

Övervakningsmanual

(Undersökningstyp)

Metaller, inklusive kvicksilver, i luft

Version 1:4, 2021-10-07

Programområde: Luft
Handledning för miljöövervakning



Innehåll

Bakgrund och syfte med övervakningsmanualen	3
Samordning	3
Strategi	3
Statistiska aspekter	4
Plats/stationsval	4
Mätprogram	5
Variabler	5
Frekvens och tidpunkter	6
Observations/provtagningsmetodik	6
Utrustningslista	7
Tillvaratagande av prov, analysmetodik	7
Fältprotokoll	8
Bakgrundsinformation	8
Kvalitetssäkring	8
Databehandling, datavärd	9
Rapportering, utvärdering	9
Tids- och kostnadsuppskattning	10
Övrigt	10
Författare och kontaktpersoner	10
Referenser	11
Metodreferenslista	11
Uppdateringar, versionshantering	12
Bilaga 1. Variabeltabell	13
Bilaga 2. Utrustningslista	14
Bilaga 3. Fältprotokoll	15
Bilaga 4. Rapportering till datavärd	16

Bakgrund och syfte med övervakningsmanualen

Resultaten från övervakningsmanualen/undersökningstypen har flera olika användningsområden, däribland:

- att ge en bild av hur halterna av nickel, kadmium, arsenik, bly, koppar, zink, krom, kobolt, mangan, vanadium och kvicksilverspecier varierar i luft såväl geografiskt som över tid,
- att vara ett komplement till mätningar av metaller i deposition och till övervakning av metallbelastningen via analys av metallhalter i mossa.

Övervakningsmanualen/undersökningstypen är av betydelse för övervakningen av hur det nationella miljö kvalitetsmålet *Gifrfri 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 metaller i Europaparlamentets och rådets direktiv 2004/107/EG, det s.k. fjärde dotterdirektivet Europaparlamentets och rådets direktiv 2008/50/EG (luftkvalitetsdirektivet), båda i lydelsen enligt EU 2015/1480. Direktiven är genomförda i luftkvalitetsförordningen (2010:477) och Naturvårdsverket övervakar metaller inklusive kvicksilver i regional bakgrund enligt 28 § 7–8, och kommunerna ansvarar för kontroll av miljö kvalitetsnormerna för metaller enligt 22–26 §§. **Kommunernas kontroll ska ske i enlighet med Naturvårdsverkets föreskrifter om kontroll av luftkvalitet (NFS 2019:9).**

Övervakning av metaller ingår även inom ramen för FN:s luftvårdskonvention via det europeiska luftövervakningsprogrammet EMEP. Övervakning av kvicksilverhalter i luft ingår i uppföljningen av Minamatakonventionen som har ratificerats av EU och implementerats genom EU-förordningen 2017/852.

Samordning

Det är lämpligt att samordna provtagningen med andra mätningar, såsom mätningar av metaller i deposition och metaller i mossa och eventuellt även mätningar av andra luftföroreningar. På så vis får man, förutom rent praktiska samordningsvinster, ett bättre underlag för utvärdering. För att utvärdera variationer i tiden krävs långa mätserier, varför ett mätprogram avseende metallhalter i luft bör vara uttalat långsiktigt.

Strategi

Strategin för övervakningsmanualen/undersökningstypen är att prov samlas in kontinuerligt eller mäts kontinuerligt med automatiserade instrument under mätperioden. För att få kännedom om tidsmässig och geografisk variation i metallhalter i luft krävs att mätningar utförs ofta och på många platser. Resultaten från övervakningsmanualen/undersökningstypen har flera olika användningsområden, däribland att ge en bild av hur lufthalterna av de undersökta

metallerna varierar såväl geografiskt som över tid, samt att utgöra ett komplement till mätningar av metaller i deposition och till övervakning av metallbelastningen via analys av metallhalter i mossor.

Statistiska aspekter

Det krävs ett perspektiv på ungefär tio år för att kunna utläsa trender eller säkerställa bestående förändringar.

