

Programområde: **Sötvatten**

Undersökningstyp: **Metaller i vattenmossa**

Bakgrund och syfte med undersökningstypen

Undersökningstypen används för att dokumentera förekomst och utbredning av vatten- eller luftburna metallföroreningar (främst arsenik, bly, järn, kadmium, kobolt, koppar, krom, kvicksilver, nickel och zink) i vattensystem, vid belastning från punktkällor eller spridning från diffusa källor. Metaller och halvmetaller, som är bioackumulerbara (ansamlas i vävnaderna hos levande organismer), potentiellt giftiga och i egenskap av grundämnen oförstörbara, utgör ett vida spritt föroreningsproblem.

Metoden att analysera metaller i vattenmossa är särskild anpassad för rinnande vatten, men kan även användas i turbulenta sjövattnen nära yta och utlopp. Den i Sverige mest använda arten är "näckmossa", *Fontinalis antipyretica*. Undersökningstypen kan användas för uppföljning av miljömålet *Giftfri miljö*, och i förlängningen, *God bebyggd miljö* och *Levande sjöar och vattendrag*. Viktiga skyddsobjekt är sjöar och rinnande vatten. Metoden har förmodligen också viss potential för mätning av biologiskt tillgängliga metaller och för övervakning av organiska miljögifter.

Samordning

Det är lämpligt att samordna provtagningen av vattenmossa för undersökning av metallinnehåll med provtagning av kemiska variabler i vatten. Den kan också med fördel samordnas med biologiska undersökningar, eftersom mossan utgör en viktig livsmiljö för alger och svampar (påväxt) och för ryggradslösa djur (t.ex. dagsländor) som livnär sig på dessa. Vattnets pH-värde, hårdhet, humushalt och metallhalt är viktiga vattenkemiska stödvariabler som på olika sätt påverkar upptaget av metaller i mossan (se även "Bakgrundsinformation"). Exempelvis kan metaller i vatten användas för beräkning av faktorer som styr anrikningen av olika ämnen i levande organismer (biokoncentrationsfaktorer, BCF); faktorer som kan användas för att framgent ur metallhalter i mossa beräkna metallhalter i vatten (6, 12, 10, 18).

Möjligheterna till utvärdering, speciellt av mer intensiva metallundersökningar, ökar om man kan samordna med mätningar av vattenföringen.

Strategi

Fontinalis antipyretica ("näckmossa") växer på stenar och klippor i rinnande vatten där de bildar knippen på 0,2–1 m djup (6, 7, 14). Varje knippe innehåller tjugotals 1–3 dm långa plantor, som är väl bladbesatta och betydligt grövre än *F. dalecarlica*. "Toppskott", som representerar tillväxten under innevarande år, känns igen på att de har ljusare och friskare grön färg än resten av plantan. Ett toppskott växer till 1- 4 cm/år, beroende på klimat, näringsnivå m m (6), är tämligen fritt från påväxt av mikroskopiska organismer och fungerar därför som en någorlunda väldefinierad provmatris och upptagare av metaller.

Analys av metaller i vattenmossa är en kostnadseffektiv metod, som lämpar sig för att ge en ögonblicksbild av föroreningsläget inom en viss region. Undersökningstypen bygger på mossans förmåga att anrika vattenburna metaller i en mängd som står i nära proportion till metallinnehållet i vattnet, förutsatt att pH och övriga vattenkemiska betingelser är någorlunda konstanta (jfr tabell 2). Vattenmossans metallinnehåll kommer därigenom att kunna ge vissa upplysningar om vilken belastning av metallföroreningar som förekommer i tid och rum (se även "Statistiska aspekter"). Beroende på syftet och ambitionsnivån med undersökningen kan man få fram information om förekomst och spridning av en lång rad grundämnen.

Metaller i vattenmossa ingår som en parameter i Naturvårdsverkets *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet – Sjöar och vattendrag* (16). För arsenik, kadmium, kobolt, krom, koppar, kvicksilver, nickel och zink går det att göra en "översättning" av den uppmätta metallhalten i mossa till rådande miljötillstånd. Däremot kan halten inte klassificeras med avseende på "avvikelse från jämförvärde" (bakgrundshalten för metallen i fråga), eftersom ingen sådan klassindelning gjorts för mossa. Det finns dock jämförvärden avseende metaller i vattenmossa redovisade i aktuella dokument (15, 16). För att kunna använda och ha nytta av dessa värden (och egenhändigt uppmätta bakgrundsvärden) kan man tänka sig att använda samma klassindelning som för närvarande gäller för vatten (16) eftersom metallhalter i vatten och mossa ofta är väl korrelerade sinsemellan. Det är samtidigt viktigt att observera att undersökningstypen för metallanalys i vattenmossa baseras på treårsmedelvärden. Bedömningsgrunder för metaller är inte effektrelaterade, utan snarare beskrivande och tänkta att ge en grov men enhetlig indelning av (miljö-)tillstånd och föroreningsnivå i förhållande till bakgrundshalten.

Statistiska aspekter

Såväl syftet med undersökningen som undersökningsområdets (recipientens) utbredning är styrande för hur provtagningen bör läggas upp. Inledningsvis är syftet ofta att kartlägga utbredning av och källor till föroreningar, samt att fastställa områdets bakgrundshalter av metaller. Antalet provpunkter beror ytterst på undersökningsområdets storlek och komplexitet och kan variera från mellan en och tre upp till 10-tals punkter. En undersökning som utförs vid rätt tidpunkt (se "Frekvens/tidpunkt") kan ge en god bild av situationen vad avser såväl föroreningar som bakgrundshalter.

