

Övervakningsmanual

(Undersökningstyp)

Metaller, inklusive kvicksilver, i nederbörd

Version 1:4, 2021-10-07

Programområde: Luft
Handledning för miljöövervakning



Innehåll

Bakgrund och syfte med övervakningsmanualen/undersökningstypen	3
Samordning	3
Strategi	3
Statistiska aspekter	4
Plats/stationsval	4
Mätprogram.....	5
Variabler	5
Frekvens och tidpunkter.....	5
Observations/provtagningsmetodik	5
Urustningslista	6
Tillvaratagande av prov, analysmetodik.....	7
Metaller förutom kvicksilver	7
Kvicksilver.....	7
Fältprotokoll	7
Bakgrundsinformation	7
Kvalitetssäkring	8
Databehandling, datavärd	8
Rapportering, utvärdering.....	9
Tids- och kostnadsuppskattning.....	9
Författare och kontaktpersoner	10
Referenser	11
Metodreferenslista	11
Rekommenderad litteratur	11
Uppdateringar, versionshantering	12
Bilaga 1. Variabeltabell	13
Bilaga 2. Fältprotokoll	15
Bilaga 4. Rapportering till datavärd.....	16

Bakgrund och syfte med övervakningsmanualen/undersökningstypen

Miljöövervakningen enligt denna övervakningsmanual/undersökningstyp har flera olika användningsområden, däribland:

- att ge en bild av hur nederbördens koncentration och våtdeposition av metaller varierar såväl geografiskt som tidsmässigt,
- att vara ett komplement till övervakning av metallbelastningen via analys av metallhalter i mossor.

Övervakningsmanualen/undersökningstypen är av betydelse för övervakningen av hur det nationella miljö kvalitetsmålet Giftfri miljö uppfylls. Enligt detta miljömål ska förekomsten av ämnen i miljön som har skapats i eller utvunnits av samhället inte hota människors hälsa eller den biologiska mångfalden. Halterna av naturligt förekommande ämnen är nära bakgrunds nivåerna.

Nationellt finns det även krav på övervakning av nedfall av metaller i Europaparlamentets och rådets direktiv 2004/107/EG, det s.k. fjärde dotterdirektivet (i lydelsen enligt EU 2015/1480). Direktivet är genomfört i luftkvalitetsförordningen (2010:477) och Naturvårdsverket övervakar nedfall av metaller inklusive kvicksilver i regional bakgrund enligt 28 § 7–8. Övervakning av metaller ingår även inom ramen för FN:s luftvårdskonvention via det europeiska luftövervakningsprogrammet EMEP. Övervakning av kvicksilverhalter i miljön ingår i uppföljningen av Minamatakonventionen som ratificerats av EU och implementerats genom EU-förordningen 2017/852.

Samordning

Det är lämpligt att samordna provtagningen av metaller med andra typer av nederbörds mätningar och/eller mätningar av halter av olika ämnen i nederbörd eller luft. Förutom rent praktiska samordningsvinster kan det även vara av värde vid utvärdering av resultaten att kunna studera flera komponenter som har provtagits på samma plats.

Strategi

Strategin för övervakningsmanualen/undersökningstypen är att prov ska samlas in kontinuerligt under en månad. Månadsprover ger oftast tillräckligt information om hur halterna och depositionen varierar under året och mellan olika år. Om den generella bakgrunds nivå i ett område är av intresse kan i vissa fall data från den nationella miljöövervakningen vara tillräckliga.

Statistiska aspekter

En grundläggande faktor för att kunna uppnå ovan nämnda syften är att mätningarna bedrivs långsiktigt. Mellanårsvariationerna är naturligt stora och man behöver ett perspektiv på ungefär tio år för att kunna utläsa trender och säkerställa bestående förändringar.

För att välja lämplig statistisk bearbetning rekommenderas Naturvårdsverkets handledning i ”Dataanalys och hypotesprövning för statistikanvändare”. Handledningen finns som pdf på Naturvårdsverkets webbplats. Se även webbplatsen www.miljostatistik.se för att läsa mer om statistiska analyser.