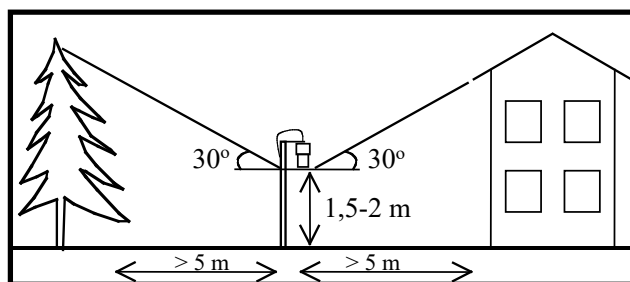
För att välja lämplig statistisk bearbetning rekommenderas Naturvårdsverkets handledning i "Dataanalys och hypotesprövning för statistikanvändare". Handledningen finns som pdf på Naturvårdsverkets webbplats. Se även webbplatsen www.miljostatistik.se för att läsa mer om statistiska analyser.

Plats/stationsval

Val av lokaler bör baseras på att belysa regional påverkan liksom inverkan av meteorologiska parametrar så som temperatur, det vill säga, att mätningarna ska utföras i bakgrundsområden t.ex. vid kusten samt vid olika breddgrader. Samordning mellan olika stationer är viktig. Det är strategiskt att utnyttja etablerade mätstationer för metaller i luft, eftersom samband med andra luftföroreningar och meteorologiska parametrar då kan användas vid utvärdering av data.

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 för mätning av metaller på PM10-fraktionen, samt luftintaget för provtagning av kvicksilver i luft ska placeras fritt med öppningen horisontellt över marken på 1,5–2,0 meters höjd (Figur 1 och 2). Marken under och runt provtagaren ska vara fri från sly och annan vegetation som kan påverka luftströmningen. För att undvika eventuell påverkan från omgivande träd, byggnader etc. ska vinkeln från provtagaren till närmaste träd eller dylikt vara högst 30°. Placering nära en sluttning ska undvikas, och topografien i närheten av provtagningsytan får inte vara sådan att det medför stora störningar av luftens rörelser. För att undvika påverkan av lokalt emitterade partiklar ska provplatsen inte ligga nära en väg eller parkeringsplats. Den ska inte heller ligga nära åkermark eller vara utsatt för emissioner från anläggningar för lokal uppvärmning.



Figur 1. Placeringskriterier angående provplats



Figur 2. Placering av luftintaget för mätning av kvicksilverspecier i luft med automatisk metod. Här visas instrumentet Tekran 2537B, 1130/1135.

Mätprogram

Variabler

De variabler som kan vara relevanta att mäta i luft 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 och luftvårdskonventionen.

Följande ämnen kan vara relevanta att mäta;

- Nickel
- Kadmium
- Arsenik
- Bly

- Koppar
- Zink
- Krom
- Kobolt
- Mangan
- Vanadium
- Totalt gasformigt kvicksilver (TGM)
- Totalt partikulärt kvicksilver (TPM)

Inom ramen för Naturvårdsverkets delprogram för metaller i luft och nederbörd mäts även gasformigt elementärt kvicksilver (GEM), gasformigt oxiderat kvicksilver (GOM) och partikulärt kvicksilver (TPM).

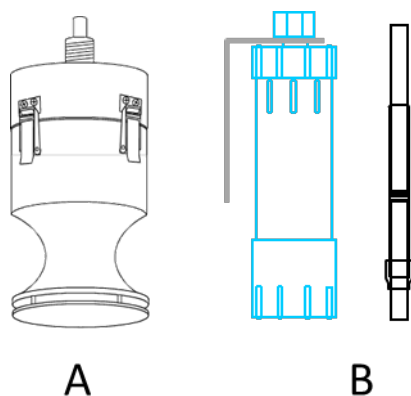
En översiktstabell över variabler och tidsperioder presenteras i Bilaga 1.

Frekvens och tidpunkter

Provtagningen bör göras på vecko- eller månadsbasis, d.v.s. att prov insamlas under en vecka eller en månad. Frekvensen beror på vilken upplösning som önskas. Tidsfrekvens av kvicksilverspecier i luft med automatisk metod är beroende på specie, då oxiderade former av kvicksilver förekommer i låga nivåer krävs en längre mätperiod (4 h) än vid mätning av elementärt kvicksilver (5 min). Eftersom variationerna i metallhalter i luft kan vara stora mellan olika år bör, som påpekats, denna typ av mätprogram vara uttalat långsiktigt för att kunna säkerställa trender. En period på 10 år bör därför ses som ett minimum.