Provtagningen måste standardiseras för att man skall kunna uppnå önskvärd reproducerbarhet och jämförbarhet. Målsättningen är att minimera alla källor till variation. För att minska variationen och öka upplösningsförmågan i tiden bör man varje gång undersökningen utförs insamla prover inom en så koncentrerad tidsperiod som möjligt. Toppskotten är särskilt väl lämpade, eftersom de, som nämnts, representerar årets tillväxt och är lätta att identifiera.

Lokala bestånd av vattenmossa är ofta alltför sporadiskt förekommande för att medge utsättning på alla eller ens ett flertal av de tilltänkta lokalerna. För att garantera full geografisk täckning torde den säkraste metoden vara "transplantation", alltså att mossa från en ren moderlokal sätts ut antingen som "toppskott" i burkar (burkmetoden, se "Observations-/provtagningsmetodik") eller som hela mossplantor i knippor eller fastsittande på stenar. Vid analys av lokalt växande mossa påverkas den statistiska spridningen även av eventuella skillnader i växtlokalens beskaffenhet.

Vid konstant exponering för metaller i vattnet ökar metallhalten i mossans toppskott successivt under de första 2-3 veckorna och närmar sig snart en mätnadsnivå, som synbarligen står i jämvikt med omgivningshalten. Om metallhalterna i vattnet minskar kan en utsöndring av metaller ske, vilket sänker halterna till en ny jämviktsnivå i mossan. Vilken den nya jämviktsnivån blir beror dels på metallkoncentrationen i vattnet, dels på tidigare belastning (6, 8, 10, 25). Omväxlande perioder med nettoupptag och nettoutsöndring medför att halten i mossan varierar en hel del under olika delar av året beroende på hur långa episoderna är, hur stora utsläppen är och hur mycket vattnet som passerar under en viss tid (vattenföringen). För att kunna ge en mer representativ bild av föroreningsläget under året måste man alltså dokumentera årstidsvariationerna genom upprepad provtagning under olika årstider och olika hydrologiska förhållanden.

Vid utformningen av ett långsiktigt program bör man använda en flexibel strategi med stegvis utvärdering och möjligheter att vid behov revidera programmet. Små säsongsvariationer skapar givetvis goda möjligheter att med måttlig arbetsinsats belägga långtidstrender. Ett sätt att minska variationerna är att förlänga exponeringstiden vid utsättning från gemensamt modermaterial (se nedan). Lokalt växande mossa erbjuder liknande fördelar genom att den exponeras kontinuerligt för föroreningarna. Årstidsvariationerna minskar också i de fall då mätningar utförs i sjöar eller i deras utlopp.

Om det inte med rimliga arbetsinsatser går att beskriva långtidstrender bör man överväga att antingen byta metod eller att revidera målsättningen i denna del av programmet. I vissa fall kan frekvent vattenprovtagning och analys av metaller i vatten ge mer information om föroreningsbelastningen genom att data också kan användas för att upprätta massbalanser och beräkna transporterade mängder av metaller. Mossans informationsvärde skulle dock öka väsentligt om den i större utsträckning skulle kunna utnyttjas för mätning av biologiskt tillgängliga metaller.

Plats-/stationsval

För att öka jämförbarheten är det viktigt att med viss omsorg välja provpunktens läge. Provpunkten får t.ex. inte vara utsatt för temporär uttorkning eller ligga alltför nära en punktföroreningskälla. För att åstadkomma detta kan det vara lämpligt att ta proverna från ungefär samma djup och på ungefär samma avstånd i förhållande till stranden (17). Detta gäller i varje fall om förhållandena i övrigt är konstanta, vilket ofta kan garanteras vid utsättning av mossa i sjöar eller i vattendrag med konstant bredd och strömhastighet. Detta går förstås inte att göra vid samtidig undersökning av större sammanhängande vattenområden, där förhållandena kan variera mycket när man rör sig från höglänta källområdena till låglänta mynningsområden.

Mätprogram

Variabler

Nedan anges exempel på standardmetoder för provberedning av mossprover och bestämning av ett antal metaller med atomabsorptionsspektrometri (AAS) eller ICP-masspektrometri (ICP-MS). För bestämning av kvicksilver används vanligen AAS eller atomfluorescens (AFS) med kallförångning av kvicksilver genom reduktion med tennklorid eller natriumborhydrid i den sura lösningen man får efter uppslutning av mossprovet med salpetersyra.

Här redovisas bara ett urval av ”traditionella” element som studerats mest i relation till vattenmossa. Detta ger förstås ingen heltäckande bild av dagens behov och analysmöjligheter. Det skulle vara motiverat att här även inrymma metaller som antimon, guld, platina, palladium, silver, tenn, vismut och wolfram, vilka sprids på lokal och regional nivå från motorfordon, avfallsförbränning, fossileldade kraftverk och smältverk (20, 21). De flesta av dessa metaller kan också analyseras med ICP-MS eller annan metodik. Det finns egentligen ingen direkt invändning mot att, vid behov, analysera ”nya” metaller i vattenmossa, även om tolkningen av dessa resultat till viss del begränsas av den brist på erfarenheter som kvarstår till dess systematiska undersökningar har kunnat genomföras.

