

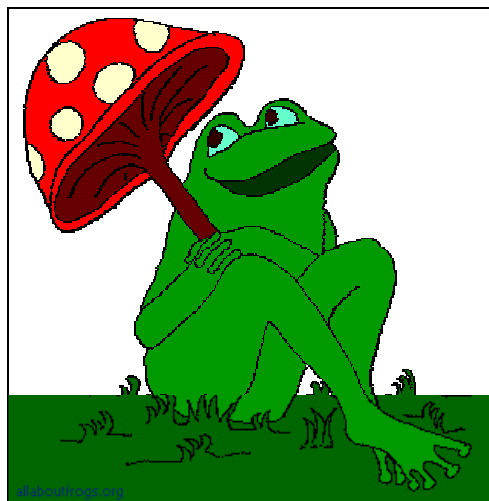


rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Fosfor i nederbörd

Resultat från mätningar under 1990-talet



Phosphorus in precipitation

Results from measurements during the 1990's

Johan C. Knulst

B1442

Aneboda, december 2001



Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Aneboda 360 30 Lammhult	Projektitel/Project title Inventering av P nedfallsmätningar Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor
Telefonnr/Telephone 0472-26 77 80	Statens Jordbruksverk och Statens Naturvårdsverk
Rapportförfattare/author Johan C. Knulst	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Fosfor i nederbörd. Resultat från mätningar under 1990-talet. <i>Phosphorus in precipitation. Results from measurements during the 1990's.</i>	
Sammanfattning/Summary Data on the levels of phosphorus (P) in precipitation is presented for 3 stations in Sweden, and a number of stations in Finland, Norway, Denmark, Ireland, and Germany. The various collection procedures and analytical methods are described for investigations during the 1990's. Levels of P in precipitation in northwestern Europe are often below detection thresholds, especially when only phosphate-P is analysed. A large temporal and spatial variation occurs in the data series. No general trends are observed in the reported studies. Knowledge about the factors that influence the variations has improved since the 1980's. The cost-effectiveness of monitoring P in precipitation is discussed. The relative importance of P input by precipitation is strongly dependant on several circumstances, and is rather uncertain for most areas in the Nordic countries. (<i>in Swedish with extended abstract in English</i>)	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords Närsalter, nedfall, deposition, fosfater, fosforföreningar, miljöövervakning, eutrofiering, jordbruk, näringsstatus,	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B 1442	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address Hemsida: www.ivl.se/rapporter e-post: publikationsservice@ivl.se Fax: 08-598 563 90 Brev: IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm	

Innehållsförteckning

Tackord	3
Extended abstract.....	4
Sammanfattning	5
Inledning	6
Fosfor i miljön	6
Metodik.....	9
Inventering av fosformätningar.....	9
Insamling av nedfallsprov på öppet fält.....	10
Analys av fosfor i nedfallsprov	12
Resultat	16
Halter av total fosfor i nederbörd.....	16
Deposition av total fosfor på öppet fält.....	19
Diskussion	22
Slutsatser.....	25
Litteratur	26
Figure and Table Headings.....	28

Tackord

This report was made possible with the generous help of Gillian Boyle and Rosaleen Dwyer (University College Dublin, Ireland), Mads Hovmand and Thomas Ellermann (DMU, Denmark), Nicholas Clarke (NISK, Norway), Antti-Jussi Lindroos (METLA, Finland), Thomas Haussmann (BMVEL, Bonn), Joachim Gehrman (LOEBF Nordrhein-Westfalen), (Wolfgang Lux, Universität Hamburg, Hamburg) Germany, Inger Torbrink and Eva Hallgren Larsson (IVL). Ingrid Rydberg, Håkan Staaf, and Carl-Elis Boström (Swedish Environmental Protection Agency) provided valuable comments on the manuscript.

Extended abstract

Phosphorus in precipitation. Results from measurements during the 1990's.