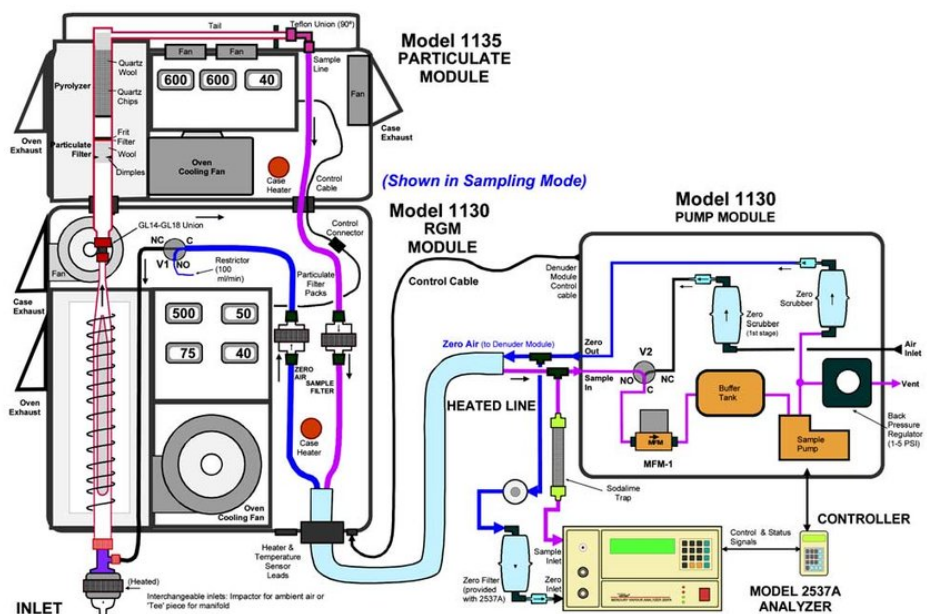
Observations/provtagningsmetodik

I Figur 3 visas en filterhållare för PM₁₀ provtagning för analys av metaller, samt en filterhållare och skyddshuv för provtagning av totalt partikulärt kvicksilver (TPM). Provtagningsmetodiken för PM₁₀ provtagningen finns beskriven i Referens 2 samt i övervakningsmanualen/undersökningstypen: Föroreningar i luft – Dygnsmedelvärden (partiklar). För att få tillräcklig tidstäckning kan förslagsvis luft insamlas intermittent på filter på månadsbasis. Analysmetod är lämpligen ICP-MS.



Figur 3. PM₁₀-provtagare (A) och provtagare för totalt partikulärt kvicksilver (TPM, B).

Mätningar av kvicksilverspecier med automatisk metod kan utföras med till exempel en Tekran 2537 CV-AFS kvicksilverinstrument ihopkopplad med en Tekran 1130 för GOM-provtagning och analys samt en Tekran 1135 för TPM-provtagning och analys, se principen för mätningarna i Figur 4.



Figur 4. Princip för mätning av kvicksilverspecier i luft med automatisk metod (här exempel med instrument Tekran 2537B, 1130/35).

UTRUSTNINGSLISTA

Mätutrustningen bör lämpligast placeras ovanpå en mätbod. Vilken utrustning som krävs framgår av referenserna 2, 4, 7 och 8, samt bilaga 2. Utrustningen för mätning av kvicksilverspecier i luft kan utgöras av ett mätsystem bestående av komponenter som visas i Figur 4.

Tillvaratagande av prov, analysmetodik

Metallerna nickel, kadmium, arsenik, bly, koppar, zink, krom, kobolt, mangan och vanadium kan insamlas på membranfilter med hjälp av en PM₁₀-provtagare, se Figur 1. Provtagaren är då kopplad till en membranpump och luftvolymen kan mätas med ett gasur kopplad direkt till utgående luft från pumpen. Provtagarens intag bör vara utformat så att partiklar med en aerodynamisk diameter mindre än 10 µm passerar intaget vid ett bestämt luftflöde genom provtagaren. Filtren kan analyseras genom syrauppslutning och analys med Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

Gasformigt kvicksilver (Hg⁰) har förmågan att bilda amalgam med guld. Därför kan luft sugas genom en s.k. guldfälla, bestående av ett kvartsglasrör innehållande en matris med ytor av rent guld (7, 8). Vid analys leds då argon genom guldfällan

samtidigt som den upphettas. Allt kvicksilver avgår då i elementär form och kan detekteras med Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy (CV-AFS).