Det finns för närvarande ingen standardmetod för uppslutning av vattenmossa. ITM anser dock att man på mycket goda grunder som metod kan föreslå uppslutning i koncentrerad salpetersyra (HNO_3) i slutna system vid övertryck i mikrovågsugn. Här hänvisas till två metoder som använts på landmossor respektive vattenmossor och som i allt väsentligt är identiska (se fotnoten till tabellen). Eftersom de procedurer för provtagning av mossa som finns beskrivna i litteraturen är ofullständiga och dåligt uppdaterade, är det svårt att ange någon heltäckande referens på detta område. Bifogade referenser bör därför läsas med viss försiktighet och med dessa förbehåll i minnet (t.ex. 8, 14, 17).

Även om syftet här är att försöka ge ett helhetsperspektiv på vattenmossan kvarstår fortfarande många obesvarade frågor.

Tabell 1. Översiktstabell för variabler och tidsperioder m.m.

Område	Företeelse	Determinand (Mätvariabel)	Metodmoment	Enhet / klassade värden	Pri- oritet	Frekvens och tid- punkter	Referens till provtag- nings- eller observa- tionsmetodik	Referens till analysmetod	
Lokal	<i>Fontinalis antipyretica</i> (resp. <i>Fontinalis dalecarlia</i>) (samt vilken del av mossan som analyserats)	Provtagnings- djup			1	Årligen, kvartals- vis eller oftare, beroende på ända- mål			
		Avstånd till botten			1				
		Avstånd till strand		m	2				
		Årsskottens längd <i>alt.</i> hela skottens längd		m	1				
		Påväxt (alt. Påväxt av alger)		<i>Tills vidare fria termer</i>	2				
		As-halt Cd-halt Co-halt Cr-halt Cu-halt Fe-halt Mn-halt Ni-halt Pb-halt Zn-halt	Frystorkning. Uppslutning i HNO ₃ . Atom- absorptions- spektrometri <i>eller</i> Induktiv kopplad plas- ma, masspek- trometri	mg/kg, Torr- substans	1		(5, 6), nu i något modifierat skick	(2) GFAAS- analyser. (3,4) ICP- MS-analyser. (5,8) Uppslutning ¹⁾	
		Hg-halt	Atomabsorp- tionsspektro- metri <i>eller</i> Atomfluore- scens	mg/kg, Torr- substans					
		Vatten		Ca-halt Mg-halt (<i>Hårdhet i vatten</i>)			mg/l mg/l	1	
As-halt Cd-halt Co-halt Cr-halt Cu-halt Fe-halt Mn-halt Ni-halt Pb-halt Zn-halt	(se ovan)					2			
Ptot-halt				mg/l					
PH						1			
Turbiditet				FNU		1			1
Färgtal				mg Pt/l		1			
DOC-halt				mg/l		1			
Temperatur				Cel(°C)		1			

Område	Företeelse	Determinand (Mätvariabel)	Metodmoment	Enhet / klassade värden	Prioritet	Frekvens och tidpunkter	Referens till provtagnings- eller observationsmetodik	Referens till analysmetod
	Botten-substrat Oorganiskt material Organiskt material (För ev. finare indelning, se exempelvis Lokalbeskrivningen) Metallutfällningar Järnoxider (ockra) Manganoxider (svarta)	Förekomst			1			
	Vattendrag	Vattenföring		m ³ /s (l/s)	1			
		Vattenföring (klassindelad)		Mycket låg, Låg, Måttlig, Hög, Mycket hög				

¹⁾ 0,5 g torrt prov / 8 ml HNO₃ i PTFE-bomb 6-8 tim. vid 200 °C 0,1 g torrt prov / 2,5 ml HNO₃ i PTFE-bomb 12 tim vid 170 °C

Frekvens och tidpunkter

En lämplig tidpunkt för engångsprovtagning är augusti–september, då mossans toppskott är väl utvecklade och många föroreningskällor, t ex industrier är i gång och motorfordons- trafikerna har ökat. Genomslaget av föroreningarna i recipienten är ofta störst under perioder med låg vattenföring och hög vattentemperatur; förhållanden som ofta råder i slutet av sommaren. Perioder med hög grundvattennivå och/eller hög avrinning lämpar sig bäst för provtagning då syftet är att belysa diffusa utsläpp. Det går dock inte att utan kännedom om årstidsvariationerna precisera vad som är lämplig provtagningsfrekvens (se "Statistiska aspekter"). Under stabila förhållanden i rinnande vatten, liksom i sjöar med långsam vattenomsättning, kan provtagningen glesas ut, i vissa fall ända ner till en gång per år om ambitionsnivån för undersökningen i övrigt tillåter detta. Att ha väl fungerande rutiner för provhantering och analys är givetvis A och O.

Observations-/provtagningsmetodik

Undersökningsmetoden kan tillämpas i två olika varianter, som båda bygger på analys av mossans "toppskott". Den ena, som vi kan kalla "burkmetoden", innebär att man tar mossa från en gemensam moderlokal, lägger mossan i nätförsedda burkar och sätter ut dem på avsedd lokal, där mossan exponeras för föroreningar under viss tid. Den andra metoden bygger på provtagning på plats i lokala bestånd av mossa.