On behalf of the Swedish National Board of Agriculture, data on phosphorus (P) measurements at open field bulk precipitation stations in Sweden, Norway, Denmark, Finland, Ireland, and Germany during the 1990's are presented. Methods of collection and analysis are described in detail and the chemical properties of phosphorus compounds are explained.

Most of the included P measurements are performed in the level II monitoring program of forest damage by acid precipitation (ICP-Forest) as a quality control parameter. The analytical techniques used for such P quantification only allow for qualitative presentations. At a few stations the measurements were made with specific interest in heavy metals or phosphorus deposition. The equipment used for collections is similar in many aspects, usually consisting of polyethene (PE) plastic funnels and bottles with sizes between 1 and 5 liters. Wintertime collections in the northern countries are performed with PE plastic buckets or bags. The collectors are placed on poles between 1 and 2 m above the ground. The collection vessel is exchanged at sampling time. Small differences occur in the handling of samples after collection from different sites.

The measurements show no particular trends in the temporal variation of P deposition in Sweden or in the other countries. The temporal and spatial variation is large and shows a regional pattern. The organic portion of P in precipitation is normally about half of the total P deposition. Although some disturbances are common during the collection of precipitation for P analysis, the common causes have been identified and can be detected with relative ease. The major causes of contamination are bird droppings, upwelling soil dust, organic particles falling from trees and shrubs, and human disturbances. The use of double, triple or quadruple collectors at the same site is highly recommended to achieve fewer losses of temporal data. A Danish study has shown that variations between collectors at the same site occur, but that this does not cause a large difference in annual median values for the site.

The sampling interval varies from one week to four weeks (monthly), with the most common sampling interval of two weeks (14 days) in summertime, and a month in wintertime. While detection limits varied between 1 and 33 µg per liter, many of the collected samples ranged below the detection threshold. This indicates that background atmospheric deposition of P in Northwestern Europe is low on a national level. In case a national network for P monitoring is set up, the most cost-effective way to achieve this network is to combine it with a monitoring network for metal deposition. The most cost efficient available technique for chemical analysis of elemental P is the induced-coupled

plasma with electrostatic sector separation and mass spectroscopic detection (ICP-SFMS) technique. Since this is a multi-elemental technique, it allows for the combined analyses of about 40 elements, mainly metals but also sulphur and phosphorus. The sensitivity is comparable to that of graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), which is a single element technique that has higher analytical costs per element.

Annual deposition of P in Sweden was calculated at 5.8 mg dissolved P/m² at Gårdsjön on the Swedish Westcoast, 23.0 mg total-P/m² at Holmsvatten on the northern Baltic coast, and 116.2 mg total-P/m² at Visingsö, an agricultural island in Lake Vättern, southern Sweden. Calculated from these values, the national mean deposition of P in Sweden is low. As shown, spatial and temporal variations are large.

The application of national mean values to areas of special interest for budget studies of phosphorus is not recommended. Abberations from the national mean or median value can be great due to the large spatial variation of P deposition observed. The safest approach for incorporating the atmospheric input of P to the area of special concern is to set up a local monitoring station with multiple collectors and short temporal collection intervals. To economize the system, the collection interval can be lengthened. If that is not sufficient, the number of analyses can be reduced. As a last solution, the number of collectors may be reduced to lower costs.

Sammanfattning

Data från fosformätningar i nederbörd från bulk insamlare placerade på öppna fält presenteras, tillsammans med beskrivningar av insamlings- och analysmetodik. Halterna av fosfor hamnar i många fall under de angivna detektionsgränserna mellan 1 och 33 µg per liter. Insamlingsutrustningen har varit ganska likartad på olika mätstationer, men provtagningsfrekvenser och hantering av proverna har varierat något. Även använd analysmetodik skiljer sig något. De flesta fosformätningar som redovisas här har utförts som kontrollparameter i mätnätverk för övervakning av försurande ämnen. I några fall har fosfor i nederbörd undersökts med syfte att särskild kartlägga fosfordeposition.