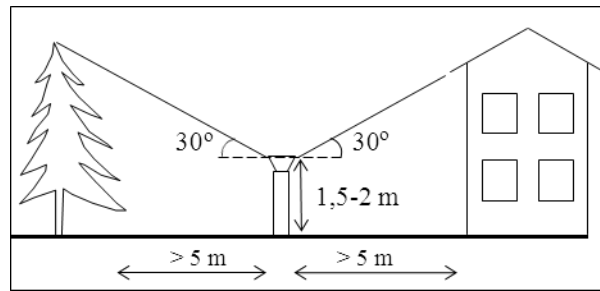
Plats/stationsval

Provtagningsplatsen ska väljas på ett sådant sätt att den nederbörd som samlas in representerar nederbördens mängd och sammansättning över ett större område. Stationen får alltså inte vara direkt påverkad av lokala utsläpp eller av mycket lokala klimatologiska eller topografiska förhållanden. Om en speciell plats ska övervakas för att ge underlag för lokal belastning, åtgärd eller uppföljning av en åtgärd görs naturligtvis nederbördsmätning även där, även om resultaten inte blir representativa för mer än just den platsen.

De bakgrundsstationer som används ingår i EMEP:s stationsnät och följer dess rekommendationer gällande placeringen av mätstationer (<https://www.emep.int/>). EMEP (*Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe*) är ett europeiskt mätprogram, inom FN:s luftvårdskonvention (*Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, CLRTAP*), för övervakning av långdistanstransporterade, gränsöverskridande luftföroreningar.

Provtagaren ska placeras med öppningen horisontellt över marken på 1,5–2,0 m höjd. Den ska stå fri från sly och annat som kan påverka provets sammansättning. För att undvika eventuell påverkan från omgivande träd, byggnader etc. ska vinkeln från trattens kant till trädtoppen eller dylikt vara högst 30° (figur 1). 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 eller dylikt, kan komma in i provtagaren och förändra provet. Annan lokal påverkan som t.ex. damm från närliggande vägar eller andra källor, samt emissioner från lokal uppvärmning eller annan aktivitet, ska undvikas. 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.

De flesta provtagningsplatserna är förlagda i en mindre öppning i skyddande skog. Provtagningsflaskorna för provtagning av metaller ställs i en plastcylinder, som är fäst vid en trästolpe, stadigt nedslagen i marken.



Figur 1. Placeringskriterier angående provplats

Mätprogram

Eftersom variationerna i halter och deposition kan vara stora mellan olika år, bör ett mätprogram avseende metallhalter i nederbörd vara uttalat långsiktigt.

Variabler

De variabler som är relevanta att mäta i depositionsprover är baserat på de vanligt förekommande metallerna i luft och deposition, och/eller att de är av betydelse enligt bland annat Europaparlamentets och rådets direktiv 2004/107/EG eller luftvårdskonventionen:

- Nickel
- Kadmium
- Arsenik
- Bly
- Koppar
- Zink
- Krom
- Kobolt
- Mangan
- Vanadium
- Totalt kvicksilver

En översiktstabell över variabler och tidsperioder presenteras i Bilaga 1.

Frekvens och tidpunkter

Månadsmätningar bör göras, d.v.s. att provet utgör den samlade nederbörden under en månad. Då variationer i halt och deposition kan vara stora mellan olika år, bör ett mätprogram avseende metallhalter i nederbörd vara uttalat långsiktigt för att kunna säkerställa trender och en period på 10 år bör ses som ett minimum.