Burkmetoden

Moment 1:

För att genomföra insamling av "toppskott" måste man först söka reda på en lämplig moderlokal, som är "ren" (med metallhalter motsvarande bakgrunds nivåer) och där det finns mossa av tillräcklig mängd för att möjliggöra upprepade provtagningar. Uttag av "toppskott" kan göras på land med hjälp av sax och pincett. Skotten kan antingen klippas ner direkt i provburkarna eller samlas upp i en större vattenfylld (syradiskad) plastburk för att därefter fördelas på enskilda provburkar. Det behövs, grovt angivet, 1 gram färskmossa per burk. Burkarna stängs med lock före transport till utsättningsplatsen. Denna transport bör ske samma dag och i ett sval utrymme.

Moment 2:

Vid utsättning av mossprovet tar man av locket på burken och ersätter det med ett nylonnät, som kläms fast över burkens öppning med hjälp av ett urklipp/utskuret likadant lock, där bara en halv centimeter av lockets ytterkant lämnats kvar. För infästning används två nylonlinor (2–3 decimeter) som fixeras mellan burkkanten och plastringen och låses med hjälp av stoppknutar. Vid måttliga vattendjup kan man använda en tegelsten med korslagt snöre som förankring. Detta är en bra och diskret metod att undgå allmänhetens nyfikenhet och därmed öka möjligheten att återfå burken med dess innehåll. Man lägger stenen på lagom djup (0,5–1 meter), helst på hård botten, och gör en noggrann anteckning om läget. I djupare vattendrag kan man använda en sträckt lina mellan botten och land (buske, träd) för att fästa burken, halvvägs mellan ytan och botten. Utsättning i sjöar kan göras på öppet vatten från en boj (på 0,5–1 meters djup) eller i sjöns utlopp, vilket säkerställer god vattenomsättning (jfr 9). I samband med utsättning och upptagning av mossa tar man vattenprover och noterar vattentemperatur och hydrologiska förhållanden. Vattenprover tar man enklast genom att doppa provflaskorna med öppningen uppåt och flasköppningen motströms.

Moment 3:

Efter avslutad exponering, i normalfallet 2–3 veckor, tar man upp burken och tvättar mossan ren från främmande material. Därefter avlägsnar man nätet och tillsluter burken med dess ordinarie lock. Mossprovet förvaras nedkyllt och fryses inom 12 timmar i väntan på analys

Modifikation:

Om man har ont om tid kan det ibland vara praktiskt att frakta hela stenar med påsittande mossa från moderlokalen till utsättningsplatsen och där sätta ut stenarna i ursprungligt skick. Det innebär att man (på plats eller i närbeläget laboratorium) skjuter upp utplockningen av "toppskott" tills exponeringen är avslutad.

Observera att transplantering av mossa ej får ske från kräftpestsmittad till osmittad lokal!

Lokala bestånd

Provtagning av mossa i lokala bestånd sker i huvudsak på samma sätt som enligt moment 1, ovan.

Utrustningslista

Basutrustning

- Karta och utrustning för positionsbestämning (ej obligatorisk)
- Anteckningsbok/fältprotokoll, blyertspenna, märklappar och vattenfast märkpenna
- Termometer
- Sax av rostfritt stål eller hårdmetall (Wolframkarbid alternativt titan- och aluminiumkarbid) de senare om man vill garantera mot kontaminering av legeringsmetaller som ingår i stål (tex Ni, Cr, Mo, Co, V).
- Vattenprovtagare av plast (vid behov).
- Provflaskor för allmän vattenkemi (t.ex. polyeten).
- Provflaskor för närsalter och metaller (vid behov).
- Svavelsyra (H₂SO₄) för konservering av närsalter och salpetersyra (HNO₃) för konservering av metaller (vid behov).
- Kylväska med frysklappar.
- Möjlighet till frysförvaring av proverna, alternativt frystermos med kolsyreis.

Övrig utrustning

Burkmetoden

(Toppskott från moderlokal överförs direkt i plastburkar för transport och utsättning på respektive lokal).

- Ren moderlokal med rik tillgång på mossa, helst *Fontinalis antipyretica*.
- Syradiskade plastburkar (60–100 ml) av polypropen. En och samma burk används för utsättning och efterföljande provförvaring (då nätet ersätts med ett heltäckande lock).
- 100 cm² nylonnät (1–2 mm maskstorlek) används för att täcka burkens öppning under utsättningen. Nätet lakas i 0,01 M HCl över natten.
- Kanten på locket (5 mm) används för att klämma fast nylonnätet under exponering.
- Spunnen nylonlina (1 mm) med stoppknutar i änden används för att fixera burken under exponering.
- Tegelsten eller natursten, som kan användas för att i rinnande vatten förankra burken..