Haltvariationer och mängder fosfordeposition visar inga tidstrender. Variationer har ganska lokala karaktär. Andelen organiskt bunden fosfor i nederbörd uppskattas vara ungefär hälften av den totala fosformängden. Det finns fortfarande en del osäkerheter i mätningar av fosfornefall med bulk insamlare på öppna fält. Men ett antal studier visar vilka faktorer kan påverka mängden insamlad fosfor i nederbörd. För att uppnå ökad säkerhet vid insamling är dubbla eller fler än två insamlare på varje lokal en relativt enkel och billig åtgärd som rekommenderas. Inte alla prover behöver analyseras, men prov kan väljas för att analyseras utan att temporär upplösning går förlorad. Utifrån det presenterade materialet kan bedömas att det mest kostnadseffektiva sättet att förbättra

kunskaper om nederbördens bidrag av fosfor till mark- och vattenområden, är att samla in nederbörd i kombination med insamling av nederbörd för metallanalyser, så som det görs vid Holmsvatten och på Visingsö. Det bästa vore att inkludera elementär P som parameter i ICP-MS analyser av metaller, där ca. 40 grundämnen kan analyseras samtidigt, inklusive fosfor med bra mät känslighet. Detta bör helst ske inom befintliga övervakningsnätverk, t ex. det nederbördskemiska nätverket för tungmetallövervakning, som redan analyseras med ICP-tekniken och som redan har vissa metodiska krav på syralakning och insamlingsdonets utförande. Det är en klar fördel att förkorta provinsamlingsperioden under sommarhalvåret. Därigenom går mindre andel prov förlorade p.g.a. under analysen upptäckta föroreningsfall. Men ökad provtagningsfrekvens innebär också den största kostnadsökningen för övervakningsmomentet.

Inledning



Den svenska miljöövervakningen inkluderar inte några mätningar av fosfordnedfall idag. Dessa upphörde i början av 1990-talet, delvis på grund av låga uppmätta halter, delvis till följd av stor osäkerhet vid insamling och analys av proverna. Inom vissa forsknings- eller utvecklingsprojekt har nedfallet av fosfor analyserats på ett antal platser i Sverige samt på ett antal lokaler i nordvästra Europa.

För att bättre kunna bedömma om det i dagsläget är lönsamt att inkludera haltmätningar av fosfor i nedfall upprättas här en sammanställning av metoder och data från de senaste årens mätningar som har pågått. Uppdraget utförs på beställning av Statens Jordbruksverk.

Fosfor i miljön

Det kemiska grundämnet fosfor (P), som på grekiska betyder "ljusbärare" har varit känt sedan 1674. Det upptäcktes av en alkemist, Hennig Brand från Hamburg, i det nuvarande Tyskland. Fosforsyra tillverkades senare (ca. 1770-talet) genom att låta fosfor utvunnit ur benmjöl reagera med salpetersyra. Den vanligaste formen av ren fosfor (P₄) kallas "vit fosfor" och är mycket giftig och kan vid hudkontakt orsaka allvarliga brännskador. Vid rumstemperatur är detta ett gulvit vaxaktigt, fast ämne, som är svårlösligt i vatten. När fosfor blir exponerad för luftens syre, självantänds den och brinner häftigt. Vid den snabba förbränningen formas vit rök (pulver), fosforpentoxid

Fosfor är en icke-metallisk förening med allotrofiska egenskaper. Det betyder att fosfor kan anta olika former vid samma fysiska tillstånd. Vit, röd eller svart P₄

(P_2O_5). För att undvika självantändning förvaras vit fosfor alltid under vatten. Vit fosfor är fosforescent, dvs. att den lyser utan att ge ifrån sig värme. När vit fosfor värms till ca. $250^\circ C$ i slutna behållare (utan syre), formas s k. "röd fosfor", som är mera stabil och mycket mindre hälsofarlig än vit fosfor. Röd fosfor är ett rödbrunt pulver, som inte antänds före uppvärmning till ca. $200^\circ C$ och som inte är fosforescent. En tredje form av fosfor är svart fosfor, som tillverkas genom att värma vit fosfor under mycket högt tryck (ca. $12 \cdot 10^8$ Pa) och i syrefri behållare. Det är en fast substans, som liknar grafit och som används för dess goda elektriska ledningsförmåga.