Partikulärt kvicksilver kan samlas på kvartsglasfiberfilter. Filterhållaren utgörs då av ett kvartsglasrör. Vid analys upphettas filterhållaren till 800 °C (4, 5, 6), varvid allt kvicksilver förångas och överförs till elementärt kvicksilver. Kviksilverårgan koncentreras på en guldfälla som i sin tur analyseras enligt ovan.

Liknande princip för analys används i den automatiska utrustningen för att mäta kvicksilverspecierna GEM, GOM och TPM i luft. Principen för detta är då att gasformigt elementärt kvicksilver (GEM) uppsamlas på guldfälla som upphettas och detekteras med CV-AFS. Gasformigt oxiderat kvicksilver uppsamlas under 4 h på en KCl-belagd glasdenuder som sedan hettas upp och överförs till elementärt kvicksilver som mäts med CV-AFS. Partikulärt kvicksilver samlas upp i en partikelfälla under 4 h. Fällan hettas sedan upp för att förångas och överförs till elementärt kvicksilver som detekteras med CV-AFS.

Fältprotokoll

Ett exempel på fältprotokoll finns i bilaga 3. Där ska anteckningar bl.a. föras om provdatum, provtid och diverse anmärkningar.

Bakgrundsinformation

En beskrivning av stationen samt dokumentation av de provtagnings- och analysmetoder som används ska hållas aktuella och inrapporteras till datavärd.

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 (spårämnen). En viktig parameter vid provtagningen är mätningen av volym. De gaser som används måste kontinuerligt kontrolleras/kalibreras. Man bör även varje år kontrollera att provutrustningen inte läcker.

Byte av utrustning till det automatiska systemet för mätning av kvicksilverspecier i luft ska göras av utbildad personal enligt dokumenterade bytesrutiner.

Provtagning och kemisk analys ska utföras med ackrediterade metoder eller med metoder som innehåller motsvarande kvalitetsrutiner.

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 för luftkvalitet. 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”.

Analyserna av respektive prov ger massan av respektive tungmetall i den luftvolym som har provtagits. Koncentrationer räknas ut genom att man dividerar analysvärdet med provtagningsvolymen. Denna koncentration utgör ett medelvärde för hela provtagningstiden.

Variationer i metallhalterna i luft presenteras lämpligen i diagram, som funktion av tiden.

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. Vid utvärdering av analysresultaten kasseras uppenbart kontaminerade prover. 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.

Tids- och kostnadsuppskattning

Fasta kostnader: Kostnaderna för att sätta upp provpunkter samt för provtagningsutrustning, provbyten etc. är beroende av vilken omfattning mätprogrammet har och vilka samordningsvinster som kan göras inom programmet.

Analyskostnader: Prisexempel analyskostnader (2021 års prisnivå) för metaller i luft är ca 1 340 kr per prov (10 metaller). Motsvarande kostnad för kvicksilver i gasfas är 785 kr och för partikulärt kvicksilver ungefär 1170 kr. Månadskostnad för mätning av kvicksilverspecier i luft, inklusive förberedelser, utrustning, service, resor och utvärdering är ca 60 000 kr/månad.

Tidsåtgång:

Provbyten uppskattas ta cirka 20 minuter per prov. Förberedelser och byte av utrustning för det automatiska systemet för kvicksilverspecier i luft tar ca 2 h/vecka. Utöver detta krävs även tid för förberedelser, resor samt efterbehandling.

Övrigt

-

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
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

En metodreferenslista, nödvändig litteratur för att utföra själva undersökningen.