Modifierad version med mossa på sten

- Ren moderlokal med rik tillgång på mossa, helst *Fontinalis antipyretica*
- Syradiskade burkar (60–100 ml) av polypropen med tillhörande lock.
- Ren plastback eller plastlåda för förvaring av stenar med mossa

Lokala bestånd

- Lokalt växande mossa, helst *Fontinalis antipyretica*
- Plastburkar (60–100 ml) av polypropen för förvaring och lagring av prover

Tillvaratagande av prov, analysmetodik

Analyserna bör göras på torkade prover. Dels är sådana prover lättare att förvara, dels blir syran som används vid uppslutningen (koncentrerad HNO₃ i slutna system vid övertryck i mikrovågsugn) effektivare, eftersom den inte späds ut. Mossproverna torkas lämpligen genom

frystorkning. Torkning i värmeskåp är ett alternativ men då finns risk för förluster av kvicksilver genom förångning. Eftersom frystorkad mossa innehåller någon procent vatten bör man göra bestämning av vattenhalt i några prover för eventuell efterkorrigering av analyserade värden. Som extra kontroll bör jämförbarheten mellan olika lokaler kontrolleras genom direkt observation (okulärbesiktning) respektive analys av förekomst av utfällda järn- och manganoxider i mossan.

Vid uppslutning tillsätts ca. 0,1 mg "torrt" mossprov per 2 ml koncentrerad HNO₃ i teflonrör i slutet "bomb", som upphettas i mikrovågsugn under 10 timmar vid 170–200 °C.

Metoderna för att bestämma metaller i salpetersyrafraktionen är oftast någon variant av olika spektrokemiska metoder. Tidigare dominerade atomabsorptionspektrometri (AAS) med flamma eller grafitugn, men på senare år har optisk ICP (ICP-OES) och ICP-masspektrometri (ICP-MS) blivit allt vanligare. De båda senare metoderna har också fördelen av att ha multielementkapacitet, d.v.s. att de gör det möjligt att bestämma flera metaller samtidigt. ICP-MS är generellt en känsligare metod än ICP-OES. (ICP står för Inductively Coupled Plasma och OES för Optical Emission Spectroscopy.)

Fältprotokoll

Fältprotokollet (bilaga 1) bör innehålla uppgifter om provtagningstidpunkt, provtagningslokalens position och en beskrivning av lokala förhållanden:

- avstånd från stranden,
- belägenhet i djupled (botten alt. avstånd till botten och vattenytan),
- bottensubstrat,
- vattentemperatur,
- nederbörd före och under utsättning (ingen alt. hög el. mkt hög).
- uppmätt eller skattad vattenföring på platsen.

Bakgrundsinformation

Viktiga stödvariabler i omgivande vatten för att optimalt kunna utnyttja och tolka uppmätta metallhalter i mossa är:

- metallhalt (om den blivit uppmätt),
- pH-värde,
- mängd löst organiskt material (DOC), vattenfärg eller liknande,
- vattnets hårdhet (mg CaCO₃/l)
- förekomst av suspenderat material, grad av vattengrumlighet (turbiditet).

pH-värdets betydelse för metallupptaget i mossa visas av nedanstående sammanställning (tabell 2) av biokoncentrationsfaktorer (BCF), som uppmätts i sjöar och vattendrag i Rönnskärsområdet, med varierande pH och metallhalter.

Tabell 2. Biokonzentrationsfaktorer ($\times 10^3$) i toppskott i Fontinalis, efter 3 veckors exponering enligt "burkmetoden" (A), och i lokala bestånd (B). Undersökningar utförda i Rönnskärsområdet: 1987 enligt Burkmetoden (12) och 1981 på lokala bestånd. BCF= halt i mossa/halt i vatten ($\mu\text{g/g TS}$)/($\mu\text{g/ml}$). A1≠A2: * $p < 0,05$ *(*) $p = \text{ca. } 0,01$ *** $p < 0,001$

	FNU		mekv/l	CaCO ₃ mg/l	mg Pt/l	BCF x 10 ³										
	N	PH	Turbiditet	Alkalinitet	Hårdhet	TOC	Färg	Fe	Al	As	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
A1	9	6,3 (6,0-7,2)	1,25	0,11	17	6,7	117	-	7,2	10,2	35***	60*	6,7	7,9*(*)	18,6	22*(*)
A2	7	5,3 (4,1-5,9)	1,19	0,02	17	7,2	195	-	2,9	10,1	16	22	4,6	3,1	6,8	5
B	8	6-6,6			19		84	10	8	-	35	-	6	-	14	16

A. *F. antipyretica*. Exponering under 3 veckor i sjöar och vattendrag

B. *F. antipyretica* eller *F. dalecarlica*. Lokala bestånd.

Genom att jämföra BCF i de två översta raderna (A1, A2) kan man se att nettoupptaget av kadmium, kobolt, nickel, och zink i medeltal var 2-4 gånger lägre vid pH 5,3 jämfört med pH 6,3 på grund av ökad konkurrens från vätejoner i den surare miljön. Man måste därför ge noga akt på att pH-värdet inte skiljer sig alltför mycket mellan de lokaler som man vill jämföra. Om stora skillnader finns kan det vara nödvändigt att införa någon form av korrektionsfaktor, som dock helst bör härledas ur digram som visar sambandet mellan BCF och pH (5, 12). Observera dock att dessa samband, liksom BCF i tabellen, baseras på mätningar som utförts i mjuka vatten med hög humushalt. Extrapoleringar till andra typer av vatten kan därför i vissa fall bli missvisande, varför metoden bör tillämpas med försiktighet. Detta gäller särskilt i hårdare vatten (50-300 mg CaCO₃/l) och pH-intervallet 7-8,5 där kalibreringar av mossans metallhalt mot vattnets metallhalt återstår att göra *in situ*.