För att ren fosfor är så extrem reaktiv med syre förekommer den inte i dessa tre former i naturen. Fosforföreningar av olika slag är däremot ganska vanliga i mineraler från berggrunden. Den vanligast förekomsten i naturen är i apatit, som ofta ligger inkapslad i fosfathaltiga bergarter. Från dessa bergarter kan ren fosfor utvinnas.

De vanligaste användningsformer av fosforföreningar är fosforpentoxid (P_2O_5), ett vit pulver som används som torkmedel eller katalysator i kemisk tillverkningsindustri. Den största mängden pentoxid omvandlas till fosforsyra (H_3PO_4). Fosforsyra är en mycket aggressiv kemikalie som används i många industriella processer, bl a. metallbehandling, sockertillverkning och läskproduktion. Den röda fosfor används huvudsakligen i tändstickstillverkningen. För övrigt används mycket fosfat i tvättmedel för vattenbehandling (mjukgörare), i läkemedel och en rad mindre viktiga produkter.

Fosfor förekommer i alla växter och djur. I olika former är fosfor oumbärligt för kroppens funktioner. Adenosintrifosfat (ATP) är den mest fundamentala energiformen som används av levande celler. Även i högre djurens skelett ingår fosforföreningar som viktiga byggstenar. En människokropp innehåller i genomsnitt ca. 400-500 g fosfor i olika former. Fosforbrist kan leda till allvarliga hälsoproblem. Därför tillsätts organisk fosfat, järnfosfat eller kalsium(III)fosfat till många matvaror. Kalsium(II)fosfat tillsätts ofta i djurfoder.

Aerosoler är små partiklar eller droppar som svävar i atmosfären, med storlekar upp till några mikrometer. De formas när vind virvlar upp damm från jordytan eller genom ytprocesser över havet. Mycket fina aerosoler kan bildas från gaser som levande celler producerar. Aerosoler studeras i många sammanhang, främst genom deras betydelse för transporter av ämnen genom atmosfären och deras koppling till klimatprocesser.

För att fosfor är av stor betydelse för tillväxt av växter och djur ingår fosfor i konstgödsel som används för att stimulera växtodling, oftast som superfosfat (fosfor mineral behandlad med svavelsyra) eller nitrofosfat (fosfor mineral bundet till salpeter). I berggrunden, sedimenten och jorden finns vanligen en mängd fosforföreningar. Men genom kemisk bindning till bl a. järn-, kalsium- och

aluminiumhydroxider är fosfor inte direkt tillgängligt för upptag i biota. Den fosfor som frigörs genom vittring tas mestadels upp av växterna. En mindre andel omvandlas mikrobiellt i mark och vatten.

Fosforföreningar rör sig främst genom partikeltransporter. Damm och aerosoler, fina luftburna partiklar, som innehåller fosfor kan transporteras långa sträckor genom atmosfären. Organiska partiklar, som t. ex. pollen, innehåller alltid fosfor. Minerogena partiklar kan innehålla varierande mängder fosfor, beroende på varifrån de kommer. Genom mikrobiell nedbrytning och omvandling kan lättflyktiga organiska fosforföreningar uppstå (i gasfas), som t. ex. PH_3 och P_2H_4 . Dessa kan reagera med luftburna föreningar och forma aerosoler.

Människans utsläpp av fosfor till atmosfären tros vara störst genom jorderosion, men även utsläpp via förbränningsprocesser (av kol, halm och ved) kan vara betydande. Andra källor för fosfor i atmosfären är vulkaner, meteoriter och havet [Brunner och Bachofen, 1998]. Den genomsnittliga depositionen för hela jordklotet är uppskattningsvis 0,04 till 2 kg fosfor per ha och år (0,004 - 0,2 g/m^2 år). Detta är en ganska grov uppskattning, beroende på de problem som diskuteras senare i denna rapport. Troligen finns inga större mängder fosforföreningar i atmosfären [Persson och Olsson, 1992].

