

Programområde:

**Luft**  
**Skog**

Undersökningstyp:

**Nederbörds kemi,  
månadsmedelvärden**

### Mål och syfte med undersökningstypen

- Utgöra nödvändigt underlag till krondroppsmätningar
- Erhålla en bild av hur nederbördens koncentration och depositionen av i första hand svavel, kväve och baskatjoner varierar dels geografiskt, dels i tiden över undersökningsområdet.
- Ge underlag för validering av beräkningsmodeller

### Att tänka på

Mätningar av nederbördens sammansättning bör samordnas med krondroppsmätningar.

Beroende på det syfte som är uppsatt för att starta regionala mätningar, kan det vara motiverat att studera alternativa sätt att skaffa likvärdig information. Om den generella bakgrundsnivån i ett område är av intresse, kan i vissa fall data från det nationella delprogrammet vara tillräckligt.

Önskas en noggrannare kartläggning av ett område kan det vara nödvändigt att göra fler mätningar. För närvarande finns inte några modelleringsrutiner för nederbörd som är så bra att de kan ersätta mätningar. Utvecklingsarbete pågår för att ta fram beräkningsmodeller. Många gånger kan det vara fördelaktigt att kombinera mätningar och beräkningar.

Det rekommenderas att använda dubbla insamlare vid varje provtagningsplats.

### Strategi

Våtdepositionen är en del av totaldepositionen och den som dominerar över öppet fält. Prov insamlas kontinuerligt under en månad. Månadsprover ger tillräcklig information om halternas och depositionens variation under året och mellan olika år.

Det är lämpligt att samordna nederbörds mätningarna med månadsvisa krondroppsmätningar och mätningar av luftföroreningar för att få en uppfattning om den totala föroreningsituationen på platsen.

*Handbok för miljöövervakning  
Undersökningstyp*

Analys av metaller eller organiska miljögifter i nederbörden kan vara en utvidgning av mätprogrammet, men både metaller och organiska föreningar kräver speciella förfaranden vid provtagningen.

## Statistiska aspekter

En grundläggande faktor för att kunna uppfylla flera av ovanstående syften är att mätningarna bedrivs långsiktigt. Mellanårsvariationerna är naturligt stora och det krävs ett perspektiv på snarare tio år än några enstaka år för att kunna utläsa trender eller säkerställa bestående förändringar. Alla delar av provtagningen är väsentliga för jämförbarheten och kvaliteten varför det är viktigt att anvisningarna i provtagnings- och analysmetoden följs.

## Variabler

Variabler i den form de anges i miljöövervakningens referensregister:

*Nederbörds mängd (mm/månad)*

*Sulfatsvavelhalt, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde (mg/l)*

*Nitratkvävehalt, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde (mg/l)*

*Ammoniumkvävehalt, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde (mg/l)*

*Kloridhalt, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde, (mg/l)*

*Natriumhalt, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde, (mg/l)*

*Kaliumhalt, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde, (mg/l)*

*Kalciumhalt, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde, (mg/l)*

*Magnesiumhalt, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde, (mg/l)*

*pH, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde*

*Konduktivitet, ofiltrerat i nederbörd, månadsmedelvärde, (mS/m)*

Fosfat kan inte rekommenderas som variabel vid månadsvis nederbördsprovtagning med nuvarande metoder.

## Sammanställning av vad som skall mätas

Frekvens: 1 gång/månad      Företeelse: vatten

Determinand	Enhet	Prioritet vid mätning *)	Provtagn. metod	Referens provt.me tod	Referens Anal.metod
Nederbörds mängd	mm	1	Bilaga 1	1,2	3
Sulfatsvavelhalt	mg/l	1	Bilaga 1	1,2	4
Nitratkvävehalt	mg/l	1	Bilaga 1	1,2	4
Ammoniumhalt	mg/l	1	Bilaga 1	1,2	5
Kloridhalt	mg/l	1	Bilaga 1	1,2	4
Natriumhalt	mg/l	1	Bilaga 1	1,2	6
Kaliumhalt	mg/l	1	Bilaga 1	1,2	6
Kalciumhalt	mg/l	1	Bilaga 1	1,2	6
Magnesiumhalt	mg/l	1	Bilaga 1	1,2	6
pH i nederbörd	pH- enheter	1	Bilaga 1	1,2	7
Konduktivitet	mS/m	1	Bilaga 1	1,2	8

\*) Prioritet 1 mäts i första hand

### Bakgrundsinformation

\* Nederbörds mätningar. Utnyttja SMHI:s nederbördsstationer för beräkning av depositionen.

\* Beskrivning av mätplatsen.

### Utvärdering

En genomgång och validering av data ska göras före inrapportering av data till datavärden. Dessa rutiner bör innehålla möjlighet att upptäcka slumpvisa såväl som systematiska fel. Uppenbart eller med stor sannolikhet felaktiga värden ska strykas. Om inga felaktigheter kan konstateras vid kontroll av misstänkta värden, bör dessa stå kvar, eventuellt med en kommentar.

I databearbetningen bör det ingå enhetliga beräkningsrutiner för beräkning av viktade årsmedelhalter och deposition, med hänsyn tagen till eventuellt saknade värden. Generellt bör inte årsmedelvärden eller årsdeposition beräknas om resultat från mer än två månadsprover saknas. Om ett eller två resultat saknas kan halterna uppskattas genom att jämföra data med en eller flera stationer där mätdata varierar på ett likartat sätt.

### Kvalitetssäkring

För provtagningsdelen finns inga upparbetade rutiner när det gäller kvalitetssäkring och interkalibreringar. Enstaka interkalibreringar av nederbördsprovtagare är gjorda bl. a inom EMEP.

Analyserna ska göras vid ackrediterade laboratorier där normala, rutinmässiga kvalitetskontroll av analyser och analysdata ger god kvalitet på själva analysdata. Andra faktorer som inverkar på resultatet är vad som hänt under själva provtagningen och därefter vid hanteringen av provet.

Vid validering av data kan kontroll av t ex samvariation mellan olika stationer eller samvariation mellan olika parametrar användas för bedömningar.

Det finns behov av nationella interkalibrering av hela förfarandet, från provtagning till resultat. Dessa interkalibreringar skulle kunna omfatta såväl nationella som regionala och lokala mätningar.

## Rapportering, presentation

En årlig datasammanställning bör publiceras för att göra data tillgängliga för olika användare. En mer genomgripande utvärdering kan göras t ex vart tredje eller femte år.

Data från nederbörds mätningarna redovisas i form av årsvis, eventuellt säsongvis, viktad medelkoncentration och årlig respektive säsongvis deposition av olika parametrar. Se t.ex. Environment Data center (1993) för beräkning av viktad medelkoncentration

$$x_M = \frac{\sum c_i m_i}{\sum m_i}$$

där c = koncentrationen och m = nederbörds mängd

Beräkning och redovisning av icke-havssaltrelaterat nedfall av sulfat och baskatjoner skall ingå för varje station. (se bilaga 2 för beräkning av viktad medelkoncentration och för beräkning av havssaltkorrektion)

Den geografiska variationen av nedfallet redovisas lämpligen på kartor, eventuellt med inlagda isolinjer. Koncentrationens och depositionens variation med tiden, i form av månads- eller årsmedelvärden, kan presenteras i diagram.

## Datalagring, datavärd

De månadsvisa resultaten för listade variabler tillsammans med beskrivning av stationen samt information om vilka provtagnings- och analysmetoder som används skall årligen lämnas på överenskommet sätt till datavärden.

Datavärden ska lagra grunddata samt bearbetade data, för enkel distribution till användare. Kontroll av datamaterialets kvalitet ska vara gjord före leverans av data till aktuell datavärd, men en enklare kontroll bör göras hos datavärden genom jämförelse med andra data.

Nationell datavärd är IVL, Box 470 86, 402 58 Göteborg, tel. 031/48 21 80. Kontaktpersoner Karin Sjöberg, Karin Kindbom.

## Kostnadsuppskattning

Kostnadsuppskattning baserad på 1995 års prisnivå:

Provtagningsutrustning kostar c:a 2000 kr/station. Analyskostnader för obligatoriska parametrar är mellan 700-1000 kr/ månadsprov. Provbyte i fält tar ungefär 1 timme. Sedan tillkommer restid, reseersättning och eventuellt frakt och portokostnader.

Kostnaden för mätningarna beror i viss utsträckning på hur rationellt provtagning och analys kan ske och om samordningsvinster kan göras med andra provtagningar eller analyser.

Kostnader för slutgiltig kontroll och validering av resultat samt sammanställning och presentation av data är inte inräknade.

## Rekommenderad litteratur

EMEP (1989) Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe. Manual for sampling and chemical analysis, EMEP/CHEM 3/77, NILU- rapport

Environment Data Centre (1993). Manual for Integrated Monitoring, Programme phase 1993-1996, UN ECE convention on long-range transboundary air pollution, International co-operative program on Integrated Monitoring on Air Pollution Effects. Environment Data Center, Helsingfors

Lövblad, G. och Westling, O. (1988) "Methods for determination of atmospheric deposition". I Methods for integrated monitoring in the Nordic Countries, Nordiska Ministerrådets Miljörapport 1989:11.

Lövblad, G., (1993) Svenska mätnät för luft och nederbörd. IVL B-rapport 1099

## Referenser

Samtliga analysmetoder finns också beskrivna i Manual for Sampling and Chemical Analysis, EMEP/CCC. Report 1/95.

1. MISU provtagare, Lennart Granat, PMK rapport 4213, Statens Naturvårdsverk.
2. Air quality- Measurement of particular fall-out. Horizontal deposit gauge method. ISO/DIS 4222. (NILU-provtagare)
3. Volymbestämning av nederbörds mängd. EMEP manual för sampling samt Lövblad och Westling (1988)
4. Jonkromatografisk analys av Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> och SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. EPA test metod 300.0 (dec 1989)
5. Spektrofotometrisk analys av ammonium. Det finns ofta en rekommenderad metod för det instrument man använder, t.ex. Tecator metod (1984), "Determination of ammonia in water by flow injection analysis and gas diffusion".
6. AAS-analys av Ca, Mg, Na och K. SS 02 81 50, SS 02 81 60, SS 02 81 61.
7. Analys av pH. Modifierad SS 02 81 22 (utgåva 2). Modifieringen består i att pH mäts vid rumstemperatur istället för i termostatbad (25±2°C), pH-meter med automatisk temperaturkompensering ska användas.

*Handbok för miljöövervakning  
Undersökningstyp*

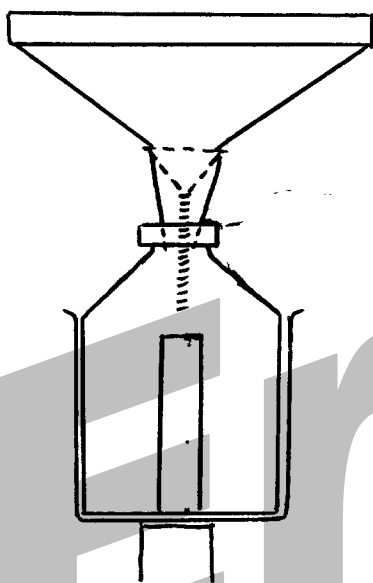
8. Bestämning av konduktivitet. SS-EN 27 888.

Ersatt

## Bilaga 1. Provtagningsmetoder

### Mätplats

Mätstationerna bör placeras så att resultaten blir representativa för ett större område, dvs. stationen får inte vara direkt påverkad av lokala utsläpp eller av mycket lokala klimatologiska eller topografiska förhållanden. Om en speciell plats ska övervakas för att få underlag för lokal belastning eller åtgärd/uppföljning av åtgärd ska nederbörds mätning naturligtvis göras även där, oavsett om resultaten inte blir representativa för mer än just den platsen.



Figur A

Provtagaren ska placeras med öppningen horisontellt över marken på 1.5-2.0 m höjd. Den ska stå fritt, dvs. minst två men helst fyra gånger så långt från ett hinder (t ex träd eller ett hus) som hindret är högt. Samtidigt som provtagaren ska stå fritt ska den vara skyddad från stark vind. Placering nära en sluttning ska undvikas, och topografin i närheten av provtagningsytan får inte medföra stora störningar av luftens rörelser. Marken som omger provtagaren får inte ge upphov till att främmande substanser, såsom damm, sporer, skvätt e d., kan komma in i provtagaren och förändra provet. I praktiken ska en provtagningsyta inte vara alltför stor. Man får avväga behovet av vindskyddad plats mot risken för kontamination av nedfallande organiskt material från omgivande träd. En mindre öppning i skyddande skog är lämpligt.

### Mätutrustning

Det är känt att olika typer av nederbördsprovtagare ger olika resultat i fråga om regnmängd. Det är därför viktigt då nya mätningar påbörjas, att välja samma utrustning som redan används inom andra mätningar. På så sätt kan resultaten dels komplettera varandra, dels kan de jämföras och kvalitetskontrolleras.

Inom Luft- och nederbörds kemiska nätet används den s.k. MISU-provtagaren (fig. 1) vilken består av en öppen tratt i en flaska. Inuti den stora tratten finns en liten tratt med ett grovmaskigt nät över öppningen, för att förhindra att insekter och annat skräp kontaminerar provet. Samma provtagare används också i många regionala mätprogram. I de övriga nordiska länderna används liknande utrustning. Provtagaren kräver ingen elektricitet och är billig i inköp. För att minimera algtillväxt ska flaskan skyddas från direkt solljus, t ex genom att slås in i aluminiumfolie. Vintertid används en snösäck för insamling av snö och regn (fig. 2).

MISU-provtagaren används för att samla in och bestämma nederbördens sammansättning. För korrekta beräkningar av våtdepositionen bör man använda den nederbördsmängd som bestäms av SMHI i ett rikstäckande nät.

Det finns också, som alternativ, den standardiserade ISO-provtagaren (sk. NILU- tratt, fig. 2). Denna används inte i någon större utsträckning i Sverige, med undantag av vissa mätningar i tätorter. Eftersom resultat från provtagningar med denna typ av provtagare kan ha begränsad jämförbarhet med dem erhållna med MISU- provtagare, ska ISO-provtagaren inte användas.

