

Programområde:

Luft

Undersökningstyp:

**Partikulära och
gasformiga
kväveföreningar i luft,
månadsmedelvärden**

Författare: Se avsnittet ”Författare och övriga kontaktpersoner”.

Bakgrund och syfte med undersökningstypen

Naturen är anpassad till en viss deposition av vattenlösliga kväveföreningar. En förhöjd deposition kan öka vegetationens tillväxthastighet. En kraftigt förhöjd deposition kan gynna vissa arter på bekostnad av andra som då slås ut. Detta leder ofta till en minskad biodiversitet. Det är mycket svårt att mäta torrdepositionen av vattenlösliga kväveföreningar direkt. Den kan uppskattas ur lufthalten och kända depositionshastigheter för olika vegetationstyper. Depositionshastigheten är mycket högre för gasformiga vattenlösliga kväveföreningar än för partikulära. För ammoniak är den dessutom dubbelriktad (den har en jämviktshalt). Det är därför väsentligt att mäta gas- och partikelhalterna separat.

Det är sedan länge känt att filtrering av luft leder till att den jämvikt som rådde mellan gas och partikelfas i atmosfären förskjuts, speciellt för ammoniak. Bästa sättet att separera dem är genom diffusion i en gasavskiljare, även kallad för denuder. Sedan mäts totalhalten gas och partiklar med en filterpack på de nationella bakgrundsstationerna inom EMEP, se undersökningstyp ”Föroreningar i luft, dygnsmedelvärden”.

Samordning

Mätningarna samordnas med filterpackmätningar som mäts enligt undersökningstypen Föroreningar i luft, dygnsmedelvärden och som har en lång tidsserie. Filterpackmätningarna utgör även en kvalitetskontroll av totalhalten gasformiga + partikulära vattenlösliga kväveföreningar.

Strategi

Oxiderade former (salpetersyra/partikulärt nitrat) samt reducerade former (ammoniak/partikulärt ammonium) mäts var för sig. Data används bl.a. för att validera modellberäkningar. Data skickas både till EMEP och EU-projektet NitroEUrope, förkortat NEU. Mätningarna är viktiga för kritiska belastningsgränserna för försurning och eutrofiering.

Statistiska aspekter

Månadsmedelvärden mäts för att man ska se den säsongsmässiga variationen och samtidigt hålla kostnaderna nere.

För att välja lämplig statistisk bearbetning se 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

Salpetersyra/nitrat-partiklar är den mest stabila formen av kväveoxider i luft och är slutprodukten i kväveoxidemissionens omvandling i atmosfären. Omvandlingen (oxidationen) sker inte speciellt snabbt. Eftersom utgångsämnen NO och NO₂ inte är vattenlösliga kan de transporteras långa sträckor innan de oxiderats till HNO₃/NO₃⁻ och deponeras. Det finns inga primära källor för HNO₃ varför man inte behöver tänka på det vid stationsvalet. Depositionshastigheten är däremot extremt hög, vilket medför att utrustningen inte får sitta för nära marken eller en vägg.

Även ammoniak och ammoniumpartiklar är stabila och mycket vattenlösliga former i atmosfären. Till skillnad från salpetersyra emitteras ammoniak direkt i en vattenlöslig form och deponeras därför i stor utsträckning nära källan. Detta har stor betydelse för stationsvalet.

Mätningar inom den nationella övervakningen sker endast på en plats, den svenska EMEP-station som har de högsta halterna.

Mätprogram

Variabler

Tabell 1. Standardiserad beskrivning av undersökningstypen.

<i>Område</i>	<i>Företeelse</i>	<i>Mätvariabel (Determinand)</i>	<i>Metodmoment</i>	<i>Enhet / klassade värden</i>	<i>Statistisk värdetyp</i>	<i>Prioritet</i>	<i>Frekvens och tidpunkter</i>	<i>Referens till provtagnings- eller observationsmetodik</i>	<i>Referens till analysmetod</i>
Mätstation	Luft	HNO ₃ -N-halt NO ₃ -N-halt NH ₃ -N-halt NH ₄ N-halt	Lakning i vatten	µg N/m ³	Månadsmedelvärde	1	kalendermånad	Ref. 1	

Frekvens och tidpunkter

Utrustningen är konstruerad för månadsprovtagning vilket också används på samtliga stationer i Europa (Ref. 1). Fördelningen gas/partiklar mättes för HNO₃/NO₃⁻ under ett år i Sverige (Ref. 2). Fördelningen varierade inte särskilt mycket under året. Fördelningen

$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ varierar däremot kraftigt under året (Ref. 3). Mätfrekvensen bör vara kontinuerlig med provtagning på månadsbasis under minst ett år.