Låga halter av luftburna fosforföreningar samt att fosfor oftast är associerad till mycket fina partiklar (<100 nm) i atmosfären, är orsaker till att insamling och analys av fosfor i luft och nederbörd är problematiska. Det snabba biologiska upptaget och mikrobiell omvandling av fosfor kan störa insamlingsproceduren avsevärt när det p.g.a. låga halter eller av ekonomiska skäl samlas in prov under längre tid (t. ex. månadsvis). Ett annat problem är att fåglar använder insamlarna som rastplatser, varvid de kan förorena provet med sin spillning. Fågelspillning är mycket rik på fosforföreningar. Trots att det lätt går att upptäcka denna form av störning, är det aktuella provet naturligtvis förstört om fågeln har varit framme. En insekt eller lite fågelspillning kan tillföra många gånger mera fosfor till nederbördsprovet än hela den naturliga årsbelastningen på lokalen.

Ett stort aktuellt miljöproblem är övergödning av hav och vattendrag. Övergödning i havet är en av orsakerna till algbloomningar, syrebrist på havsbotten och näringsobalans. Övergödning av sjöar och vattendrag hotar den naturliga artsammansättningen av vattnen, samtidigt som den även kan leda till algbloomningar, krympande tångbälten och försämrat badvatten. Fosfor är, tillsammans med kväve orsaken till övergödningen. Kvävebelastningen av de svenska vatten har ett stor-regionalt mönster, medan fosforhalterna i svenska sjöar har en småskalig variation [Persson och Olsson, 1992]. Förhöjda kväve- och fosforhaltiga vatten finns främst i jordbrukslandskapet. Enligt Naturvårdsverket [Persson och Olsson, 1992 och NV, 1999] klassifieras ca. 15-20% av de svenska sjöarna som näringsrika eller mycket näringsrika (påverkansklass 4 och 5,

>50 µg fosfor /liter). Användning av fosfathaltiga gödselprodukter har ökat ständigt efter 1940-talet, men har sedan sjunkit under 1990-talet. Mycket fosfor har sedan lagrats i sjösedimenten. En annan orsak till fosforutsläpp till vatten har varit förekomsten av fosfater i många hushållsprodukter, främst tvättmedel, som tidigare inte frånskilts i reningsverken. Idag har nästan alla större reningsverk kemisk fosforfällning och fosforhamnar därvid i reningslammet. Återstående fosforutsläpp av regional betydelse är funktionsbrister i reningsverken, enskilda (oanslutna) avlopp och förluster från jordbruksmark. Nedfallets bidrag av fosfor är ofta okänd eller mindre väl kvantifierad.

Kunskaper om mängden fosfor som tillförs via atmosfären är viktiga när en fosforbudget över ett specifikt område upprättas. Därför är det önskvärt att känna till haltvariationer och ungefärliga mängder deponerad totalfosfor. I denna rapport belysas de metoder som används under 1990-talet och resultat från undersökningarna diskuteras.

Metodik

Inventering av fosformätningar

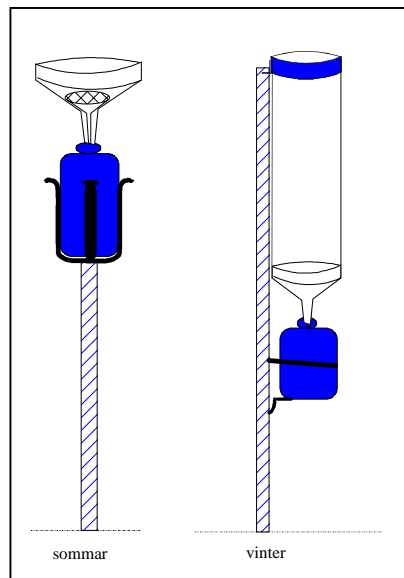
I Sverige finns fosforanalyser från en lokal på Visingsö som ingår i Vätternvårdförbundets mätprogram för metallnedfall i Vätternregionen, en lokal från Gårdsjönområdet utanför Stenungsund (f. d. Takprojektet), och en lokal vid Norrlandskusten utanför Skelleftehamn, Holmsvatten, som ingår i Boliden Mineral AB:s miljöövervakningsprogram.