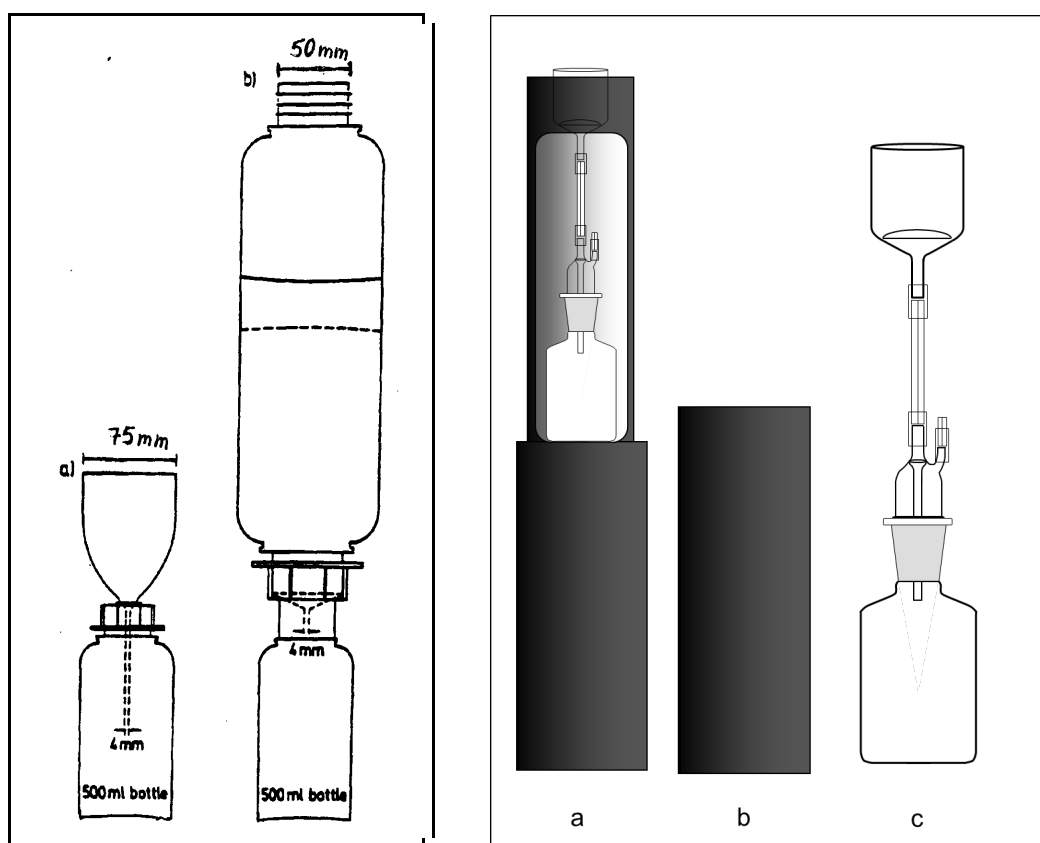
Observations/provtagningsmetodik

Vid provtagning av metaller är risken för kontaminering stor. Det rekommenderas därför att provtagningen sker med tre parallella provtagningsutrustningar och att proven från dessa sedan analyseras var för sig. Eventuellt kontaminerade enstaka prover kan då kasseras utan att det blir bortfall av mätdata, eftersom det finns

ytterligare resultat från parallella prover som kan användas. För kvicksilver är analys av minst två separata prov nödvändigt.

Nederbörden samlas in i en behållare med definierad horisontell öppningsyta. Provtagningskärlet, som måste bestå av ett material som inte påverkar den sökta kemiska sammansättningen av provet, ska ge ett pålitligt mått på nederbördsmängd.

Vid provtagning av metaller förutom kvicksilver är all utrustning tillverkad av polyeten och ska rengöras noggrant (syrabad) efter varje provtagningsperiod. Provtagningen sker med tre parallella provtagare på varje station. Utrustningen är något olika utformad för regn- respektive snöprovtagning (sommar respektive vinter). Bland annat är öppningsytan på de insamlare som används under sommarperioden större än på dem som används under vinterperioden (figur 2). Vid provtagning av kvicksilver i nederbörd används utrustning tillverkad av borsilikatglas (figur 3). Provtagningen sker med två parallella öppna insamlingskärl vid varje station.



Figur 2. Nederbördsprovtagare för metaller (A) och kvicksilver (B).

UTRUSTNINGSLISTA

Provtagningsutrustningen står i plastbehållare, som med buntband i plast är fästa vid kraftiga trästolpar. Det viktiga är att inga metaller används som kan

kontaminera proven. Provtagningsutrustningen består av plasttrattar/glastrattar, kapillärer samt olika flaskor. Se ref. 1, 2, och 4.

Tillvaratagande av prov, analysmetodik

METALLER FÖRUTOM KVICKSILVER

När nederbördsproverna anländer till laboratoriet tillsätts en liten mängd syra. I övrigt sker ingen provbearbetning före analys. Analys av metaller i nederbörd kan ske med hjälp av en ICPMS (Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer). Analys bör ske vid ett laboratorium som är ackrediterat för att utföra denna typ av analyser.

KVICKSILVER

För att konservera kvicksilverinnehållet i nederbörden tillsätts en liten mängd syra i provtagningsflaskorna före provtagningen. När proverna efter provtagningen kommer till laboratoriet delas de i två delprover, där det ena vidarebehandlas för analys av totalkvicksilver.

Provbearbetning och analys av total kvicksilverhalt

De inkomna proven behandlas med en liten tillsats av den kraftigt oxiderande föreningen brommonoklorid (BrCl), för att omvandla stabila kvicksilverföreningar till lättreducerbara former. Motsvarande mängd svagt reducerande hydroxylammoniumklorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) tillsätts för att förbruka överskott på BrCl, som annars skulle interferera med den efterföljande reduktionen av kvicksilver.

Ett delprov tas därefter ut och tillförs en tvättflaska innehållande en sur lösning av tennklorid (SnCl_2). Tennkloriden reducerar allt oxiderat kvicksilver till flyktigt elementärt kvicksilver (Hg^0). Ren kvävgas bubblas genom flaskan varvid bildad Hg^0 drivs av och fångas upp på en guldfälla. Samtliga reagens måste ha låga kvicksilverblanker, vilket därför kontrolleras regelbundet.

Guldfällan placeras sedan i analysinstrumentet. Kviksilver från den förkoncentrerande guldfällan drivs av genom upphettning i ett heliumflöde och överförs till en analysguldfälla, som sitter permanent i anslutning till analysatorn. Den sistnämnda fällan hettas därefter upp och den avgångna kvicksilverången detekteras med atomfluorescens vid rumstemperatur.

Fältprotokoll

Ett exempel på fältprotokoll finns i bilaga 2.

Bakgrundsinformation

Se beskrivning ovan av hur mätplatsen bör väljas. Eventuellt kan man för att välja ut mätplatsen utnyttja SMHI:s nederbördsräkningar för utvärdering av nederbördsmängd samt vid beräkning av våtdeposition.

Kvalitetssäkring

Alla delar av provtagnings- och analysförfarandet är väsentliga för kvalitet och jämförbarhet. Därför är det viktigt att anvisningar i provtagnings- och analysmetoder följs.

Provtagningen ska göras enligt dokumenterade provtagningsrutiner och av personer med god kännedom om de problem och villkor som är förknippade med provtagning av ämnen vid låga haltnivåer (spårämnen).

Analyserna ska göras vid ett ackrediterat laboratorium, där kvalitetssystemet innebär att normal, rutinmässig kvalitetskontroll av provhantering, analysförfarande och analysdata ger god kvalitet på själva analysresultaten. Vid validering av data kan kontroll av t.ex. samvariation mellan olika stationer, eller mellan olika parametrar, användas för bedömningar. Jämförelser med resultat från tidigare år kan också vara av värde.

Databehandling, datavärd

SMHI är nationell datavärd. Rapportering av resultat sker enligt datavärdens instruktioner, se bilaga 4.

De vecko-/månadsvisa resultaten för ingående variabler ska, tillsammans med beskrivning av stationen samt information om vilka provtagnings- och analysmetoder som används, årligen lämnas till datavärden (om en överenskommelse har träffats om lagring av mätdata hos en datavärd). Dessutom bör det framgå om eventuella mindre-än-värden (<) avser detektionsgräns eller kvantifieringsgräns.

En genomgång och validering av data ska göras före inrapportering av data till datavärden. Dessa rutiner bör innehålla möjligheter att upptäcka både slumpvisa och systematiska fel. Uppenbart eller med stor sannolikhet felaktiga värden ska strykas. Om inga felaktigheter kan konstateras vid kontroll av misstänkta värden bör de stå kvar, tillsammans med en kommentar. Det är viktigt att man avbryter provtagningen vid veckans/månadens slut för att korrekt kunna beräkna ett vecko-/månadsmedelvärde. Vid oklarheter kan delprogramansvarig eller datavärdsansvarig på Naturvårdsverket kontaktas.

Datavärd för Luftkvalitet:

SMHI

Webb: www.smhi.se/datavardluft

E-post: datavardluft@smhi.se

Rapportering, utvärdering

För rapportering till datavärd, se föregående avsnitt ”Databehandling, datavärd”.

Den kemiska analysen visar direkt vilka koncentrationerna är av de olika metallerna i nederbörden. Beräkning av våtdeposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) sker genom att halten (i $\mu\text{g}/\text{l}$) multipliceras med nederbördsmängden (i mm) för respektive komponent och månad. Nederbördsmängd i mm beräknas enligt: $10 \cdot V/A$ där V är uppmätt volym i ml och A är trattens öppningsarea i cm^2 .

Data från nederbördsmätningarna redovisas i form av årsvis, eventuellt säsongvis, viktad medelkoncentration och årlig respektive säsongvis deposition av olika parametrar. Viktad medelkoncentration beräknas enligt:

$$\bar{X}_{vikt} = \frac{\sum_i^n c_i m_i}{\sum m}$$

där c_i = uppmätt koncentration under en period
 m_i = nederbördsmängd under denna period
 m = nederbördsmängd under hela den period som medelvärdet beräknas för

Den geografiska variationen av nedfallet redovisas lämpligen på kartor. Variationen i koncentrationen och deposition över tiden, i form av månads- eller årsvärden, kan presenteras i diagram.

Tids- och kostnadsuppskattning

Fasta kostnader: Kostnader för etablering av provpunkter samt för provtagningsutrustning, provbyten etc. är beroende av omfattning och samordningsvinster inom mätprogrammet.

Analyskostnader: Analyskostnader för metaller är ca 1 535 kr per prov (10 metaller) och för kvicksilver ca 1000 kr per prov enligt 2021 års prisnivå.

Tidsåtgång: Provbyten tar cirka en halvtimme, exklusive förberedelser, resor och efterbehandling.

Författare och kontaktpersoner

Delprogramansvarig, Naturvårdsverket:

Petra Hagström
Luftenheten, Klimatavdelningen
Naturvårdsverket
106 48 Stockholm
Tel: 010-698 12 84
E-post: petra.hagstrom@naturvardsverket.se

Programområdesansvarig, Naturvårdsverket

Helena Sabelström
Luftenheten, Klimatavdelningen
Naturvårdsverket
106 48 Stockholm
Tel: 010-698 10 95
E-post: helena.sabelstrom@naturvardsverket.se

Författare samt Experter, IVL Svenska Miljöinstitutet:

Michelle Nerentorp
Tel: 010 788 66 93
E-post: michelle.nerentorp@ivl.se

Karin Sjöberg
Tel: 031-725 62 45
E-post: karin.sjoberg@ivl.se

IVL Svenska Miljöinstitutet
Box 5302
400 14 Göteborg

Referenser

Metodreferenslista

1. Ross H. (1984) "Methodology for the collection and analysis of trace metals in atmospheric precipitation", Meteorologiska institutionen, Stockholms Universitet, (Report/ Department of Meteorology, University of Stockholm. CM-67).
2. Provtagnings- och analysmetoder. In: Kindbom, K., Sjöberg, K., Munthe, J., Peterson, K., Persson, C., Ullerstig, A. (1997). Nationell miljöövervakning av luft- och nederbörds kemi övervakning av svavel- och kväveföreningar, ozon, baskatjoner, tungmetaller och kvicksilver i bakgrundsmiljö: rapportering av 1995 års mätresultat inom EMEP och Luft- och nederbörds kemiska nätet samt spridnings- och depositionsberäkningar med MATCH-Sverige. – Göteborg: IVL (IVL rapport 1252). Bilaga 3, 17 s.
3. EMEP manual for sampling and chemical analysis. - Kjeller : Norwegian Institute for Air Research, 2002 (EMEP/CCC-Report 1/95)
<http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>
4. Iverfeldt, Å. Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries. *Water, Air, Soil Pollut.* 56, 251-265, 1991.
5. Bloom, N.S. and Crecelius, E.A. Determination of mercury in seawater. *Mar. Chem.* 14, 49, 1983.
6. Lee, Y.-H., Munthe, J., Iverfeldt, Å. (1994) Experiences with the analytical procedures for the determination of methylmercury in environmental samples. *Applied Organometal Chemistry* 8, 659-665.
7. Liang, L., Horvat, M. and Bloom, N.S. (1994) An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection. *Talanta* 41, 371-379.

Rekommenderad litteratur

8. EMEP manual for sampling and chemical analysis. – Kjeller: Norwegian Institute for Air Research, 2002 (EMEP/CCC-Report 1/95)
<http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>
9. Manual for Integrated Monitoring: Convention on Long-range Transboundary Air Pollution of the UNECE - International Cooperative Program on Integrated Monitoring on Air Pollution Effects on Ecosystems (Compiled by IM Programme Centre, Finnish Environment Institute, Helsinki)
(www.environment.fi/default.asp?node=6329&lan=en)
10. Kindbom, K., Sjöberg, K., Munthe, J., Peterson, K., Persson, C., Ullerstig, A. (1997). Nationell miljöövervakning av luft- och nederbörds kemi. Övervakning av svavel- och kväveföreningar, ozon, baskatjoner, tungmetaller och kvicksilver i bakgrundsmiljö. Rapportering av 1995 års mätresultat samt spridnings- och depositionsberäkningar med MATCH- Sverige. (IVL rapport. B 1252).
11. Kindbom, K., Sjöberg, K., Munthe, J., Peterson, K., Persson, C., Roos, E., Bergström, R. (1998), Nationell miljöövervakning av luft- och nederbörds kemi 1996. IVL rapport B 1289.

