



Undersökningstyp

(Manual för undersökning)

Nederbörds kemi, dygnsmedelvärden

Version 1:9, 2020-10-29

Programområde: Luft
Handledning för miljöövervakning

Innehåll

Bakgrund och syfte med undersökningstypen	3
Samordning	3
Strategi	4
Statistiska aspekter	4
Plats/stationsval	4
Mätprogram	5
Variabler	5
Frekvens och tidpunkter	6
Observations/provtagningsmetodik	6
Tillvaratagande av prov, analysmetodik	6
Fältprotokoll	6
Bakgrundsinformation	6
Kvalitetssäkring	6
Databehandling, datavärd	7
Rapportering, utvärdering	8
Koncentration, deposition och nederbördsmängd	8
Viktad medelkoncentration	8
Sulfat från havssalt	8
Tids- och kostnadsuppskattning	8
Övrigt	9
Författare och kontaktpersoner	9
Referenser	11
Rekommenderad litteratur	11
Uppdateringar, versionshantering	12
Bilaga 1. Variabeltabell enligt mätprogram	13
Bilaga 2. Utrustningslista	14
Bilaga 3. Fältprotokoll	15
Bilaga 4. Rapportering till datavärd	17

Bakgrund och syfte med undersökningstypen

Resultat från undersökningstypen har flera olika användningsområden, däribland att:

- ge en bild av hur halterna av i första hand svavel, kväve, klorid och baskatjoner (natrium, magnesium, kalcium och kalium) i nederbörden, samt nedfallet av dessa ämnen varierar över undersökningsområdet, dels geografiskt, dels i tiden;
- ge möjlighet att med större tidsupplösning än vid månadsprovtagning studera nederbördens sammansättning och depositionen (vilket ger en ökad förståelse och kännedom om exempelvis den geografiska fördelningen av nedfallet från en speciell episod);
- ge underlag för studier av storskaliga föroreningstransporter;
- ge resultat från bakgrundsmiljöer för användning som bedömningsunderlag vid studier i mer föroreningsbelastade miljöer;
- finna långsiktiga förändringar av nederbördens sammansättning främst vad gäller innehållet av oorganiska svavel- och kväveföreningar samt klorid och baskatjoner;
- fungera som ett instrument för långsiktig övervakning av miljön för att visa på storskaliga förändringar som kan kräva åtgärder eller vidare forskningsinsatser samt att
- ge underlag för validering av beräkningsmodeller.

Deposition av svavel och kväve är den viktigaste orsaken till att delar av Sveriges skogar, fjällområden och sjöar är försurade. Enligt miljömålet *Bara naturlig försurning* ska miljöeffekterna av nedfall inte överskrida gränsen för vad mark och vatten tål av försurande och övergödande ämnen. Resultat från undersökningstypen kan därför användas som ett mått på om nationella och internationella utsläppsstrategier har effekt i form av minskade mängder nedfall av svavel- och kväveföreningar.

Enligt miljömålet *Ingen övergödning* ska halterna av gödande ämnen i mark och vatten inte ha någon negativ inverkan på människors hälsa, förutsättningar för biologisk mångfald eller möjligheterna till allsidig användning av mark och vatten. Övergödning av mark och vatten orsakas av höga halter av kväve- och fosforföreningar. Dessa näringsämnen hamnar i miljön bl.a. genom nedfall från luften av kväveoxider från trafik och industri. Resultat från undersökningstypen kan användas för att utvärdera om miljömålet *Ingen övergödning* uppnås, alltså om utsläppen av bland andra olika kväveföreningar minskar.

Samordning

Mätningar med tidsupplösning på dygnsnivå är nödvändiga om snabba förändringar av luftföroreningssituationen är av intresse. Dygnsmätningar kan periodvis användas som ett komplement till långtidsmätningar för att t.ex. upptäcka tillfällen med hög deposition till följd av en speciell föroreningsepisod. Mätningar med god tidsupplösning blir dock betydligt dyrare än t.ex. månadsmätningar, som oftast kan ge tillräcklig information om depositionsförhållandena i ett område. Dock är risken för kontaminering eller åverkan mindre ju kortare tid varje prov är

exponerat. Dessutom kan det vara motiverat med dygnsprovtagning i varmare klimat, där risken för avdunstning är stor.