För övrigt inom Norden finns fosforanalyser på nederbörd från 16 lokaler i Finland, 18 lokaler i Norge och 12 (2 intensiva) lokaler i Danmark, vilka också diskuteras i denna rapport. För nordvästra Europa finns mätningar i Tyskland, Irland och Storbritannien. Data från tre lokaler på Irland och sju lokaler i Tyskland finns med i denna redovisning.

Insamling av nedfallsprov på öppet fält

Sverige

I Sverige samlas nederbörd med öppna polyetylen (PE) trattar och PE 2-litersdunkar under sommarhalvåret (maj-november). Dunkarna är täckta med aluminiumfolie för att skydda provet mot solljus och värme. För att skydda provet från insekter, som kan falla ned i tratten, finns en plugg av glasull i tratthalsen. Under vinterhalvåret insamlas prov i 5 liter PE plasthinkar med PE mjukplastkrage för att fånga upp eventuell snö. Dubbelprov samlas endast vid Gårdsjön, där insamlarna står nära varandra på samma öppna fält. Insamlarna är placerade på stolpe, ca. 180 cm över marken. Dunkarna eller hinkarna byts vid varje månadsskifte och lakas med 4 M suprapur salpetersyra i laboratoriet under minst 14 dgr. Därefter tas ett delprov och skickas till analys i PE plastflaska konserverade med 2% (volym/volym) suprapur salpetersyra, HNO₃. Prover från Holmsvatten sparas syrakonserverade i kylskåp och slås ihop som kvartalsprov (varje 3-månadersperiod) till analys.



Norge

I Norge samlas nederbördsprov in med 3 runda PE insamlare, placerade tillsammans på ett öppet fält, ca. 2 m över marken [Solberg et al. 1998]. Även i Norge är insamlarna täckta med aluminiumfolie som skydd mot ljus och värme. Här byts insamlarna veckovis året runt. Proverna konserveras inte under insamlingsperioden.

Danmark

I Danmark har fosfor använts som kontrollparameter i deras ICP-Forest Level II miljöövervakningsnätverk av skogsskador. Analyser av P har körts på alla vanliga insamlare. Proverna konserverades ej. Insamlarna är likt de använda i Sverige, men de står i en annan behållare som skyddar mot värme och ljus.

Under 2001 har ett speciellt försök inriktat sig på mätning av fosfornedfall på två lokaler i Danmark [pers. komm. Thomas Ellermann, DMU]. Försöket pågår under ett antal år. Nederbörd samlas in för analys av fosfat. Insamlarna är wet-only samplers (locksamlare) och bulk insamlare på varje lokal. Under insamlingstiden finns en liten

mängd 0,1M svavelsyra i behållarna. Utrustningen byts varje 14-e dag. Efter inhämtning till laboratoriet tillsäts mera svavelsyra för att uppnå en totalstyrka av 0,4 M för hela provet. Ett delprov från varje insamlare analyseras sedan för fosfor i ppb-nivå.

Finland

I Finland har fosfor använts som kontrollparameter i deras ICP-Forest Level II miljöövervakningsnätverk av skogsskador. Analyser av P har körts på alla vanliga insamlare. Insamling i Finland sker på samma sätt som i Norge under sommarhalvåret. Utrustning byts varje 14-e dag. Vintertid samlas prov i 2 insamlare vid varje lokal. Vinterproverna tas in på månadsbasis. All fältutrustning är av PE plast. Proverna konserveras inte under insamlingsperioden.



Cloosh, öppet fält inhägnad



öppet fält insamlare

Bild 1: Cloosh, Galway co. öppet fältstation för insamling av nederbörd, västra Irland (bilder från <http://www.ucd.ie/~ferg> med tillstånd från FERG).