Observations/provtagningsmetodik

Salpetersyra, HNO_3 har extremt hög depositionshastighet till de flesta material och måste därför samlas in först. Den fångas upp i en KOH-belagd gasavskiljare (denuder). Man vet att HNO_2 och NO_2 kan interferera. Det är ett litet problem i regional bakgrundsluft men kan vara ett allvarligt problem i urban luft. Anledningen till att KOH valts trots att det finns mer interferensfria beläggningar är att även halten SO_2 erhålls då. På mätstationen Vavihill mäts visserligen SO_2 -halten på annat vis, men denna teknik (DELTA "DENuder for Long Term Atmospheric sampling") är tänkt att användas på platser som saknar SO_2 -mätning. DELTA boxen används idag på fler än 50 platser runt om Europa. Man får på så vis jämförbara data över hela Europa, vilket kan vara ett problem om olika tekniker används. Här används mätningen av SO_2 -halten användas som en kontrollparameter. Provtagningseffektiviteten är ca 90 % i HNO_3 -denudern. Effektiviteten kontrolleras alltid genom att koppla två likadana denudrar i serie och analysera bägge. Efter en 180° böj går luften igenom en denuder för ammoniak, NH_3 . Även här monterar två stycken i serie och analyseras. Slutligen fångas partikelfasen upp på ett KOH-impregnerat filter, som sedan analyseras m.a.p. nitrat, NO_3^- och sulfat, SO_4^{2-} . Ammonium i partiklarna förångas på detta filter och fångas upp i ett bakomvarande citronsyra-impregnerat filter.

Provbyte ska ske vid månadsskiftet. Utrustningen bör dessutom kontrolleras i samband med andra provbyten på stationen. Luftflödet (endast 0,3 l/min) bör ibland även kontrolleras med en rotameter direkt på insuget.

Utrustningslista

DELTA-boxen innehåller allt nödvändigt material för provtagningen, pump gasur, filterhållare och denuders. Dessutom behövs extra denuders med förslutningar, extra filterhållare och extra böj mellan de olika denudertyperna. På laboratoriet behövs utrustning för att belägga denudrarna.

Tillvaratagande av prov, analysmetodik

Ett fältprotokoll ska skrivas på mätplatsen (bilaga 1) och skickas tillsammans med utrustningen till laboratoriet där det sparas. HNO_3 -denudrarna respektive filter för NO_3^- infångning lakas i vatten och analyseras med jonkromatografi. Sulfathalten i denudern representerar svaveldioxid och SO_4^{2-} på filtret sulfatinnehållet i partiklarna. NH_3 denuder respektive filter för NH_4^+ infångning lakas också i vatten och analyseras med FIA (Flow Injection Analysis).

Fältprotokoll

Fältprotokollet visas i bilaga 1.

Bakgrundsinformation

Resultaten ska först och främst användas av modellerarna som är knutna till EMEP och NEU. Övrig utvärdering kan ske med hjälp av de variabler som tas fram för EMEP-stationen såsom

NH_4^+ och NO_3^- -halterna i nederbörd, NO_2 -halten, PM_{10} -halten, lufttrajektorien (beräknas av DNMI), jämvikten $\text{NH}_{3(g)} + \text{HNO}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}$ vilken beror av lufttemperatur och luftfuktighet.

Kvalitetssäkring

Resultaten från filterpack (dygnsmedelvärden) ger en mycket bra kvalitetskontroll. Vad gäller fördelningen mellan gas och partiklar så finns inte så mycket erfarenhet i Sverige, se dock under rubriken ”Frekvens och tidpunkter”.

Provtagningsflödet bör kontrollerats med extern utrustning på plats en gång per år.

Fältarbete: Förutom en skriftlig instruktion har personalen instruerats praktiskt på plats.

Laboratorieanalyser: IVL deltar i EMEPs interkalibreringar och har tidigare jämfört denuderteknik med filterpack (Ref. 4).

Rapporteringen: Resultaten kontrolleras utifrån tidigare erfarenheter med filterpack. Halterna Total NO_3^- ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) och Total NH_4^+ ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) samvarierar kraftigt. Halterna Total NH_4^+ är ungefär dubbelt så höga som halterna total NO_3^- i luft.

Databehandling, datavärd

De månadsvisa resultaten för ingående variabler, tillsammans med beskrivning av stationen samt information om laboratoriet samt vilka provtagnings- och analysmetoder som används, ska årligen lämnas till IVL som är datavärd (om en överenskommelse har träffats om lagring av resultaten hos datavärden). Dessutom ska det tydligt framgå om eventuella mindre-änvärden (<) avser detektionsgräns, kvantifieringsgräns eller annan rapporteringsgräns.

Resultaten bearbetas i Excel och slutresultatet d.v.s. halterna i luft skickas till den nationella datavärden.