Resultaten från dygns- och månadsmätningar kan användas i modeller för att beräkna generella bakgrundsvärden för olika regioner och för att erhålla ingångsdata till andra beräkningsmodeller. Inom det europeiska luftövervakningsprogrammet EMEP ("European Monitoring and Evaluation Programme" inom ramen för Konventionen om långväga gränsöverskridande luftföroreningar) görs modellering av lufthalter och deposition av föroreningar över hela Europa. Mätningar av nederbördens sammansättning kan med fördel samordnas med mätningar av halter i luft.

Strategi

Dygnsvisa mätningar av nederbörds kemi sker endast på ett fåtal platser, för närvarande två stationer (Råö och Bredkälen), inom den nationella miljöövervakningen. För många frågeställningar är detta en tillräcklig omfattning för att göra det möjligt att följa den tidsmässiga variationen av nederbördens innehåll av olika ämnen i bakgrundsområden. Ett tätare stationsnät med fler stationer skulle dock ge ett säkrare underlag för vissa typer av frågeställningar. De nationella dygnsvisa mätningarna kompletteras lämpligen med motsvarande nationella månadsmätningar vid ett större antal stationer. Månadsvisa mätningar görs vid ytterligare knappt 40 stationer. Resultatet av månadsmätningarna ger då den geografiska upplösningen.

Statistiska aspekter

Om det är episoder med höga halter och deras inverkan på depositionen som är av intresse vid utvärderingen så är mätningar av dygnsmedelvärden nödvändiga. Variationen i nederbördsmängd och i nederbördens sammansättning kan naturligt vara stor mellan olika veckor och månader samt mellan olika år. För att på ett korrekt sätt kunna utvärdera de halter och den deposition som mäts är det därför lämpligt att de mätningar som bedrivs är av uttalat långsiktig karaktär. För att kunna beräkna månads- och årsmedelvärden samt median (50-percentil) krävs att man har resultat från minst 75 % av dygnen som har haft nederbörd under en månad/ett år. När statistiska parametrar beräknas bör mätresultaten vara relativt jämnt fördelade över året, så att t.ex. ett årsmedelvärde representerar hela året och inte bara vinterhalvåret. Utöver dessa regler bör hänsyn tas till om mätdata bortfall exempelvis förekommit under en längre sammanhängande period med extrema väderförhållanden.

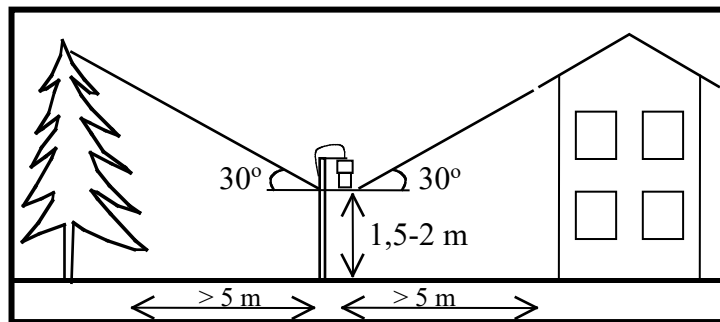
Plats/stationsval

Mätstationerna bör placeras så att resultaten blir representativa för ett större område. Stationen får således 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

vidtagna åtgärder ska nederbörds mätning naturligtvis göras där, även om resultaten inte blir representativa för mer än just den platsen.

