

Programområde:

Luft

Undersökningstyp:

**Metaller, inklusive
kvicksilver, i nederbörd**

Bakgrund och syfte med undersökningstypen

Miljöövervakning enligt denna undersökningstyp har flera olika användningsområden, däribland:

- 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 mossa.

Undersökningstypen är av betydelse för övervakningen av hur det nationella miljö kvalitetsmålet *Giftfri miljö* uppfylls. Enligt detta miljömål skall miljön vara fri från ämnen och metaller som skapats i eller utvunnits av samhället och som kan hota människors hälsa eller den biologiska mångfalden.

Samordning

Det är lämpligt att samordna provtagningen av metaller med andra typer av nederbördsmätningar 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 undersökningstypen är att prov skall 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-nivån i ett område är av intresse kan i vissa fall data från den nationella miljöövervakningen vara tillräckliga.

Statistiska aspekter

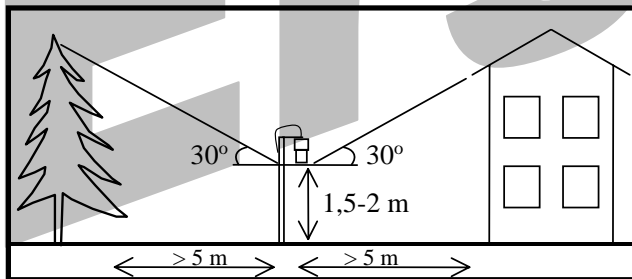
En grundläggande faktor för att kunna uppnå ovannämnda syften är att mätningarna bedrivs långsiktigt. Mellanårsvariationerna är naturligt stora och man behöver ett perspektiv på ungefär tio år för att kunna utläsa trender och säkerställa bestående förändringar.

Plats/stationsval

Provtagningsplatsen skall 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 skall 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.

Provtagaren ska placeras med öppningen horisontellt över marken på 1,5–2,0 m höjd. Den skall 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 skall stå fritt skall den vara skyddad från stark vind. Placering nära en sluttning skall 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, skall undvikas. I praktiken skall 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 fästad vid en trästolpe, stadigt nedslagen i marken. Vid kvicksilverprovtagningen används tre parallella provtagare och proven från dessa analyseras sedan var för sig.



Figur 1. Provpplats

Mätprogram

Variabler

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

Företeelse	Determinand (Mätvariabel)	Metod- moment	Enhet	Statistisk värdetyp	Prioritet	Frekvens och tidpunkter	Referens till provtagnings- metodik	Referens till analysmetod
Nederbörd	Nederbörds- mängd		mm		1	Kontinuerligt, månadsvis		
	Arsenikhalt (As-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l	Månads- medel- värde	1	Kontinuerligt, månadsvis	1, 2	3
	Blyhalt (Pb- halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		1		1,2	3
	Kadmiumhalt (Cd-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		1		1, 2	3
	Kopparhalt (Cu-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		2		1,2	3
	Kobolthalt (Co-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		2		1,2	3
	Kromhalt (Cr-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		2		1,2	3
	Manganhalt (Mn-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		2		1,2	3
	Nickelhalt (Ni-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		1		1,2	3
	Vanadinhalt (V-halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		2		1,2	3
	Zinkhalt (Zn- halt)	(Bestämning av) totalhalt	µg/l		2		1,2	3
	Kvicksilver- halt, totalt	(Bestämning av) totalhalt	ng/l		1		4	5
	Metylkvick- silver-Hg-halt	(Bestämning av) totalhalt	ng/l		1		4	6, 7

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.

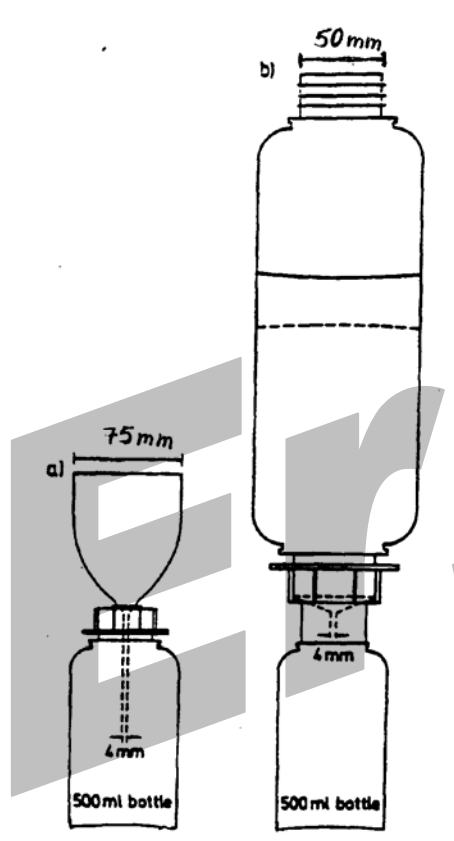
Observations-/provtagningsmetodik

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 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, skall ge ett pålitligt mått på nederbörds mängd.

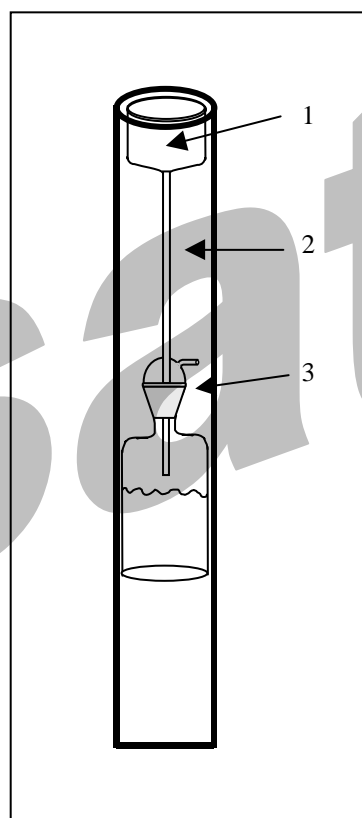
Vid metallprovtagningen är all utrustning tillverkad av polyeten och skall rengöras noggrant (syrabad) efter varje provtagningsperiod. Utrustningen är något olika utformad för regn- respektive snöprovtagning (sommar respektive vinter). Bland annat är tratten på de insamlare som används under sommarperioden större än på dem som används under vinterperioden (figur 1).

Vid provtagning av kvicksilver i nederbörd används utrustning tillverkad av borosilikatglas (figur 2). Provtagningen sker med tre parallella öppna insamlingskäril vid varje station. Risken för kontaminering är relativt stor för dessa spårämnen men med trippelprovtagning ökar möjligheten att få resultat med god kvalitet.



Figur 1. Provtagningsutrustning för nederbörd;

- a) sommarutrustning,
b) vinterutrustning



Figur 2. Provtagningsutrustning för kvicksilver i metaller i nederbörd;

- 1=Glastratt
2=Kapillär
3=Tvättflaska

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. För fullständig utrustningslista se referens 1, 2 samt 4.

Tillvaratagande av prov, analysmetodik

Metaller

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 provtagningsflaskorna före provtagningen. När proverna efter provtagningen kommer till laboratoriet delas de i två delprover, där det ena vidarebehandlas för analys av totalkvicksilver och det andra för analys av metylkvicksilver.

Provbearbetning och analys av total kvicksilverhalt

De inkomna proven behandlas med en liten tillsats av den kraftigt oxiderande föreningen bromklorid (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 nu allt oxiderat kvicksilver till flyktigt elementärt kvicksilver (Hg^0). Renad kvävgas bubblar kontinuerligt genom flaskan och driver av bildad Hg^0 , som fångas upp på en guldfälla bestående av ett glasrör som innehåller en blandning av små guldbitar och krossat kvartsglas. Samtliga reagens har låga bakgrundsnivåer av kvicksilver (kvicksilverblanker). Detta kontrolleras regelbundet.

Guldfällan placeras sedan i analysinstrumentet. Kvicksilver 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 mäts genom registrering av fluorescens från kvicksilveratomerna i en fluorescenscell. Efter avsvälning är guldfällorna klara att användas för en ny analys.

Analys av metylkvicksilver

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.

Analysen inleds med separation genom destillation, följt av etylering i vattenfas (1) och separation på gaskromatograf (2) samt atomfluorescensspektrometri. I metoden utnyttjas vattenfasmetylering för att generera ett flyktigt derivat (metyletylkvicksilver) av det metylkvicksilver som finns i provet. Derivatet separeras sedan genom gaskromatografi, isotermiskt (vid ca $90\text{ }^\circ\text{C}$), bryts ner pyroliskt till elementärt kvicksilver (Hg^0) och detekteras med hjälp av en känslig fluorescensdetektor.

(1) Det extraherade provet överförs till ett reaktionskärl och acetatbuffert tillsätts. Därefter tillsätts etyleringsmedel (tetraetylborat, 1 % i 2 % KOH) som omvandlar metylkvicksilver till metyletylkvicksilver. Samtidigt omvandlas oorganiskt kvicksilver (Hg^{2+}) till

dietylkvicksilver. De bildade flyktiga kvicksilverformerna drivs därefter av med kvävgas och samlas upp på en kolfälla (Carbotrap).