Intressanta stödvariabler vid tolkning av metallhalter i mossa är:

- metallhalt i vattnet,
- förekomst av utfälda järn- och manganoxider,
- mossans färg,
- förekomst av påväxtorganismer (vid eventuell mikroskopering).

Restvattenhalten (efter frystorkning) gör att metallhalterna i mossa i verkligheten ligger någon procent högre än de uppmätta, vilket dock inte nämnvärt påverkar tolkningen av enskilda undersökningar.

Lokalt förhöjda halter av järn och mangan indikerar utfällning av svårslösliga järnhydroxider (FeO(OH) och Fe(OH)₃) och mangandioxid (MnO₂). Detta drar i sin tur med sig andra metaller genom medfällning (t.ex. bly, arsenik, krom och kobolt). Det kan felaktigt tolkas som en föroreningseffekt, men är alltså en skenbar sådan effekt (kan kontrolleras medelst plottning och/eller linjär regression). Problemet med medfällning är i inte så stort i årsskott som i äldre växtdelar, där det inte sällan leder till ett skenbart positivt åldersberoende (mossan verkar ha lagrat in metaller i högre grad än vad som är fallet). Som nämnts har årsskotten i allmänhet frisk grön färg, men kan vid metallexponering bli bruna om förhållandena är ogynnsamma, vilket bör noteras. Toppskotten borde eventuellt som standard undersökas i mikroskop för att det i efterhand skall kunna avgöras i vilken grad upptaget av metaller i mossan kan anses vara stort av mikroskopisk påväxt.

Kvalitetssäkring

Provtagningen bör utföras av utbildad personal med dokumenterad erfarenhet av mossprovtagningar. Metallanalyserna skall utföras på laboratorium som är ackrediterat för denna typ av prover och analyser. Alla analyser skall följa de rutiner för kvalitetskontroll som minst uppfyller kraven i ackreditering av vattenlaboratorier. Resultaten skall lagras i databaser med betryggande system för säkerhetskopiering och arkiveringsrutiner. Det är önskvärt att lagrade data åtföljs av uppgifter om använda metoder och eventuella modifieringar av dessa metoder.

Databehandling, datavärd

Data bör rapporteras som halt eller koncentration per torrsubstans (mg/kg TS) efter korrigerande för restvattenhalt (Se under Tillvaratagande av prov/Analysmetodik).
Ovannämnda styrvariabler i vatten (pH, metaller i vatten m fl) och i mossa (metallhalt i vattnet, samt förekomst av järn och mangan) skall finnas med i filerna för att eventuella beräkningar och normeringar skall kunna göras av lagrade data.

Det finns för närvarande ingen nationell datavärd för uppgifter om metaller i vattenmossa, varför det inte heller går att hänvisa till en specifik databas. Lämpliga datavärddar skulle kunna vara antingen IVL Svenska Miljöinstitutet och dess miljögiftsdatabas, eller Institutionen för miljöanalys vid Sveriges lantbruksuniversitet och dess vattenkemidatabas.

Rapportering, utvärdering

Resultat från mossundersökningar som ingår i något miljöövervakningsprogram kan lämpligen presenteras i de årsrapporter som publiceras av de olika programmen. Dessutom kan presentationer göras i vetenskapliga tidskrifter och vid konferenser.

Som nämnts berör förekomsten av metaller i vattenmossa framför allt miljömålet *Giftfri miljö*. Uppgifter om jämförvärden, d.v.s. bakgrundshalter för metaller, finns i bl.a. i *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet – Sjöar och vattendrag* och i *Bakgrundrapport nr 1* till denna (15, 16).

Kostnadsuppskattning

Fasta kostnader

- Burkar, nylonnät, snören, tegelstenar: 20 kronor per lokal
- Termometer: 100 kronor
- Plastpincetter: 25 kronor /styck
- Sax av rostfritt stål: 200 kronor
- Sax av hårdmetall (WC alt. Ti/Al-C): cirka 2000 kronor.

Analyskostnader

Analyskostnaderna beror på vilken ambitionsnivå man har, hur många prover som skall analyseras, hur många metaller som skall bestämmas i proverna och på vilken analysmetod

man använder. Utan en specificering av dessa önskemål är det därför inte meningsfullt att ange några kostnadsnivåer.

Tidsåtgång

Även den arbetstid som krävs för provtagning och analys är i hög grad avhängig av ambitionsnivån. Generellt kan sägas att vattenprovtagning och utsättning och upptagning av vattenmossa på 10–15 lokaler tar ungefär en arbetsvecka för två personer.

Övrigt

Som tidigare nämnts finns det, delvis beroende på relativt låg forskningsintensitet, stora luckor i kunskapen om vattenmossa som miljöindikator. Tills man med målinriktade undersökningar har angripit vissa grundläggande frågeställningar är det därför också svårt att uttala sig om metodens utvecklingspotential inom miljöövervakning och ekotoxikologi. En viktig fråga kan vara att försöka utnyttja vattenmossan som ett led i att belysa hur metaller tas upp av växter och djur (metallers biotillgänglighet).

När det gäller djur kan man inte så sällan och med visst fog koppla variationer i biokoncentrationsfaktorer (BCF) till skillnader i biologisk tillgänglighet och variationer i inneboende toxicitet. Man förutsätter då att uppmätta halter av metaller, som är resultat av djurens metallupptag via vatten, föda och/eller sediment, till största delen återfinns i biologiska vävnader, och därför i strikt mening också påvisar biologisk tillgänglighet. Vid analys av vattenmossa, som saknar rötter och tar upp metaller enbart via vattnet, måste man utgå från att metallerna till ganska stor del sitter bundna på ytan av växten (t.ex. karboxylgrupper och Fe/Mn-oxider). Att det förekommer betydande ytanrikning indikeras av att zink, kadmium, nickel och kobolt i betydande grad är utbytbara mot vätejoner vid måttlig pH-sänkning. Att bly inte byts ut kan möjligen bero på att denna metall bildar starka associationer med järnoxider på mossans yta.

Ett sätt att mäta biologiskt tillgänglig metallfraktion i mossan vore att först tvätta bort metaller från ytan och sedan mäta resthalten, vilken är lika med intracellulär (=biotillgänglig) halt. I själva verket används denna metod seriöst i flera olika sammanhang för att studera upptag av metaller hos växter. Metoden har således med framgång tillämpats på planktonalger och cyanobakterier för att etablera samband mellan dos och effekt. Den har även i utsträckning tillämpats på makroalger. Man har också gjort vissa försök att separera intra- och extracellulära metaller hos vattenmossa med hjälp av EDTA och NiCl₂ (19, 22). Resultaten från dessa försök ger viss inblick i problematiken men har, såvitt känt, bara genomförts vid orealistiskt hög exponering (1–200 mg/l).

Det finns därför behov av liknande undersökningar *in situ* i "normalt" förorenade områden (där man kanske också testat andra tvättmetoder). För att optimera utfallet av fältundersökningar (enligt burkmetoden) borde man jämföra mossor med de relevanta djurarter som tidigare framgångsrikt har använts för att belysa biotillgänglighet i den aktuella recipienten. Ett annat sätt att belysa biotillgänglighet är att mäta förekomst av stressmetaboliter (t.ex. glutation och phytochelatiner) och då använda sig av de erfarenheter som gjorts vid försök i bl.a. Tyskland (23, 24). Andra tänkbara effektparametrar är tillväxt hos mossor under utsättningsförsök, primärproduktion hos mossor (och eventuell separat algpåväxt) mätt med ¹⁴C och i extrema fall brunfärgning av mossan. Undersökningar av metaller i mossor kan, som

tidigare nämnts, med fördel kombineras med andra biologiska undersökningar i fält där mossan utgör hemvist för många djur.

Även vissa grundläggande frågor återstår att besvara, t.ex. att fastställa dos-respons samband mellan metaller i mossa och metaller i hårda och alkaliska vatten. Vattenmossan har också andra användningsområden. I Norge har man framgångsrikt använt vattenmossa för att kartlägga vattenburen förorening av radioaktivt cesium (^{137}Cs). Man fann därvid hög anrikning av ^{137}Cs ($\text{BCF}=10^4\text{-}10^5$) och snabb jämviktsinställning hos mossan. Som övervakningsmedium ansågs mossan senare vara bättre än vatten. Vattenmossa har också med viss framgång använts för att dokumentera förorening av vattenmiljön med organiska ämnen, t.ex. pentaklorfenol, lindan, dibenzo-p-doxin, dibenzofuran, difenyleter och oxolinsyra (som används som antibiotika i vissa fiskodlingar) (25, 26, 27). För att kunna uttala sig närmare om mossans tolkbarhet i dessa sammanhang återstår dock att klarlägga upptagningsmekanismerna och relationen mellan mossans halt och omgivningshalten.

Kontaktpersoner

Programansvarig, Naturvårdsverket:

Tove Lundeberg

Enheten för farliga ämnen och avfall

Naturvårdsverket

106 48 Stockholm

Tfn: 010- 698 16 11

E-post: tove.lundeberg@naturvardsverket.se

Expert, ITM:

Marcus Sundbom har ersatt Göran Lithner

Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM)

Stockholms universitet

106 91 Stockholm

Tfn: 08-674 72 42

E-post: marcus.sundbom@itm.su.se

Referenser

Metodreferenslista

1. ISO 7027:1999. Water quality _ Determination of turbidity. ISO
2. ISO 15586:2003. Water quality – Determination of trace elements by atomic absorption spectrometry with graphite furnace. ISO, In press
3. ISO/DIS 17294-1:2003. Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of elements – Part 1: general guidelines and basic principles. ISO TC147/SC 2, draft international standard
4. ISO 17294-2:2003. Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements. ISO

5. Berg, T. & E. Steinnes. 1997. Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey. *Sci. Tot. Environ.* 208, 197-206.
6. Bengtsson, Å. & G. Lithner. 1981. Vattenmossa (*Fontinalis*) som mätare på metallförorening. Statens naturvårdsverk, SNV PM 1391.
7. BIN V R21, 1986. Undersökning av metallinnehåll i vattenmossa. *i*: Recipientkontroll vatten : metodbeskrivningar. Del 1. Undersökningsmetoder för basprogram. Naturvårdsverket. Rapport / Naturvårdsverket 3108.
8. Cenci, R. M. 2001. The use of aquatic moss (*Fontinalis antipyretica*) as a monitor of contamination in standing and running waters: limits and advantages. In: O. Ravera (Ed.) Scientific and legal aspects of biological monitoring in freshwater. *J. Limnol.* 60 (suppl. 1), 53-61.

Rekommenderad litteratur

9. Croisetière, L., Hare, L. & A. Téssier. 2001. Influence of current velocity on cadmium accumulation by an aquatic moss and the consequences for its use as a biomonitor. *Environ. Sci. Technol.* 35, 923-927.
10. Goncalves, E. P. & R. A. R. Boaventura. 1998. Uptake and release kinetics of copper by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*. *Wat. Res.* 32:4, 1305-1313.
11. Lithner m fl 1994. Metallförorening och återhämtning i Emåns nedre lopp 1971-1993. ITM rapport 27. Stockholms Universitet.
12. Lithner, G., Holm, K. & H. Borg. 1995. Bioconcentration factors for metals in humic waters at different pH in the Rönnskär area (N. Sweden). *Wat., Air & Soil Pollut.* 85, 785-790.
13. Mersch, J. 1991. Etude de la contamination de la Meurthe et de la plaine par les métaux lourds. Laboratoire d'écologie, université de Metz.
14. Mouvet, C. 1986. Métaux lourds et mousses aquatiques: synthèse méthodologique. Laboratoire d'écologie, Université de Metz, 110 p.
15. Naturvårdsverket, 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag : bakgrundsrapport 1 : kemiska och fysikaliska parametrar. Naturvårdsverket. Rapport / Naturvårdsverket 4920.
16. Naturvårdsverket, 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag. Naturvårdsverket. Rapport / Naturvårdsverket 4913.
17. Nimis, P. L., Fumagalli, F., Bizzotto, A., Codogno, M. & N. Skert. 2002. Bryophytes as indicators of trace metals pollution in the river Brenta (NE Italy). *Sci. Tot. Environ.* 286, 233-242.
18. Pickering, D. C. & I. L. Puia. 1969. Mechanisms for the uptake of zinc by *Fontinalis antipyretica*. *Physiologia Plantarum.* 22, 653-661.
19. Vázquez, M. D., López, J. & A. Carballera. 1999. Uptake of metals to the extracellular and intracellular compartments in three species of aquatic bryophyte. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 44, 12-24.
20. Sternbeck, J. & P. Östlund, 1999. Nya metaller och metalloider I samhället. IVL-rapport. B 1332.

21. Lithner, G., Holm, K. & C. Ekström, 2003. Metaller och organiska miljögifter i vattenlevande organismer och deras miljö i Stockholm 2001. ITM, Stockholms universitet. ITM-rapport 108.
22. Vázquez, M.D., López, J. & A. Carballeira. 1999. Modification of the sequential elution technique for the extraction of heavy metals from bryophytes. *Sci. Tot. Environ.* 241, 53-62.
23. Bruns, I., Friese, K., Markert, B. & G-J. Krauss. 1997. The use of *Fontinalis antipyretica* as a bioindicator of heavy metals. 2. Heavy metal accumulation and physiological reaction of *Foninalis antipyretica* in active biomonitoring in the River Elbe. *Sci. Tot. Environ.* 204, 161-176.
24. Bruns, I, Sutter, K., Menges, S, Neumann, D & GJ Karuss. 2001. Cadmium lets increase the glutathione pool in bryophytes. *J. Plant Physiol.* 158(1), 78-89.p
25. Mouvet, C., Morhaine, E., Sutter, C & N. Couturieux. 1993. Aquatic mosses for the detection follow-up of accidental discharges in surface waters. *Wat. Air & Soil. Pollut.* 66 (3-4), 333-348.
26. Vuori, K. M. & J. V. K. Kukkonen. 2002. Hydropsychid gill abnormalities as morphological biomarkers of stream pollution. *Freshw. Bioll.* 47 (7), 1297-1306.
27. Delepee, R., Gaillard, S., Pouliquen, H. & H. Le Bris. 2002. The freshwater moss *Fontinalis antipyretica* bioaccumulates oxolinic acid. *Revue de Medicine veterinaire* 153 (10), 679-680.

Uppdateringar, versionshantering

Version 1:0. Ny undersökningstyp, 2004-01-20

Namn på kontaktpersoner har uppdaterats 2012-01-26.

Bilaga 1. Fältprotokoll

Tid: _____ Projekt: _____ Syfte: _____

Vattendrag/sjö: _____ Vattenområde: _____

Län/kommun: _____ Provtagare: _____

Vattenmossa, art: _____ Växtedel/längd: _____ Metod: _____

Kod	Station	X-koord	Y-koord	Djup/Avst	Utsatt	Intag	Vatt-temp	Flasknummer			Vatten-Föring ¹	Lokalbeskrivning**	Övr. kommentarer*
								Allm. kemi	P	Metaller			

¹⁾ uppmätt alternativt mycket låg, låg, måttlig, hög, mycket hög

²⁾ Här kan exempelvis anges: (1) ev. färgförändr. hos mossan under utsättning. (2) Nederbördsförhållanden/snösmältning före och under exponering (t ex ingen, hög, mycket hög) (3) Lokala bestånd av mossa (4) synbar grumlighet

^{**)} Kan innehålla (1) Beskrivning av lokalen (t ex riktpunkter) och fästordningar (t ex på tegelsten) (2) Beskrivning av bottensubstrat (t ex sten, grus i bakvatten med inslag av grovdeptritus).