Provtagningsutrustningen (provtagaren) ska placeras med öppningen horisontellt över marken på 1,5–2,0 meters höjd. För att undvika eventuell påverkan från omgivande träd, byggnader etc. ska vinkeln från provtagaren till närmaste träd eller annan liknande vegetation 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. I praktiken ska en provtagningsyta inte vara alltför stor. Marken som omger provtagaren får inte ge upphov till att främmande substanser, såsom damm, sporer och/eller skvätt, kan komma in i provtagaren och förändra provet. Behovet av en vindskyddad plats måste vägas mot risken för att provet kontamineras av nedfallande organiskt material från omgivande träd. En mindre öppning i skyddande skog är lämplig.

Eftersom det på provtagningsplatsen ska vara möjligt att automatiskt växla till ny insamlingsflaska en gång per dygn måste det finnas tillgång till elström på platsen.



Figur 1 Provplats vid nederbördsprovtagning på öppet fält.

Mätprogram

Variabler

Vid dygnsmätningar av luftföroreningar kan följande variabler mätas:

- Nederbörds mängd
- SO₄-S-halt
- NO₃-N-halt
- NH₄-N-halt
- Cl-halt
- Na-halt
- Mg-halt
- Ca-halt
- K-halt
- pH
- Konduktivitet

En tabell med kvalitetskrav återfinns i Bilaga 1.

Frekvens och tidpunkter

Prov ska samlas in varje dygn under hela året. Se även under "Samordning", "Strategi" och "Statistiska aspekter".

Observations/provtagningsmetodik

Dygnsvis provtagning av nederbörd sker i en åttakanalig så kallad lockprovtagare. Provtagaren är utrustad med en nederbördsgivare och då nederbörd faller öppnas locket över insamlingstratten. Varje dygn skiftas kanal i automaten och prov samlas in i en ny flaska. Byte av provtagningsflaskor sker en gång per vecka. Proven kan även samlas ihop till veckoprov.

Tillvaratagande av prov, analysmetodik

Flaskorna skickas omgående till laboratoriet för analys. All utrustning som vid provtagningen kommer i kontakt med provet bör vara av polyetylen eller borosilikatglas. Vintertid är insamlaren försedd med elvärme så att den snö som eventuellt faller i provtagaren smälter, varefter provet behandlas 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.

Provet ska förvaras mörkt och kallt (i kylskåp, om möjligt) i väntan på analys.

Transport- och lagringstider ska vara så korta som möjligt.

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

Analyser ska göras av sulfat-, nitrat- och ammoniumhalt samt halter av klorid och baskatjoner. En utförlig beskrivning av analysmetoderna finns i (ref. 1).

Fältprotokoll

Utförningen av fältprotokoll kan variera men bör omfatta information om stationsnamn, stationens koordinater, vem som utfört provtagningen, provnummer, provtagningsperiod, nederbördsmängd, rapportering av avvikelser, behov av ny utrustning m. m (se Bilaga 3).

Bakgrundsinformation

Beskrivning av mätstationen samt en dokumentation av de provtagnings- och analysmetoder som används ska hållas aktuell och inrapporteras till datavärd.

Den person som är ansvarig för bytet av provflaskor ska vid varje sådant byte fylla i en provtagningsrapport. Exempel på händelser som kan påverka provtagningen, och som ska fyllas i fältprotokollet vid provbyte, är fel på provtagningsutrustningen, överfulla nederbördsinsamlare, förstörelse eller förekomst avflugor och/eller pollen i provet.

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 halter. Vid uppsättning av en ny mätplats ska

provtagningspersonal få utbildning i provtagning och provhantering. Faktorer som kan inverka på resultatet som kan ha inträffat under själva provtagningen och/eller vid hanteringen av provet måste rapporteras, via fältprotokollet, till analyspersonal samt till den som har ansvaret för utvärderingen av provet.

Det finns provtagningsutrustning som är godkänd för provtagningsdelen. Enstaka interkalibreringar av utrustning för nederbördsprovtagning har gjorts bland annat inom det europeiska luftövervakningsprogrammet EMEP.