(2) Kolfällorna kopplas därefter till en gaskromatografisk kolonn packad med ett Chromosorb material. De flyktiga kvicksilverformerna drivs av från fällan med hjälp av termiskt desorbtion och leds till kolonnen med hjälp av ett heliumflöde. Kolonnen är uppvärmd till ca 90 °C. I kolonnen separeras de olika oorganiska kvicksilverderivaten. Efter kolonnen passerar gasflödet en pyrolysugn, där temperaturen hålls på ca 900 °C. I ugnen sönderdelas de olika kvicksilverformerna till Hg⁰ som därefter bestäms med atomfluorescens.

Fältprotokoll

Ett exempel på fältprotokoll finns i bilaga 1.

Bakgrundsinformation

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

Databehandling

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

I databearbetningen bör det ingå enhetliga beräkningsrutiner för beräkning av viktade månadsmedelvärden, årsmedelhalter och deposition (se "Utvärdering"), med hänsyn tagen till eventuellt saknade värden.

Det är viktigt att man avbryter provtagningen vid månads slut för att korrekt kunna beräkna ett månadsmedelvärde.

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 skall 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 skall göras vid ett ackrediterat laboratorium, där kvalitetssystemet innebär att normal, rutinmässig kvalitetskontroll av provhantering, analysförfarande och analysdata ger god kvalitet hos 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 eller på annat sätt göras tillgänglig för olika användare. En mer genomgripande utvärdering kan göras med längre tidsintervall.

Rapportering av data från den nationella miljöövervakningen inom Luft- och nederbördskemiska nätet sker årsvis till datavärd, där data sedan kan hämtas på IVL:s webbplats: www.ivl.se.

Resultaten publiceras också med 2–3 års mellanrum i en rapport. Där redovisas resultat från såväl Luft- och nederbördskemiska nätet och det europeiska luftövervakningsprogrammet EMEP (inom ramen för Konventionen om långväga gränsöverskridande luftföroreningar) som beräkningar gjorda med hjälp av Sverigemodellen, utvecklad av Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut (SMHI).

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 multiplicera halten (i $\mu\text{g}/\text{l}$) 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 säsongsvis, viktad medelkoncentration och årlig respektive säsongsvis deposition av olika parametrar. Viktad medelkoncentration beräknas enligt:

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

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.

Datalagring, datavärd

Datavärd (2003):

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 470 86

402 58 Göteborg

Tfn: 031-725 62 00

E-post: datamanager@ivl.se

Kontaktpersoner:

Karin Sjöberg

Tfn: 031-725 62 45

E-post: karin.sjoberg@ivl.se

Annika Svensson
Tfn: 031-725 62 47
E-post: annika.svensson@ivl.se

Utvärdering

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 jämförelse 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 man inte oavsiktligt ska 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 skall de rapporterade resultaten vara ett medelvärde av de tre parallella provtagarna vid varje station.

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 i storleksordningen 1 000-1 200 kr per prov (10 metaller), för kvicksilver 800 kr per prov och för metylkviksilver ungefär 1 300 kr per prov (2003 års prisnivå).

Tidsåtgång

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

Kontaktpersoner

Programområdesansvarig, Naturvårdsverket:

Yngve Brodin
Miljöanalysavdelningen
Naturvårdsverket
106 48 Stockholm
Tfn: 08- 698 13 06
E-post: yngve.brodin@naturvardsverket.se

Experter, IVL Svenska Miljöinstitutet:

Karin Sjöberg

Tfn: 031-725 62 45

E-post: karin.sjoberg@ivl.se

Ingvar Wängberg

Tfn: 031-725 62 51

E-post: ingvar.wangberg@ivl.se

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 470 86

402 58 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 nederbördskemi övervakning av svavel- och kväveföreningar, ozon, baskatjoner, tungmetaller och kvicksilver i bakgrundsmiljö : rapportering av 1995 års mätresultat inom EMEP och Luft- och nederbördskemiska nätet samt spridnings- och depositionsberäkningar med MATCH-Sverige. – Göteborg : IVL (IVL rapport. B 1252). Bilaga 3, 17 s.
3. Analyseras enligt instrumenttillverkarens rekommendationer.
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 Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems (Compiled by IM Programme Centre, Finnish Environment Institute, Helsinki)
<http://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 nederbörds kemi 1997, 1998 och 1999. (IVL rapport. B ; 1420)
<http://www.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 (Miljørapport / Nordisk 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 1:1. 2003-09-03. Uppdaterad version.

Bilaga 1. Fältprotokoll

Tungmetaller i nederbörd

Station _____

År, Månad _____

Insamlare

Utsatt:

Inhämtad:

Regnhämtare

Datum:

Datum:

Snöhämtare

1

2

3

Nederbördsmått med SMHI-mätare (där dessa mätningar finnes): _____ m.m.

Signatur av den som gjort provbytet: _____

Anteckningar om sådant som kan ha påverkat provtagningen: _____