1. Direktiv 2004/107/EG om arsenik, kadmium, kvicksilver och polycykliska aromatiska kolväten i luft.
2. Persson, Karin. 2001. Luftkvaliteten i Sverige sommaren 2000 och vintern 2000/01. Resultat från mätningar inom URBAN-projektet. IVL Rapport B 1426 B (Bilaga 5).
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. Lu, J. Y., Schroeder, W. H., Berg, T. Munthe, J., Schneeberger, D., Schaedlich, F., 1998. A device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air. *Analytical Chemistry* 70, 2403-2408.
5. Munthe, J., Wängberg, I., Pirrone, N., Iverfeldt, Å, Ferrara, R., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Gårdfelt, K., Keeler, G., Lanzillotta, E., Lindberg, S.E., Lu, J., Mamane, Y., Nucaro, E., Prestbo, E., Schmolke, S., Schroeder, W.H, Sommar, J., Sprovieri, F., Stevens, R.K., Stratton, W., Tuncel, G., Urba, A., 2001. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment*, Vol. 35/17, 3007-3017.
6. Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, Å., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Ferrara, R., Gårdfeldt, K., Kock, H., Lanzillotta, E., Mamane, Y., Mas, F., Melamed, E., Nucaro, E. Osnat, Y., Prestbo, E., Sommar, J., Spain, G., Sprovieri, F., Tuncel, G. 2001. Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean Region. *Atmospheric Environment* Vol 35/17, 3019-3025.
7. Brosset, C., 1987. The behaviour of mercury in the physical environment. *Water, Air and Soil Pollut.* 34, 145-166.
8. Bloom, N.S. and Fitzgerald, W.F., 1988. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with

cold vapor atomic fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* 209, 151-161.

9. GMOS Standard Operational Procedure-methods for the determination of speciated ambient Hg (<http://www.gmos.eu/>).

Uppdateringar, versionshantering

Version 1:0, 2003-08-25. Ny undersökningstyp.

Version 1:1, 2010-02-15. Ett flertal ändringar och uppdateringar.

Version 1:2, 2010-12-01. Ett flertal ändringar och uppdateringar.

Version 1:3, 2011-03-07. Uppdatering.

Version 1:3, 2013-02-13. IVL (författaren) har uppdaterat undersökningstypen.

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

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

Bilaga 1. Variabeltabell

Tabell med kvalitetskrav för ingående variabler

Område	Företeelse	Determinand ¹	Metodmoment	Enhet / klassade värden	Statistisk värdetyp	Prioritet	Frekvens och tidpunkter	Referens till provtagnings- eller observationsmetodik (alt bifoga som bilaga)	Referens till analysmetod (alt bifoga som bilaga)
	Luft	Nickel	PM ₁₀	ng/m ³	Månadsmedelvärde	1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Kadmium	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Arsenik	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Bly	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Zink	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Koppar	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Krom	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Kobolt	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Mangan	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Vanadin	PM ₁₀	ng/m ³		1	Månad	Ref. 2	Ref. 3
		Totalt gasformigt kvicksilver (TGM)	Guldfälla	ng/m ³		1	Dygnsprov	Ref. 7, 8	Ref 7, 8
		Totalt partikulärt kvicksilver (TPM)	Minitrap	pg/m ³		1	Dygns/vecko prov	Ref. 4,	Ref 4, 5, 6
		Gasformigt elementärt kvicksilver (GEM)	Tekran 2537B CV-AFS	ng/m ³		2	5 min	Ref. 9	Ref. 9
		Gasformigt oxiderat kvicksilver (GOM)	Tekran 1130 + Tekran 2537B CV-AFS	pg/m ³		2	4 h	Ref. 9	Ref. 9
	Partikulärt kvicksilver (HgP)	Tekran 1135 + Tekran 2537B CV-AFS	pg/m ³	2	4 h	Ref. 9	Ref. 9		

¹ I de flesta fall liktydigt med *Mätvariabel*, se sid. 4.

Bilaga 2. Utrustningslista

Utrustning för luftprovtagning av metaller på PM₁₀:

- Pump
- Gasmätare
- Provhållare, filter
- Luftslangar

Utrustning för luftprovtagning av kvicksilver på fälla:

- Pump
- Gasmätare
- Guldfälla, kvartglasfiberfilter
- Luftslangar

Bilaga 3. Fältprotokoll

Provplats _____

Provplatsens koordinater enligt gällande koordinatsystem

N: _____

E: _____

Prov nr _____

Datum, start _____

Datum, slut _____

Namn på fältpersonal och i förekommande fall företagsnamn:

Signatur av den som gjort ställt upp utrustning, kollat funktion, gjort provbyte m.m.

Anmärkningar _____

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>