De kemiska analyserna av proverna bör utföras av ett laboratorium som är ackrediterat för aktuella metoder. Den normala, rutinmässiga kvalitetskontroll av analyser och analysdata som sker vid sådana laboratorier garanterar god kvalitet på analysdata.

Data ska gås igenom och valideras innan de inrapporteras till datavärd. För att garantera att data är kvalitetssäkrade måste varje komponent i proverna rimlighetskontrolleras. Dessa rutiner bör innehålla möjlighet att upptäcka såväl slumpvisa som systematiska fel.

Vid validering av data kan man för bedömning använda kontroll av t.ex. samvariation mellan olika stationer eller samvariation mellan olika parametrar. Det är lämpligt att göra jämförelser med resultat från till exempel den nationella övervakningen (Försurande och övergödande ämnen i luft och nederbörd) eller andra befintliga övervakningsprogram. Resultaten från olika stationer ska jämföras för samma tidsperioder så att man inte oavsiktligt kasserar prover som eventuellt har påverkats av storskalig transport eller speciella meteorologiska förhållanden.

Efter analys av ingående joner ska en jonbalansberäkning göras på provet. Summan av analyserade positiva respektive negativa joner, räknat som ekvivalenter, bör vid korrekta analyser vara ungefär lika. Alla joner mäts dock inte varför viss avvikelse mellan uppmätt och beräknad jonbalans kan förekomma.

Analysresultat som tycks avvika, men där inga förklaringar till de avvikande halterna går att finna, bör behållas och förses med en kommentar om den avvikande halten. Sådana kommentarer förs lämpligen in i en egen kolumn i resultattabellen i databasen (gärna i direkt anslutning till resultatkolumnen). För att välja lämplig statistisk bearbetning rekommenderas Naturvårdsverkets handledning i "Dataanalys och hypotesprövning för statistikanvändare". Handledningen finns som pdf på Naturvårdsverkets webbplats, under rubrikerna: Stöd i miljöarbetet/miljöövervakning/handledning. Se även webbplatsen www.miljostatistik.se för att läsa mer om statistiska analyser.

Databehandling, datavärd

De dygnsvisa resultaten för ingående variabler, tillsammans med beskrivning av stationen samt information om vilka provtagnings- och analysmetoder som används, ska årligen lämnas till datavärden. En genomgång och validering av data

ska göras före inrapportering av data till datavärden. Se avsnitten "Kvalitetssäkring" och "Rapportering, utvärdering". Datavärden lagrar grunddata och bearbetade data för distribution till användare på webbsida.

Datavärd för Luftkvalitet: SMHI

Webb: www.smhi.se/datavardluft

E-post: datavardluft@smhi.se

Rapportering, utvärdering

Data bör sammanställas och utvärderas med jämna mellanrum. Detta kan till exempel ske i samband med övrig rapportering om luftmätningarna ingår som en del i ett mer omfattande mätprogram.

En årlig sammanställning av provresultaten bör publiceras eller på annat sätt göras tillgänglig för olika användare. En mer omfattande utvärdering kan göras med längre tidsintervall.

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

KONCENTRATION, DEPOSITION OCH NEDERBÖRDSMÄNGD

Koncentrationen av de olika ämnena i nederbörden får man direkt genom den kemiska analysen. Konduktiviteten ger ett mått på jonkoncentrationen i provet, vilket ger en god möjlighet att kvalitetskontrollera analysresultaten. Beräkning av deposition (mg/m^2) sker genom att multiplicera halten i nederbörd (mg/l) med nederbörds mängden (mm) för respektive komponent och månad.

VIKTAD MEDELKONCENTRATION

Data från nederbörds mätningarna redovisas i form av årsvis, eventuellt säsongvis, viktad medelhalt och årlig respektive säsongvis deposition av olika parametrar.

SULFAT FRÅN HAVSSALT

Beräkning av nedfall av sulfat och baskatjoner som inte har sitt ursprung i havssalt görs genom korrigering för den delen av sulfatet som kommer från havssalt. Detta gör man genom att använda koncentrationen av natrium enligt följande beräkningsmodell (alla komponenter i mg/l):

$$[\text{SO}_4\text{-S}_{\text{KORR}}] = [\text{SO}_4\text{-S}_{\text{TOT}}] - 0.0837 * [\text{Na}]$$

Faktorn 0,0837 bygger på förhållandet mellan natrium och sulfat i havssalt (ref 2).

Tids- och kostnadsuppskattning

Förberedelsearbete i form av planering, kostnader för val av mätplatser och installation av mätutrustning är i hög grad beroende på hur mätprogrammet

utföras, vilka samordningsvinster som eventuellt kan göras med andra mätprogram och den lokalkännedom som finns tillgänglig.

Kostnader för datahantering, validering och rapportering är beroende av omfattningen på mätningarna och rapporteringen.

Fasta kostnader: Hyra av en automatisk åttakanalig dygnsprovtagare uppskattas till cirka 3 000 kronor per månad. Förutom den fasta provtagningsutrustningen vid stationen tillkommer kostnader för förbrukningsmaterial och ersättning för skadad eller uttjänt utrustning. Elkostnader för automatens drift tillkommer.

Arvode till personal som sköter provbytet kan variera mycket beroende på vem som åtar sig att utföra den veckovisa skötseln av stationen. Dessutom tillkommer eventuell milersättning om egen bil måste användas.

Analyskostnader: Analyskostnaden för ovan nämnda variabler i ett nederbördsprov beräknas till i storleksordningen 2 000 kronor. I detta inkluderas, förutom analys av prov, arbete med uppackning av insända prov och utskick av nytt förbrukningsmaterial till stationerna.

Tidsåtgång: Om inga oförutsedda problem uppstår tar bytet av provtagningsflaskor i fält cirka 30-60 minuter. Dessutom tillkommer eventuell restid, snöröjning och paketering för frakt av insamlat material till laboratoriet där provet ska analyseras.

Övrigt

Finns det utvecklingsprojekt som kan komma att påverka undersökningstypen? Annat av vikt för undersökningens genomförande? Vad ska man speciellt tänka på när man lägger upp och planerar undersökningen? Vad kan gå fel? Vad är speciellt viktigt för att det ska fungera?

Författare och kontaktpersoner

Delprogramansvarig, Naturvårdsverket:

Salar Valinia

Tel: 010-698 14 65

Salar.valinia@naturvardsverket.se

Programområdesansvarig, Naturvårdsverket:

Helena Sabelström

Tel: 010-698 10 95

Helena.sabelstrom@naturvardsverket.se

Författare, IVL Svenska Miljöinstitutet:

Karin Söderlund
Tel: 010 788 67 67
E-post: karin.soderlund@ivl.se
Expert, IVL Svenska Miljöinstitutet:
Henrik Fallgren
IVL Svenska Miljöinstitutet AB
Tel: 010 788 67 82
E-post: henrik.fallgren@ivl.se

Referenser

1. EMEP manual för sampling and chemical analysis. Kjeller: Norwegian Institute for Air Research, 2002 (EMEP/CCC-Report 1/95).
Newest version always on <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>
2. Weast, R., Astle M. and Beyer W. (1985): CRC Handbook of Chemistry and Physics. 65th edition 1984-1985. ISBN 0-8493-0465-2.

Rekommenderad litteratur

Årsrapporter som redovisar resultat från de svenska mätningarna inom EMEP-nätet, till exempel:

3. Karin Sjöberg, Katarina Hansson, Malin Fredricsson, Michelle Nerentorp, Gunilla Pihl-Karlsson, Helena Danielsson, Annika Potter (2018). Nationell Miljöövervakning – Luft. Data t.o.m. 2017. För Naturvårdsverket. IVL Rapport C360.
<https://www.ivl.se/toppmeny/publikationer/publikation.html?id=5671>

Det finns ett flertal rapporter som redovisar mätresultat, resultat från modellering m.m. publicerade inom EMEP till exempel:

4. Hjellbrekke A.-G. and Fjæraa A. M. (2012): **Data Report 2010 Acidifying and eutrophying compounds and particulate matter**. Norsk institutt for luftforskning. EMEP/CCC-Report 1/2012. *Kan hämtas från <http://www.nilu.no/projects/ccc/reports>*

Uppdateringar, versionshantering

Version 1, 1996-10-21. Nederbörds kemi, dygns-/veckomedelvärden.

Version 1:2, 2003-06-23, Uppdaterad och justerad enligt Naturvårdsverkets mall.

Version 1:3, 2010-01-22. Uppdatering enligt Naturvårdsverkets mall samt ett antal mindre ändringar, bland annat under avsnitten ”Kvalitetssäkring”, ”Databehandling, datavärd” och ”Referenser”. Titel och inriktning ändrad till Nederbörds kemi, dygnsmedelvärden.

Version 1:4, 2013-04-22. IVL (författaren) har uppdaterat. Naturvårdsverket (programansvarig, teknisk redaktör och samordnare för miljöövervakningen) har godkänt undersökningstypen för publicering.

Version 1:9, 2020-10-29 Ändring enligt ny mall samt allmän uppdatering av tidigare inaktuella uppgifter. Uppdateringen har genomförts av IVL (Karin Söderlund).

Bilaga 1. Variabeltabell enligt mätprogram

Tabell med kvalitetskrav för ingående variabler

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

Företeelse	Mätvariabel (Determinand)	Metodmoment	Enhet	Statistisk värdetyp	Prioritet	Frekvens och tid- punkter	Referens till prov- tagnings- metodik	Referens till analys- metod
Nederbörd	Nederbörds- mängd		mm	Dygnsvärde		Varje dygn	Referens 1	Referens 1
	SO ₄ -S-halt	Filtrering, Jonkromatografi	mg/l					
	NO ₃ -N-halt	Filtrering, Jonkromatografi	mg/l					
	NH ₄ -N-halt	Filtrering, Flow injection analysis, Jonkromatografi	mg/l					
	Cl-halt	Filtrering, Jonkromatografi	mg/l					
	Na-halt	Filtrering, Atomabsorptionsspektro- fotometri, Jonkromatografi	mg/l					
	Mg-halt	Filtrering, Atomabsorptionsspektro- fotometri, Jonkromatografi	mg/l					
	Ca-halt	Filtrering, Atomabsorptionsspektro- fotometri, Jonkromatografi	mg/l					
	K-halt	Filtrering, Atomabsorptionsspektro- fotometri, Jonkromatografi	mg/l					
	pH	Ofiltrerat, pH-meter						
Konduk- tivitet	Ofiltrerat, Kond. mätare	mS/m						

Bilaga 2. Utrustningslista

Automatisk 8-kanalig wetonly-provtagare
Provtagningsflaskor (polyetylen eller borosilikatglas)
Plasthandskar
Plastpåsar
Etiketter
Protokoll
Adresslappar

Bilaga 3. Fältprotokoll

Protokoll för nederbördsprovtagning

Station:

Datum och klockslag för provbyte	Aktiv kanal	Tidmätare (h)	Temp kylskåp °C	SMHI-kanna ml

Nederbördsprover skickas för följande dagar:

Datum	Kanal	Anteckningar om sådant som kan ha påverkat provtagningen	ml prov (fylls i på lab)

Meddelande till IVL:

Provtagning utförd av: _____

Insändningsdatum: _____

Protokollet återsänds tillsammans med proverna

Företagspaket:
IVL Svenska Miljöinstitutet AB
Miljöinstitutet AB
Aschebergsgatan 44
411 33 Göteborg

Brev:
IVL Svenska
Box 53021
40014 Göteborg

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.

För mer information och rapporteringsinstruktioner, se:

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

samt

www.smhi.se/datavardluft