

Programområde: **Sötvatten**

Undersökningstyp: **Vattenkemi i vattendrag**

Mål och syfte med undersökningstypen

Vattenkemisk undersökning av vattendrag syftar till att beskriva tillstånd och förändringar med avseende på kemiska förhållanden (inkluderande livsvillkor för biota). Resultaten används för att bedöma mark- och vattenområdets tillstånd och påverkan av luftföroreningar, utsläpp, markanvändning och andra ingrepp eller åtgärder inom avrinningsområdet. Resultaten kan också ge underlag för beräkningar av ämnestransporter.

Att tänka på

Förhållandena i ett vattendrag uppvisar en tidsmässig variation med olika varaktighet och regelbundenhet. Nederbörd och hastig snösmältning ger variationer under perioder av timmar eller dygn. Årstidernas växlingar ger upphov till en mer eller mindre regelbunden och för regionen karaktäristisk säsongsvariation. Klimatvariationer och mänsklig påverkan resulterar i förändringar över perioder av år. Ju mindre vattendraget är, desto mer variabla är förhållandena. En anpassning av provtagningstid och -frekvens till förhållandena i det enskilda vattendraget är naturligtvis allmänt sett önskvärd. Av praktiska skäl måste dock oftast prover tas med en hög grad av likformighet mellan olika vattendrag. Detta innebär vissa begränsningar när det gäller möjligheten att skatta nivåer av och förändringar i ämnens förekomst i vattenmiljön.

Utgående från undersökningens huvudsakliga syfte kan tre olika programtyper särskiljas, med olika provtagningsfrekvens och variabelinnehåll.

- Den första typen av undersökning syftar till att mäta halter av ämnen för att karaktärisera flöden inom och ut ur avrinningsområden. Det kan gälla arealförluster från små avrinningsområden, transporter mellan och fastläggning i olika delar av ett avrinningsområde eller tillförseln av ämnen till sjöar eller hav. För denna typ av undersökning rekommenderas en provtagningsfrekvens om minst 12 ggr per år (månatligen). I vattendrag med ett avrinningsområde <math><100 \text{ km}^2</math> bör provtagningsfrekvensen intensifieras under perioder med hög och variabel vattenföring. De vattenkemiska undersökningarna skall kombineras med flödesmätningar (eller modellberäkningar) av vattenföringen så att ämnestransporter kan beräknas.

- Den andra typen av undersökning syftar till att mäta halter av ämnen för att fastställa nivåer i förhållande till vissa riktvärden. Denna typ av undersökning (på engelska compliance monitoring) kan komma att bli mer allmänt förekommande i takt med att miljömål fastläggs i ökad utsträckning. Allmänt sett bör mätintensiteten anpassas till variationen hos den enskilda variabeln, samt till avstånd till och därmed risk för över- eller underskridande av målet. I dagsläget föreslås här en generell frekvens av sex ggr per år (SNV Allmänna Råd 86:3, SNV Rapport 4190), men denna rekommendation kan komma att ändras med ökad kunskapsuppbyggnad.
- Den tredje typen av undersökning syftar till att ge viss bakgrundsinformation till biologiska undersökningar i vattendraget. Här rekommenderas att vattenkemisk undersökning sker samtidigt med den biologiska, normalt 1 gång per år. Det bör betonas att denna frekvens inte ger underlag för någon mer ingående utredning av samband mellan biologiska och vattenkemiska förhållanden.

En vattenkemisk undersökning skall ofta ge underlag för beräkning av belastningstillskott från olika föroreningskällor inom avrinningsområdet. Härvid är det lämpligt att dela upp vattendraget i sektioner vid logiska brytpunkter, t.ex. vid övergångar mellan olika markslag, i biflödesmynningar, upp- och nedströms punktkällor respektive nedströms ”opåverkade” referensområden. Det är viktigt att poängtera att punktkällornas haltförhöjande effekt kan beräknas med stöd av utsläppskontrollen och vattendragets vattenföring, vilket innebär att vattenkemisk provtagning i vissa fall inte behöver utföras upp- och nedströms varje enskild punktkälla. Den inbördes påverkan mellan de olika punktkällorna beräknas med stöd av utsläppskontrollen. Det är givetvis onödigt att mäta nedströms utsläpp som är så små att de inte ens teoretiskt kan ge upphov till mätbara halter i recipienten.

Strategi

I övervakningsprogram ska fasta provtagningspunkter användas. Provtagningspunkten placeras så att provet blir representativt för den sträcka av vattendraget som skall övervakas. Det innebär att punkten ska vara belägen i den centrala delen av strömfåran, och på sådant avstånd från lokala utsläppskällor och tillrinnande biflöden att omblandning av vattnet hunnit ske. I större vattendrag kan det vara nödvändigt att undersöka förekomsten av vertikala och horisontella skiktningar för att bedöma om provtagningspunkten är representativ för vattendraget.

Vid provtagning tas endast ett ytprov (0,5 m djup, eller grundare om vattendjupet är mindre). Lämplig provtagningsfrekvens varierar med övervakningsprogrammets syfte enligt vad som beskrivits ovan. För alla program som syftar till att noggrant beskriva tillstånd och förändringar av ämneshalter eller -transporter rekommenderas, som minimum, månatliga provtagningar under hela året.

För program som syftar till att fastställa nivåer på ämneshalter i förhållande till riktvärden rekommenderas minst sex provtagningar per år. Ett provtagningstillfälle bör då förläggas till den månad då vattenföringen normalt är störst, och övriga provtagningar bör ske med två månaders mellanrum.

Statistiska aspekter

Vid upprepade mätningar av vattenkemiska förhållanden uppvisar resultaten alltid en

variation. Denna variation kan bestå av många olika komponenter, t.ex. säsongvariation, cykliska förlopp, trender och oregelbunden (slumpmässig) variation. Ett viktigt syfte med alla övervakningsprogram är att särskilja trender från annan variation. En grundläggande förutsättning för att uppfylla detta syfte är att mätningarna bedrivs långsiktigt, eftersom mellanårsvariationerna kan vara naturligt stora. För att upptäcka och säkerställa trender i ett vattendrags kemiska förhållanden krävs oftast tidsserier som överstiger 10 år.

Variabler och tidsperioder

De variabler som bör ingå i undersökningstypen, och de som optionellt kan inkluderas, finns angivna i Tabell 1. Aluminium bör ingå vid undersökningar av vattendrag som är påverkade av försurning eller som är naturligt sura. Analyser av tungmetaller i vatten är relativt kostsamma, och är främst motiverade vid övervakning av vattendrag som är direkt påverkade av metallkontaminering eller försurning.

I vattendrag där det finns långa tidsserier och där man under lång tid analyserat Kjeldahl-N istället för Total-N och/eller CODMn istället för TOC bör man analysera med båda metoderna för att inte förlora möjligheten att utvärdera hela tidsserien m.a.p. trender.

Metoder

Provtagningsmetodik och nödvändig utrustning finns beskrivna i BIN SR11 (SNV Rapport 3108). För en del variabler anges i Tabell 1 den standardiserade metod som skall användas vid analys. För övriga variabler skall den analysmetod som används vara jämförbar med Svensk Standard, ISO- (International Standards Organization) eller CEN-standard (European Committee for Standardization). Inom ett övervakningsprogram bör varje variabel alltid analyseras med samma metod för att undvika systematisk variation. I vissa fall, t.ex. vid analyser av närsalter, är analysresultaten metodberoende, medan resultaten vid bestämning av t.ex. katjoner är relativt oberoende av vilken metod som använts.

Bakgrundsinformation

Vid provtagning skall fältprotokoll upprättas i överensstämmelse med vad som anges i BIN SR11 (SNV Rapport 3108). Avrinningsområdets area uppströms provtagningspunkten skall beräknas. Kända utsläppförhållanden, liksom markanvändning och vegetationstyper inom inom avrinningsområdet, bör karteras. Ytterligare information om förhållandena i avrinningsområdet förbättrar möjligheterna att utvärdera resultaten. Undersökning av vattenkemi kan därför lämpligen kombineras med undersökningstyperna "Geokemisk kartering" och "Nederbörds kemi".