Datavärden lagrar grunddata och bearbetade data för enkel distribution till användare:

IVL Svenska Miljöinstitutet AB
Box 5302
400 14 Göteborg
Tel: 031– 725 62 45
datamanager@ivl.se

Rapportering, utvärdering

Resultaten rapporteras dessutom till EMEP och NEU.

Kostnadsuppskattning

Fasta kostnader (2013)

Provtagningsutrustningen kostar ca 10 000 kr.

Analyskostnader (2013)

Ca 25 000 kr per år eller ca en veckas arbete per år.

Tidsåtgång

Provtagningen tar ca en timme per månad om inga problem uppstått.

Övrigt

Författare och övriga kontaktpersoner

Programansvarig, Naturvårdsverket:

Anna Forsgren

Avdelningen för analys och forskning

Naturvårdsverket

106 48 Stockholm

Tel: 010-698 11 18

E-post: anna.forsgren@naturvardsverket.se

Författare/expert

Martin Ferm

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 5302

400 14 Göteborg

Tel: 031-725 62 24

E-post: martin.ferm@ivl.se

För generella frågor angående undersökningstyper: susanna.schroder@naturvardsverket.se

Referenser

Metodreferenslista

1. Tang Y.S., Flechard C., van Dijk N., Simmons I., Daemmgen U., Fauvel Y., Djuricic V4., Vidic S., Gliha Z., Borovecki D., Mitosinkova M., Hanssen J.E., Uggerud T.H., Sanz M.J., Sanz P., Chorda J.V., Ferm M., Perrino C. & Sutton M.A. (2009): European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **133** (3-4), 183-195.
2. Ferm M., Samuelsson U., Sjödin Å. and Grennfelt P. (1984): Long-range transport of gaseous and particulate oxidized nitrogen compounds. *Atmospheric Environment* **18**, 1731-1735
3. Ferm M. (1998): Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads - a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **51**, 5-17
4. Ferm M., Areskoug H., Hanssen J-E., Hilbert G. and Lättilä H. (1988): Field intercomparison of measurements techniques for total NH_4^+ and total NO_3^- in ambient air. *Atmospheric Environment* **22**, 2275-2281

Rekommenderad litteratur

5. Ferm M. (1979): Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmospheric Environment* **13**, 1385-1393
6. Ferm M (1986): A Na_2CO_3 coated denuder and filter for determination of gaseous HNO_3 and particulate NO_3^- in the atmosphere. *Atmospheric Environment* **20**, 1193-1201
7. Ferm M. (1986): Concentration measurements and equilibrium studies of ammonium, nitrate and sulphur species in air and precipitation. Ph.D. Thesis ISBN 91-7900-006-1
8. Ferm M. (2009) EMEP Intensive Measurement Periods 2008/09 at Råö. IVL B-report B1859.
9. Ferm M. (2011): Interference during HNO_3 and particulate NO_3^- sampling with carbonate coated denuders and filters. IVL report U3510.
10. Ferm M. and Hellsten S. (2012). Trends in atmospheric ammonia and particulate ammonium concentrations in Sweden and its causes. *Atmospheric Environment* **61**, 30-39.

Uppdateringar, versionshantering

Version 1, 1996-10-21.

Version 1:1, 2010-01-28 Uppdateringar. Tillägg av "månadsmedelvärden" till namnet.

Version 1:2, 2013-03-13 IVL (Martin Ferm) har uppdaterat undersökningstypen och Naturvårdsverket (programansvarig, teknisk redaktör och samordnare för metoder inom miljöövervakningen) har godkänt undersökningstypen för publicering på Naturvårdsverket webb.

FÄLTPROTOKOLL

DENUDRAR (gasavskiljare)

STATION: **Vavihill**

Stationens koordinater enligt gällande koordinatsystem:

N: _____, E: _____

Starttid (år-månad-dag)	Klockslag (tim:min)	Gasmätarställning start:

Stopptid (år-månad-dag)	Klockslag (tim:min)	Gasmätarställning stopp:

Provtagning och gasmätaravläsning utförd av (namn och eventuellt företagsnamn):

Notera alla anmärkningar och avvikelser på baksidan!

FÄLTPROTOKOLL (sida 2(2))

DENUDRAR

Anteckna alltid här om:

- prover blivit förstörda under exponering (datum och provtyp? orsak?)
- prover blivit förstörda vid provbyte (vilket prov? orsak?)
- det har varit strömavbrott (när? hur länge?)
- luftflödet verkar vara felaktigt (ojämnt? för högt? för lågt?)
- något annat har försämrat provtagningen (vad? när? provtyp?)

LABORATORIETS ANTECKNINGAR:

Inmatat och klart: