



# Undersökningstyp

(Manual för undersökning)

## Partikulära och gasformiga kväveföreningar

Version 1:9, 2020-10-29

Programområde: Luft  
Handledning för miljöövervakning

## Innehåll

Bakgrund och syfte med undersökningstypen .....	3
Samordning .....	3
Strategi .....	3
Statistiska aspekter .....	3
Plats/stationsval .....	3
Mätprogram .....	4
Variabler .....	4
Frekvens och tidpunkter .....	4
Observations/provtagningsmetodik .....	4
Tillvaratagande av prov, analysmetodik .....	5
Fältprotokoll .....	5
Bakgrundsinformation .....	5
Kvalitetssäkring .....	5
Databehandling, datavärd .....	6
Rapportering, utvärdering .....	6
Tids- och kostnadsuppskattning .....	6
Fasta kostnader (2020) .....	6
Analyskostnader (2020) .....	6
Tidsåtgång .....	6
Författare och kontaktpersoner .....	6
Referenser .....	8
Metodreferenslista .....	8
Uppdateringar, versionshantering .....	8
Bilaga 1. Variabeltabell enligt mätprogram .....	9
Bilaga 2. Utrustningslista .....	10
Bilaga 3. Fältprotokoll DENU DRAR .....	11
Bilaga 4. Rapportering till datavärd .....	12

## 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 depositions hastigheter 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 ”Föreningar i luft, dygnsmedelvärden”.

## Samordning

Mätningarna samordnas med filterpackmätningar som mäts enligt undersökningstypen Föreningar 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 (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](http://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 NO<sub>2</sub> inte är vattenlösliga kan de transporteras långa sträckor innan de oxiderats till HNO<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> och deponeras. Det finns inga primära källor för HNO<sub>3</sub> 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 ammoniaken direkt i en vattenlöslig form och deponeras därför i stor utsträckning nära källan. Detta har stor betydelse för stationsvalet.

## Mätprogram

### Variabler

Vid mätning av luftföroreningar med filterpack kan följande variabler mätas:

- Halt av HNO<sub>3</sub>-N
- Halt av NO<sub>3</sub>-N
- Halt av NH<sub>3</sub>-N
- Halt av NH<sub>4</sub>-N

En tabell med kvalitetskrav återfinns i Bilaga 1.

### Frekvens och tidpunkter

Utrustningen är konstruerad för månadsprovtagning vilket också används på samtliga stationer i Europa (Ref. 1). Fördelningen gas/partiklar mäts för HNO<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> under ett år i Sverige (Ref. 2). Fördelningen varierade inte särskilt mycket under året. Fördelningen NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> varierar däremot kraftigt under året (Ref. 3). Mätfrekvensen bör vara kontinuerlig med provtagning på månadsbasis under minst ett kalenderår.

### Observations/provtagningsmetodik

Salpetersyra, HNO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> och NO<sub>2</sub> kan interferera. Det är ett litet problem i regional bakgrundsluft men kan vara ett allvarligt problem i urban luft. Anledningen till att KOH använts trots att det finns mer interferensfria beläggningar är att även halten av SO<sub>2</sub> erhålls och kan därmed användas på platser som saknar SO<sub>2</sub>-mätning (DELTA ”DENuder for Long Term Atmospheric sampling”). 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<sub>2</sub>-halten som en kontrollparameter. Provtagnings effektiviteten är ca 90 % i HNO<sub>3</sub>-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<sub>3</sub>. Även här monteras två stycken i serie och analyseras. Slutligen fångas partikelfasen upp på ett KOH-impregnerat filter, som sedan analyseras m.a.p. nitrat, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> och sulfat, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. 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.

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 3) och skickas tillsammans med utrustningen till laboratoriet. HNO<sub>3</sub>-denudrarna respektive filter för NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -provtagningen lakas i vatten och analyseras med jonkromatografi. Sulfathalten i denudern representerar svaveldioxid och SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> på filtret sulfatinnehållet i partiklarna. NH<sub>3</sub> denuder respektive filter för NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -provtagning lakas också i vatten och analyseras med FIA (Flow Injection Analysis).

### **Fältprotokoll**

Exempel på Fältprotokoll visas i Bilaga 3.

### **Bakgrundsinformation**

Resultaten är först och främst tänkta att användas av modellerare som är knutna till EMEP och NEU. Övrig utvärdering kan ske med hjälp av de variabler som tas fram för EMEP-stationen såsom NH<sub>4</sub><sup>+</sup> och NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -halterna i nederbörd, NO<sub>2</sub>-halten, PM<sub>10</sub>-halten, lufttrajektorien, jämvikten NH<sub>3(g)</sub> + HNO<sub>3(g)</sub> ⇌ NH<sub>4</sub>NO<sub>3(s)</sub> 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 kontrolleras 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<sub>3</sub><sup>-</sup> (HNO<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) och Total NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) samvarierar kraftigt. Halterna Total NH<sub>4</sub><sup>+</sup> är ungefär dubbelt så höga som halterna Total NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i luft.

## Databehandling, datavärd

De månadsvisa resultaten för ingående variabler, tillsammans med beskrivning av stationen, information om laboratoriet samt vilka provtagnings- och analysmetoder som används, ska årligen rapporteras till datavärden för luftkvalitet (se vidare Bilaga 4). En genomgång och validering av data ska göras före inrapportering av data till datavärden, se avsnittet ”Kvalitetssäkring”.

Rapportering till datavärden görs enligt Naturvårdsverkets instruktioner:

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

[www.smhi.se/datavardluft](http://www.smhi.se/datavardluft)

Datavärden lagrar grunddata och bearbetade data för enkel distribution till användare via webbsida.

*Datavärd för Luftkvalitet:*

SMHI

Webb: [www.smhi.se/datavardluft](http://www.smhi.se/datavardluft)

E-post: [datavardluft@smhi.se](mailto:datavardluft@smhi.se)

## Rapportering, utvärdering

Resultaten rapporteras dessutom till EMEP och NEU.

## Tids- och kostnadsuppskattning

### **Fasta kostnader (2020)**

Provtagningsutrustningen kostar ca 15 000 kr.

### **Analyskostnader (2020)**

Ca 30 000 kr per år.

### **Tidsåtgång**

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

## Författare och kontaktpersoner

*Delprogramsansvarig, Naturvårdsverket:*

Salar Valinia

Tel: 010-698 14 65

[Salar.valinia@naturvardsverket.se](mailto:Salar.valinia@naturvardsverket.se)

*Programområdesansvarig Programområde Luft, Naturvårdsverket*

Helena Sabelström

Tel: 010-698 10 95

E-post: [helena.sabelstrom@naturvardsverket.se](mailto:helena.sabelstrom@naturvardsverket.se)

*Författare*

Karin Söderlund

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Tel: 010-7886767

E-post: [karin.soderlund@ivl.se](mailto:karin.soderlund@ivl.se)

*Expert*

Henrik Fallgren

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Tel: 010-7886782

E-post: [henrik.fallgren@ivl.se](mailto:henrik.fallgren@ivl.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  $\text{NH}_4^+$  and total  $\text{NO}_3^-$  in ambient air. *Atmospheric Environment* 22, 2275-2281
5. Ferm M. (1979): Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmospheric Environment* 13, 1385-1393
6. Ferm M (1986): A  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  coated denuder and filter for determination of gaseous  $\text{HNO}_3$  and particulate  $\text{NO}_3^-$  in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 20, 1193-1201
7. 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.

Version 1:9, 2020-10-29 IVL (Karin Söderlund) byte av mall och viss uppdatering.



## Bilaga 1. Variabeltabell enligt mätprogram

Tabell med kvalitetskrav för ingående variabler

Tabell 1. Standardiserad beskrivning av undersökningstypen.

Område	Före- teelse	Mätvariabel (Determinand)	Metod- moment	Enhet / klassade värden	Statistisk värdetyp	Pri- or- itet	Frekvens och tidpunkter	Referens till provtagnings- eller observa- tionsmetodik	Referens till analysmetod
Mätstation	Luft	HNO <sub>3</sub> -N-halt NO <sub>3</sub> -N-halt NH <sub>3</sub> -N-halt NH <sub>4</sub> -N-halt	Lakning i vatten	µg N/m <sup>3</sup>	Månads- medel- värde	1	kalendermånad	Ref. 1	Ref. 1

## **Bilaga 2. Utrustningslista**

Utrustning för månadsvis luftprovtagning av HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> och NH<sub>4</sub>:

- Pump
- Gasur
- Filterhållare
- Denuders

## Bilaga 3. Fältprotokoll 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:

## 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:

[www.smhi.se/datavardluft](http://www.smhi.se/datavardluft)

samt

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