Kvalitetssäkring

Provtagning skall utföras enligt beskrivning i BIN SR11 och av personal som är utbildad i enlighet med SNFS 1990:11 MS29. Analyser skall göras vid ackrediterade laboratorier där interkalibreringar och normal, rutinmässig kvalitetskontroll av analysförfarande och analysresultat ger en god kvalitet på analysdata.

Vid validering av data skall resultaten kontrolleras logiskt, t.ex. med avseende på jonbalans, halter av närsalter och organisk substans. Förhållandena mellan de olika närsaltkomponenterna och organisk substans är ofta relativt konstanta, vilket underlättar en kvalitetskontroll. Uppenbart felaktiga resultat ska strykas. Om inga felaktigheter kan konstateras vid kontroll av misstänkta värden bör dessa stå kvar, ev. med en kommentar.

Utvärdering, rapportering, presentation

Resultat från ett övervakningsprogram bör sammanställas och utvärderas med jämna mellanrum. Utvärderingar bör utföras av personer med erkänd kompetens och erfarenhet av vattenkemiska undersökningar. En årlig datasammanställning bör publiceras för att göra data tillgängliga för olika användare, och grunddata skall finnas tillgängliga i digital form. En mer genomgripande utvärdering kan lämpligen göras vart 3:e - 5:e år.

Det sätt på vilket resultaten utvärderas är givetvis beroende av syftet med programmet. Vid all utvärdering utgör dock ett jämförande moment en viktig del, och jämförelser med någon typ av referensundersökning skall alltid göras. Redan då ett övervakningsprogram planeras och påbörjas bör det vara klart vilka jämförelser som ska göras, och fr.a. vilka referenser som skall utnyttjas.

En referens kan utgöras av en opåverkad referenspunkt eller referensvattendrag med i övrigt likartade förhållanden. En annan typ av referens finns inbyggd i tidsserier, där det jämförande momentet består av en tidsserieanalys eller jämförelse med provtagningar som genomförts före en känd påverkan. En tredje typ av referens innebär jämförelse med undersökningar av andra likartade situationer. Ytterligare en möjlighet är att använda modeller/ekvationer för beräkning av bakgrundskoncentrationer. I bästa fall har dessa en sådan underbyggnad att de kan sägas utgöra en generell modell, med vilken erhållna resultat kan jämföras.

I Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag (SNV Allmänna Råd 90:4) beskrivs ett system för bedömning av vattenkvalitet, omfattande näringsförhållanden, syretillstånd, ljusförhållanden, surhetstillstånd och försurning samt förekomst av metaller. Vid bedömning av enskilda vattendrags tillstånd och påverkan ska dessa bedömningsgrunder användas som jämförelseunderlag i utvärderingen.

Datalagring, datavärd

Resultaten från varje provtagning lagras digitalt som grunddata tillsammans med uppgifter om provtagningsplats och analysmetodik, och levereras årligen på överenskommet sätt till datavärden. Kontroll av datamaterialets kvalitet ska vara gjord före leverans.

Datavärd inom nationell miljöövervakning: Institutionen för miljöanalys, SLU.

Kostnadsuppskattning

Analyskostnaden för obligatoriska variabler är ca. 800 kr per provtagning (april 1994). Kostnaden för provtagningsutrustning är ca 6000 kr för en Ruttner-hämtare. Själva provtagningen tar ca. 5 min. Därtill kommer kostnader för restid, reseersättning, eventuella frakt- och portokostnader samt bearbetning och utvärdering. Den totala kostnaden beror i viss utsträckning på hur rationellt provtagning och analys kan ske, och om samordningsvinster kan

görs med andra provtagningar eller analyser.