12. Kindbom, K., Svensson, A., Sjöberg, K. (2001) Nationell miljöövervakning av luft och nederbördskemi 1997, 1998 och 1999. (IVL rapport B; 1420)
<http://www3.ivl.se/rapporter/pdf/B1420.pdf>
13. Lövblad G., and Westling, O. (1989) Methods for Determination of Atmospheric Deposition. In: Methods for Integrated Monitoring in the Nordic Countries. Nordiska Ministerrådet (Miljörapport/Nordiska Ministerråd 1989:11; Nord 1989:68), pp 19-62.
14. Ross, H. Areskoug, H. (1993) Intercomparison of collection methods for the determination of trace metal deposition to European marginal seas. ITM rapport 14.
15. Sjöberg, K. (1992) Workshop on the collection and analysis of trace metals in precipitation. A workshop report 28-30 September 1992 in Göteborg. (IVL rapport B 1081).

Uppdateringar, versionshantering

Version 1, 1996-10-21

Version 1:1, 2003-09-03. Uppdaterad version.

Version 1:2, 2010-02-15. Uppdaterad version.

Version 1:3, 2013-02-12. IVL (författaren) har uppdaterat undersökningstypen.

Naturvårdsverket (programansvarig, teknisk redaktör och samordnare för metoder inom miljöövervakningen) har godkänt den reviderade undersökningstypen för publicering.

Version 1:4, 2021-10-07. Uppdatering.

Bilaga 1. Variabeltabell

Tabell med kvalitetskrav för ingående variabler

Område	Före- teelse	Determinand	Metod- moment	Enhet / klassade värden	Statistisk värdetyp	Prio- ritet	Frekvens och tid- punkter	Referens till provtagnings- eller observa- tionsmetodik (alt bifoga som bilaga)	Referens till analysmetod (alt bifoga som bilaga)
Luft		Nederbördsmängd		mm		1	Kontinuerli gt,månadsv is		
Luft		Arsenikhalt (As- halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	1	Kontinuerli gt,månadsv is	Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Blyhalt (Pb-halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	1		Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Kadmiumhalt (Cd-halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	1		Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Kopparhalt (Cu- halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	2		Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Kobolt (Co-halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	2		Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Kromhalt (Cr- halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	2		Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Manganhalt (Mn-halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	2		Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Nickelhalt (Ni- halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	1		Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Vanadinhalt (V- halt)	(Bestäm- ning av) totalthalt	µg/l	Månads- medelvär- de	2		Ref. 1, 2	Ref. 3

Luft		Zink (Zn-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l	Månads- medelvärde	2		Ref. 1, 2	Ref. 3
Luft		Kvicksilverhalt, totalt	(Bestämning av) totalhalt	ng/l	Månads- medelvärde	1		Ref. 4	Ref. 5

Bilaga 2. Fältprotokoll

Metaller i nederbörd

Station

Stationens koordinater (enligt gällande koordinatsystem):

N: _____

-

E: _____

År, Månad

Insamlare

Utsatt:

Inhämtad:

Regnhämtare

Datum:

Datum:

Snöhämtare

1

2

3

Nederbörds mått med SMHI-mätare (där dessa mätningar finnes): _____ mm

Namn på fältpersonal och i förekommande fall företagsnamn:

Signatur av den som gjort provbytet.: _____

Anteckningar om sådant som kan ha påverkat provtagningen:

Bilaga 4. Rapportering till datavärd

SMHI är utsett av Naturvårdsverket till nationell datavärd för luftkvalitetsdata. All mätdata och metadata ska levereras till datavärden i särskild excel-mall via en valideringstjänst. Där görs en första kontroll av att rätt mall har använts och att alla uppgifter som är obligatoriska finns med i rapporteringsfilen.

<https://validering.miljodatasamverkan.se/validering/#/luftkvalitet/mallar-och-handledning>