

Programområde:

Luft

Undersökningstyp:

**Metaller inklusive
kvicksilver i nederbörd**

Mål och syfte med undersökningstypen

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

Att tänka på

Det är lämpligt att samordna provtagningen av metaller med andra typer av nederbördsmätningar och/eller lufthaltsmätningar. Förutom rent praktiska samordningsvinster kan det även vara av värde vid utvärdering av resultat att kunna studera flera komponenter, som provtagits på samma plats.

Vid provtagning av metaller är risken för kontaminering stor. Det rekommenderas därför att provtagningen sker med tre parallella provtagningsutrustningar som sedan analyseras var för sig. Eventuellt kontaminerade enstaka prover kan då kasseras utan att det blir mätdata bortfall eftersom det finns ytterligare resultat från parallella prover att använda. För kvicksilver är analys av två separata prov nödvändigt.

Variationer i halt och deposition kan vara stora mellan åren varför ett mätprogram avseende metallhalter i nederbörd bör vara uttalat långsiktigt.

Beroende på det syfte som är uppsatt för att starta regionala mätningar, kan det vara motiverat att studera alternativa sätt att skaffa likvärdig eller tillräckligt god information på annat sätt. Om den generella bakgrundsnivån i ett område är av intresse kan i vissa fall data från den nationella övervakningen vara tillräcklig. Önskas däremot en noggrannare kartläggning av ett område kan det vara nödvändigt att göra mätningar.

Strategi

Våtdepositionen är en del av totaldepositionen och den som dominerar över öppet fält. Prover insamlas kontinuerligt under en månad. Månadsprover ger tillräckligt information om halternas och depositinens variation under året och mellan åren.

Samordning

se ovan.

Statistiska aspekter

En grundläggande faktor för att kunna uppfylla 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 provtagning- och analysförfarandet är väsentliga för kvalitet och jämförbarhet varför det är viktigt att anvisningar i provtagnings- och analysmetoder följs.

Variabler

Variabler i den form de anges i miljöövervakningens referensregister:

Nederbördsmängd (mm)
 Arsenik, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Kadmium, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Krom, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Koppar, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Järn, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Mangan, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Nickel, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Bly, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Vanadin, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Zink, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Total-kvicksilver, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)
 Metyl-kvicksilver, halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$)

Sammanställning av vad som skall mätas

Frekvens: 1 gång/månad

Företeelse: vatten

<i>Determinand</i>	<i>Fraktion (metod- moment)</i>	<i>En- het</i>	<i>Prioritet vid mätning*</i>	<i>Referens prov metod</i>	<i>Referens analysmetod</i>
Nederbördsmängd		mm	1		
Arsenikhalt	totalt	$\mu\text{g/l}$	1	1	2
Kadmiumhalt	totalt	$\mu\text{g/l}$	1	1	2

Version 1 : 1996-10-21

Determinand	Fraktion (metod- moment)	En- het	Prioritet vid mätning*)	Referens prov metod	Referens analysmetod
Kromhalt	totalt	µg/l	1	1	2
Kopparhalt	totalt	µg/l	1	1	2
Järnhalt	totalt	µg/l	1	1	2
Manganhalt	totalt	µg/l	1	1	2
Nickelhalt	totalt	µg/l	1	1	2
Blyhalt	totalt	µg/l	1	1	2
Vanadinhalt	totalt	µg/l	1	1	2
Zink	totalt	µg/l	1	1	2
Total-kvicksilver	totalt	ng/l	1	3	4
Metyl-kvicksilver	totalt	ng/l	1	3	5a, 5b

*) Prioritet 1 mäts i första hand

Bakgrundsinformation

Utnyttja eventuellt SMHI:s nederbördsmätningar för utvärdering av nederbördsmängd samt beräkning av våtdeposition.

Beskrivning av mätplatsen

Utvärdering

En genomgång och validering av data ska göras före eventuell inrapportering av data till datavärden. Dessa rutiner bör innehålla möjlighet att upptäcka slumpmässiga såväl som systematiska fel. Uppenbart eller med stor sannolikhet felaktiga värden ska strykas. Om inga felaktigheter kan konstateras vid kontroll av misstänkta värden bör dess stå kvar tillsammans 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 månader saknas. Om en eller två månader saknas kan halterna uppskattas genom att jämföra med mätdata från någon närliggande station där mätdata varierar på likartat sätt. Vid provtagning av metaller är dock oftast mätstationerna så glest placerade att det inte finns lämpliga jämförelsedata.

