15(10): p. 1949-1956.
8. Shim, W.J., Hong, S.H. and Eo, S.E (2017) Identification methods in microplastic analysis: a review. Analytical Methods. 9(9): p. 1384-1391.
9. Galgani, F., et al. (2010) Marine Strategy Framework directive-Task Group 10 Report marine litter do not cause harm to the coastal and marine environment. Report on the identification of descriptors for the Good Environmental Status of European Seas regarding marine litter under the Marine Strategy Framework Directive. 2010: Office for Official Publications of the European Communities.
10. van Bernem, C. et al (2014) Mario von Weber, Pollution of the North and Baltic Sea with Paraffin. UEG Independent Environmental Group of Experts "Consequence of Pollution Incidents"
11. Song, Y.K., et al.(2014) Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer. Environmental science & technology. 48(16): p. 9014-9021.
12. Collignon, A., et al. (2014) Annual variation in neustonic micro-and meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean–Corsica). Marine Pollution Bulletin. 79(1): p. 293-298.
13. Kukulka, T., et al. (2012) The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. Geophysical Research Letters. 39(7).
14. Ramos, J., et al., (2011) Influence of moon phase on fish assemblages in estuarine mangrove tidal creeks. Journal of Fish Biology. 78(1): p. 344-354.
15. Setälä, O., et al., (2016) Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: a comparison of two sampling methods. Marine pollution bulletin. 110(1): p. 177-183.
16. Lusher, A., (2015) Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects, in Marine anthropogenic litter. Springer. p. 245-307.

Appendix 1

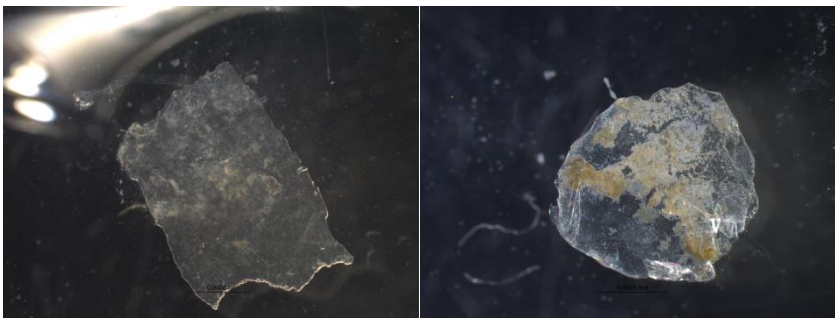
Representativa bilder från de olika kategorier av mikroskräp som identifierades i studien (Bilder: Therese Karlsson)

Filament

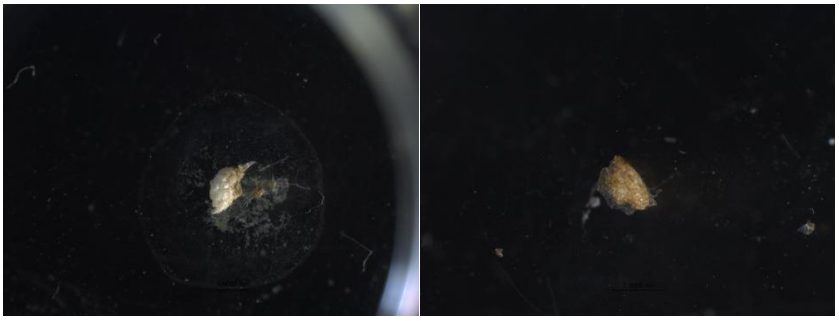
Partiklar/Fragment



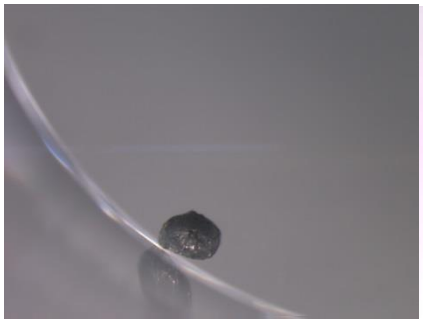
Filmer/folier

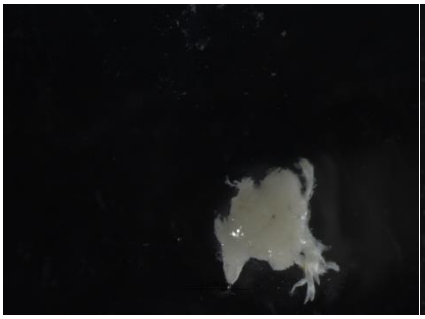
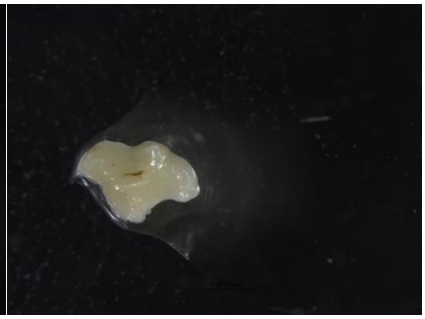


Expanderad cellplast



Förbränningspartiklar



Paraffin

Fett