## Provtagningsförfarande

I början på en provtagningsperiod placeras en ren provtagningsbehållare i ställningen. Då provtagningsperioden är slut, bestäms volymen genom att, eventuellt med hjälp av en ren tratt, hålla upp provet i en ren mätcylinder och avläsa volymen. Hela provet eller ett representativt delprov förs sedan över i en flaska som omgående skickas till laboratoriet för analys. All utrustning som vid provtagningen kommer i kontakt med provet bör vara av polyetylen eller borosilikatglas.

Vid snöprovtagning försluts snösäcken noga och förs inomhus för att snön ska smälta. Efter det att snön har smält, behandlas provet som ett vanligt regnprov.

Vid handhavandet av prover och provtagningsutrustning måste alla risker för kontaminering undvikas. Man får aldrig med händerna beröra provet eller de ytor som kommer i direkt kontakt med provet. All utrustning (tratt behållare, snösäck, mätcylinder) ska alltid tvättas med destillerat eller avjoniserat vatten innan den används.

Provet ska förvaras mörkt och kallt (i kylskåp, om möjligt) i väntan på analys. Transport- och lagringstid ska vara så kort som möjligt.

Provtagning med kortare intervall än en månad, t ex en eller två veckor, är inte vanligt men kan vara motiverat om proverna löper risk att förstöras. Det kan finnas risk för åverkan, risk att provet på något sätt kontamineras eller också kan provet behöva skyddas från t ex avdunstning i varma områden. Vid en större tidsupplösning kan på så vis möjligheten öka att få riktiga resultat, eller resultat över huvud taget.



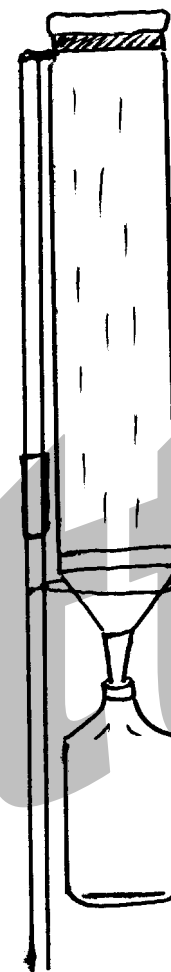
## Provtagning och analys

Vid ankomst till laboratoriet mäts pH och konduktivitet i det obehandlade provet. Därefter filtreras provet inför vidare kemiska analyser.

Analys görs av svavelhalterna, kvävekomponenter, baskatjoner, pH, klorid och ledningsförmåga, där framför allt klorid och ledningsförmåga ger en god möjlighet att kvalitetskontrollera analysresultaten. Efter analys av ingående joner, inklusive klorid, ska en jonbalansberäkning göras på provet. Summan av analyserade positiva respektive negativa joner, räknat som ekvivalenter, bör vid korrekta analyser vara ungefär lika. Kloridresultaten (och natriumresultaten) kan dessutom användas vid eventuell havssaltskorrektion. Ledningsförmågan (konduktiviteten) ger ett mått på jonkoncentrationen i provet.

## Referenser

1. MISU provtagare, Lennart Granat, PMK-rapport 4213, Statens Naturvårdsverk.
2. Air quality - Measurement of particulate fall-out - Horizontal deposit gauge method. ISO/DIS 4222.
3. Volymbestämmning av nederbörds mängd, EMEP manual for sampling och Lövblad och Westling (1988).
4. Jonkromatografisk analys av Cl.



Figur B

## Bilaga 2.

Man korrigerar för den delen av sulfatet vars ursprung är havssalt genom att använda koncentrationen av Na, Mg eller Cl i samma prov, i den prioritetsordningen.

Beräkningsmodell (alla komponenter i mg/l):

$$[\text{SO}_4\text{-S}_{\text{kor}}] = [\text{SO}_4\text{-S}_{\text{tot}}] - \text{faktor} \cdot [\text{X}]$$

$$\text{X} = \text{konc Na, faktor} = 0.0837$$

$$\text{X} = \text{konc Mg, faktor} = 0.695$$

$$\text{X} = \text{konc Cl, faktor} = 0.0466$$

faktorerna bygger på förhållandet mellan de olika komponenterna i havssalt (Sverdrup et al). Faktorn med Na som bas är då t ex mängden S dividerat med mängden Na i havssalt.

## Referenser

Sverdrup, H.U., Johnson, M.W., Fleming, R.H. (1942) The Oceans, their Physics, Chemistry and General Biology. New York, Prentice Hall.

Sammansättningen av havssalt finns också angiven i "Handbook of Chemistry and Physics" 49th edition.