Alla prover tas som trippelprover. Vid utvärdering av analysresultaten jämförs de tre parallella proverna och uppenbart kontaminerade prover kasseras. Resultat från olika stationer jämförs månadsvis för att inte oavsiktligt kassera prover som eventuellt påverkats av storskalig transport eller speciella meteorologiska förhållanden. Analysresultat som tycks avvika, men där inga förklaringar till de avvikande halterna går att finna, behålls snarare än att de kasseras. Vanligtvis ska de rapporterade resultaten vara ett medelvärde av de tre parallella provtagarna vid varje station.

Kvalitetssäkring

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.

Rapportering, presentation

En årlig datasammanställning bör publiceras för att göra data tillgängliga för olika användare. En mer genomgripande utvärdering kan göras med längre tidsintervall.

Rapportering av data från den nationella övervakningen inom det Nederbörds-kemiska nätet sker som datatabeller kvartalsvis till Naturvårdsverket. Årligen skrivs en rapport som sammanfattar kalenderårets resultat. Samtliga resultat lagras i databas hos datavärd.

Koncentrationerna av de olika metallerna i nederbörden fås direkt från den kemiska analysen.

Beräkning av våtdeposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) sker genom att multiplicera halten (i $\mu\text{g}/\text{l}$) med nederbörds-mängden (i mm) för respektive komponent och månad. Nederbörds-mängd 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 nederbörds-mätningarna redovisas i form av årsvis, eventuellt säsongvis, viktad medelkoncentration och årlig respektive säsongvis deposition av olika parametrar. Viktad medelkoncentration beräknas enligt:

$$X = \frac{\sum c_i m_i}{m} \quad \text{där} \quad c = \text{uppmätt koncentration under en period}$$

m = nederbörds-mängd under denna period

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

Datalagring, datavärd

De månadsvisa resultaten för listade variabler tillsammans med aktuell beskrivning av stationen samt information om vilka provtagnings- och analysmetoder som använts ska 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 datavärden, men en enklare kontroll görs 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

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

Analyskostnader för metaller är ca 1200 kr per prov, för kvicksilver 800 kr och metyl-kvicksilver ungefär 1200 kr (1995).

Rekommenderad litteratur

Kindbom, K., Sjöberg, K., Munthe, J., Lövblad, G. (1994). Luft- och nederbördskemiska stationsnätet inom PMK. Övervakning av svavel- och kväveföreningar, baskatjoner, metaller och kvicksilver. Rapport från verksamheten 1993. Naturvårdsverket Rapport 4403.

Lövblad G., and Westling, O. (1989) Methods for Determination of Atmospheric Deposition. In: Methods for Integrated Monitoring in the Nordic Countries. Nordiska Ministerrådet, Miljörapport 1989:11, pp 19-62.

Manual for Integrated Monitoring. Programme Phase 1993-1996. Environment Data Centre. National Board of Waters and the Environment, Helsinki 1993, pp 38-40.

Ross, H. Areskoug, H. (1993) Intercomparison of collection methods for the determination of trace metal deposition to European marginal seas. ITM rapport 14.

Sjöberg, K. (1992) Workshop on the collection and analysis of trace metals in precipitation. A workshop report 28-30 September 1992 in Göteborg. IVL B rapport 1081.

Referenser

1. Ross H. (1984) "Methodology for the collection and analysis of trace metals in atmospheric precipitation", Meteorologiska institutionen, Stockholms Universitet, Rapport CM-67.
2. Analyseras enligt instrumenttillverkarens rekommendationer.
3. Iverfeldt, Å. Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries. Water, Air, Soil Pollut. 56, 251-265, 1991.
4. Bloom, N.S. and Crecelius, E.A. Determination of mercury in seawater. Mar. Chem. 14, 49, 1983.
- 5a. 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.
- 5b. 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

Bilaga 1. Provtagning av metaller inklusive kvicksilver i nederbörd

Mätplats

Provtagningsplatsen ska väljas på ett sådant sätt att den nederbörd som samlas in för övervakningsändamål ska representera nederbördens mängd och sammansättning över ett större område.

Kärnen är placerade på ett öppet fält mellan en och två meter ovan mark.

Provtagningsflaskorna för provtagning av metaller ställs i en plastcylinder som är fästad vid en trästolpe, stadigt nedslagen i marken. Vid kvicksilverprovtagningen används en annan typ av utrustning.

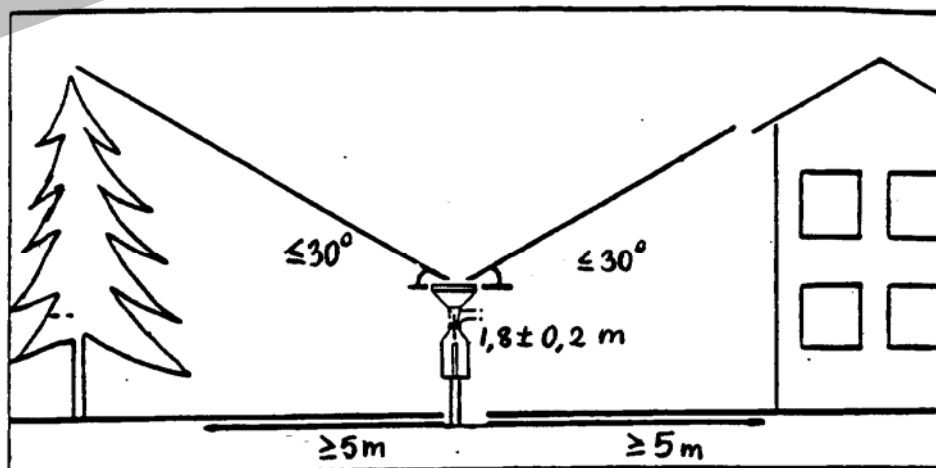
För att undvika eventuell påverkan från omgivande träd, byggnader etc. ska vinkeln från trattens kant till trädtoppen eller byggnadens tak vara högst 30° . Trattens öppning ska vara placerad ca 1,5-2 m över markytan och ska stå fri från sly och annat som kan påverka provets sammansättning.

Annan lokal påverkan som t ex damm från närliggande vägar eller andra källor, samt emissioner från lokal uppvärmning eller annan aktivitet ska undvikas.

De flesta provtagningsplatserna är förlagda i en mindre öppning i skyddande skog, vanligen barrskog. Vid provtagningen används tre parallella provtagare som sedan analyseras var för sig. Resultaten jämförs och eventuellt kontaminerade prover kan identifieras och kasseras.

Mätutrustning

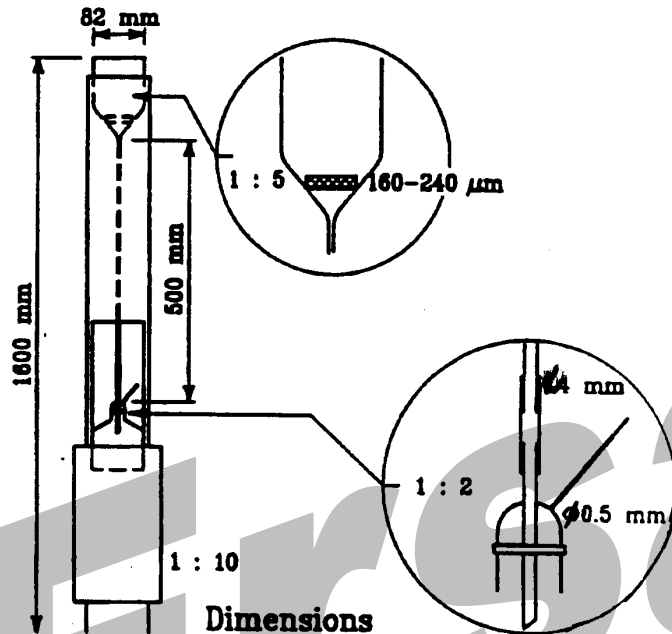
Nederbörden samlas in i en behållare med definierad horisontell öppningsyta. Provtagningskärlet måste bestå av ett material som inte påverkar den sökta kemiska sammansättningen av provet och ska ge ett pålitligt mått på nederbördsmängd.



Vid metallprovtagningen är all utrustning tillverkad av polyeten, och rengörs noggrant efter varje provtagningsperiod. Utrustningen är något olika utformad för regn- respektive

Version 1 : 1996-10-21

snöprovtagning (sommar resp. vinter), bland annat är tratten på de insamlare som används under sommarperioden större än på dem som används under vinterperioden. Vid provtagning av kvicksilver i nederbörd används utrustning tillverkad av borosilikatglas. Provtagningen sker med tre parallella öppna insamlingskärn vid varje station. Risken för kontaminering är relativt stor för dessa spårämnen men med trippelprovtagning ökar möjligheten att få resultat med god kvalitet.



Provtagningsutrustning för kvicksilver i nederbörd

Provberedning och analys

Metaller

När nederbördsproverna anländer till laboratoriet tillsätts en liten mängd syra. I övrigt sker ingen provbearbetning före analys.

Kvicksilver

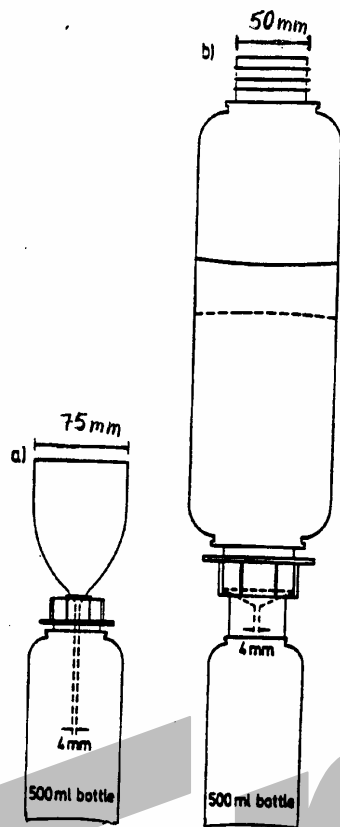
För att konservera kvicksilverinnehållet i nederbörden har en liten mängd syra tillsatts provtagningsflaskorna före provtagningen. När proverna efter provtagningen återkommer till laboratoriet delas de i två delprover, där ena delen vidarebehandlas för analys av totalkvicksilver och den andra för analys av metyl-kvicksilver.

Provbearbetning och analys av total kvicksilverhalt sker enligt följande metod:

*Handbok för miljöövervakning
Undersökningstyp*

1. De inkomna proven behandlas med en liten (0.5-2 ml) tillsats av det kraftigt oxiderande föreningen BrCl, för att omvandla stabila kvicksilverföreningar till lättreducerbara former. Motsvarande mängd svagt reducerande NH₂OH·HCl tillsätts för att förbruka överskott på BrCl som annars skulle interferera med den efterföljande reduktionen av kvicksilver.
2. Ett delprov (5 - 15 ml) tas därefter ut och tillförs en tvättflaska innehållande en sur lösning av tennklorid, SnCl₂. Tennkloriden reducerar nu allt oxiderat kvicksilver till flyktigt elementärt kvicksilver, Hg⁰. Renad kvävgas bubblar kontinuerligt genom flaskan och driver av bildad Hg⁰ som fångas upp på en guldfälla bestående av ett 6 mm glaströr innehållande en blandning av små guldbitar och krossat kvartsglas. Samtliga reagens har låga kvicksilverblanker, vilka också kontrolleras regelbundet.
3. Guldfällan placeras sedan i analysinstrumentet. Kviksilver från den förkoncentrerande guldfällan drivs av genom upphettning i ett heliumflöde och överförs på en analysguldfälla som sitter permanent i anslutning till analysatorn. Den sistnämnda fällan hettas därefter upp och det avgångna kvicksilvret detekteras genom registrering av fluorescens från Hg-atomerna i en fluorescenscell. Efter avsvälning är guldfällorna klara att användas för en ny analys.

Ersatt



Provtagningsutrustning för metaller i nederbörd

a. sommarutrustning

b. vinterutrustning

Analys av metylkvicksilver görs på ett delprov av den för kvicksilveranalys insamlade nederbörden. Delprovet tas ut före tillsatsen av BrCl som annars skulle oxidera allt metylkvicksilver. Provet upparbetas genom ett extraktionsförfarande. Ca 50 mL prov extraheras i ca 12 timmar med diklormetan (CH_2Cl_2). Därefter avskiljs vattenfasen med pipett och en portion med 50 mL Milli-Q vatten tillsätts. Lösningemedlet evaporeras därefter och den återstående vattenlösningen används för analys. För att kontrollera extraktionsutbytet tillsätts en känd mängd CH_3HgCl till vissa av proverna före upparbetningen.

Analys av metylkvicksilver görs efter derivatisering och separation på gaskromatograf i följande moment:

1. Det extraherade provet överförs till ett reaktionskärl och acetatbuffert tillsätts. Därefter tillsätts etyleringsmedel (tetraetylborat, 1% i 2% KOH) som omvandlar metylkvicksilver till metyl-, etylkvicksilver. Samtidigt omvandlas oorganiska kvicksilverformer till diethylkvicksilver. De bildade flyktiga kvicksilverformerna drivs därefter av med kvävgas i ca 20 minuter och samlas upp på en fälla (Carbotrap).

2. Fällorna kopplas därefter till en gaskromatografisk kolonn packad med ett Chromosorb material. De flyktiga kvicksilverformerna desorberas termiskt ifrån fällan och drivs igenom kolonnen med ett heliumflöde. Kolonnen är uppvärmd till ca 90°C. I kolonnen separeras metylkvicksilverderivaten från derivaten av oorganiskt kvicksilver. Efter kolonnen passerar gasflödet en pyrolysuugn där temperaturen hålls på ca 900°C. I ugnen sönderdelas kvicksilverspecierna till Hg⁰ och kan därmed detekteras med atomfluorescens.

Ersatt