Rekommenderad litteratur

- ISO 1980. Water Quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes. ISO 5667/1.
- ISO 1982. Water Quality - Sampling - Part 2: Guidance on sampling techniques. ISO 5667/2.
- ISO 1985. Water Quality - Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples. ISO 5667/3.
- ISO 1987. Water Quality - Sampling - Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made. ISO 5667/4.
- SNFS 1990:11 MS29. Kungörelse med föreskrifter om kontroll av vatten vid ackrediterade laboratorier m.m. Till denna kungörelse finns även SNV Allmänna Råd 90:14.
- SNV Allmänna Råd 86:3. Recipientkontroll vatten. Naturvårdsverket 1986
- SNV Rapport 3075. Recipientkontroll Vatten, Metodunderlag. Avsnitt 4. Vattenkemi. Naturvårdsverket 1985.
- SNV Rapport 3108. Recipientkontroll Vatten, Del 1, Undersökningsmetoder för basprogram. Naturvårdsverket 1986.
- SNV Rapport 4190. Samordnad recipientkontroll - erfarenheter och förslag till framtida utformning. Naturvårdsverket 1993.
- UNESCO/WHO/UNEP. 1992. Water Quality Assessments. A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring. Chapman & Hall, London, 585 s.

Tabell 1. Variabellista för undersökningstypen Vattenkemi i vattendrag.

Variabelnamn	Enhet	Obligatorisk /optionell	Analysmetod*
Temperatur	°C	Obl.	
Konduktivitet	mS/m	Obl.	SS EN 27888
pH		Obl.	SS 028122
Ca	mekv/l	Obl.	SS 028161
Mg	mekv/l	Obl.	SS 028161
Na	mekv/l	Obl.	ISO 9964-1 alt. ISO 9964-3
K	mekv/l	Obl.	ISO 9964-2 alt. ISO 9964-3
Alkalinitet/aciditet	mekv/l	Obl.	SS EN ISO 9963-2 ^c
SO ₄	mekv/l	Obl.	SS EN ISO 10304-1
Cl	mekv/l	Obl.	SS EN ISO 10304-1
NH ₄ -N	µg/l	Obl.	SIS 02 81 34
NO ₂ +NO ₃ -N	µg/l	Obl.	SS 028133

Variabelnamn	Enhet	Obligatorisk /optionell	Analysmetod*
TOT-N ^a	µg/l	Obl.	SS 028131
PO ₄ -P	µg/l	Obl.	SS 028126
TOT-P	µg/l	Obl.	SS 028127
TOC ^b	mg/l	Obl.	SS 028199
Absorbans/färg	abs/5cm	Obl.	SS -EN ISO 7887
Syrgas	mg/l	Obl.	SS EN 25813, SS EN 25814
Klorofyll <i>a</i>	µg/l	Obl.	SS 028146
Siktdjup	m	Obl.	SS-EN 27027 (del 2, 2.2)
Si	µg/l	Obl.	Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed 1995, 3120B(ICP Method)
Fe	µg/l	Opt.	SS 028183, SS 028184
Mn	µg/l	Opt.	SS 028183, SS 028184
Al	µg/l	Opt.	SS 028210

I sjöar påverkade av metaller

Variabelnamn	Enhet	Obligatorisk /optionell	Analysmetod*
Cu	µg/l	Opt.	SS 028183, SS 028184
Zn	µg/l	Opt.	SS 028183, SS 028184
Cd	µg/l	Opt.	SS 028183, SS 028184
Pb	µg/l	Opt.	SS 028183, SS 028184
Hg	ng/l	Opt.	SS 028183, SS 028184
Cr	µg/l	Opt.	SS 028183, SS 028184
Ni	µg/l	Opt.	SS 028183, SS 028184

^a Ev. kompletterat med analys av Kjeldahl-N (se text)

^b Ev. kompletterat med analys av CODMn enligt SS-EN ISO 8467

^c Angiven analysmetod gäller för alkalinitet

Beräknade variabler:

$$\text{ANC} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+ - (\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)) \quad (\text{mekv/l})$$

$$\text{ORG-N} = \text{TOT-N} - \text{NH}_4\text{-N} - (\text{NO}_2 + \text{NO}_3\text{-N}) \quad (\mu\text{g/l})$$

$$\text{Residual-P} = \text{TOT-P} - \text{PO}_4\text{-P} \quad (\mu\text{g/l})$$

* Likvärdig analysmetod får även användas. Med likvärdig analysmetod menas metod som ger samma resultatnivå och har minst lika bra repeterbarhet som den angivna metoden. Laboratoriet måste visa och dokumentera att den likvärdiga metoden uppfyller dessa krav.

Ersatt