Irland

I Irland har fosfor använts som kontrollparameter i deras ICP-Forest Level II miljöövervakningsnätverk av skogsskador. Analyser av P har körts på alla vanliga insamlare från tre lokaler, Brackloon, Cloosh och Roundwood [Boyle et al., 2000]. Nederbördsprov samlas veckovis i 4 insamlare vid varje lokal. Insamlingsdon består utav en 1-liters PE flaska infälld i ett wavin plaströr som fästs på en stolpe med en höjd på 120 cm (se Bild 1). På PE flaskan sitter en 100 mm diameter polypropylen (PP) tratt som fälls innanför plaströret.

I trattens infästning sitter ett nylonnät med maskstorlek < 1 mm för att förhindra att organismer faller ner i provet. Prover analyseras ade inte om det finns tecken på skador

på insamlaren, fågelspillning, insekter, löv/barr eller sniglar i tratten. Varje fjärde vecka ersätts trattarna med nydiskade trattar.

De insamlade 4 proverna hålls ihop som ett sammelprov per vecka, filtreras på laboratoriet (Whatman 0,45 µm) och analyseras sedan för "molybdate reactive phosphorus" (MRP) som är likt SS 028127-2 (se analyskapitlen).

Tyskland

I Tyskland har fosfor använts som kontrollparameter i deras ICP-Forest Level II miljöövervakningsnätverk av skogsskador. Analyser av P har körts på en del vanliga insamlare från olika delstater.

I Tyskland finns olika utrustning för insamling i de olika delstaterna. De använder 3 varianter av bulksamlare på öppet fält. Den vanligaste är utvecklad av LÖBF-Recklinghausen och består av två 2,5-liter PE plastflaskor. Botten har skurits bort från den ena, som skruvats fast på den andra. Den bottenlösa flaskan, som är upp och nedvänd, fungerar således som en tratt med insamlingsyta på 321 cm². Den andra flaskan är insamlingskärl. Hela denna konstruktion sitter inne i ett plaströr, vilket fungerar som skydd mot värme, vind och ljus. Röret sitter fäst på en stolpe, med insamlingsmynningen på ca. 100 cm ovan marken. Denna utrustning används både sommar- och vintertid.

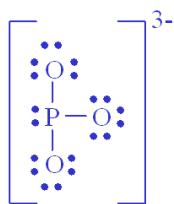
Den andra, näst mest använda varianten av öppet fält nederbördsinsamlare är utvecklad av IHFV-Munden. Den är mycket lik LÖBF-samlaren, men något mindre (2-liter flaskor används, insamlingsyta ca. 100 cm²). Den översta, som tratt fungerande, PE flaskan är i denna variant förstärkt med ett plexiglasrör på utsidan. Denna insamlare ersätts under vintertid med en PE plasthink.

Den tredje typen av insamlare är tillverkat av en PP Buchnertratt och en PE insamlingsflaska. Uppställning i fält är likt den beskrivits för Irland. Höjden över marken är ca. 100 cm. Denna insamlare ersätts under vintertid med en PE plasthink.

Proverna konserveras inte under insamlingen och samlas in på månadsbasis.

Analys av fosfor i nedfallsprov

När fosforföreningar analyseras i nederbördsprov kan fosfor förekomma i olika kemiska tillstånd. Det kan vara som minerogent orthofosfat (från oorganiska fosfatsalter, betecknas ofta PO₄³⁻), komplexa fosfater (t ex. poly- och metafosfater) som först bryts ned till orthofosfat inför kvantifiering, eller som organiskt bunden fosfor. Summan orthofosfater och organiskt bunden fosfor betecknas som totalfosfor, eller tot-



P [Svensk Standard, 1984]. Skillnaden mellan löst och partikulär fosfor erhålls genom filtrering genom ett definierat filter. Den fasen som fastnar på filtret kan analyseras för sig och ger då ett mått på partikulärt bunden P.

Sverige

Analys av löst totalfosfor på IVL (Gårdsjön)

Analysen sker vid IVL:s SWEDAC ackrediterade laboratorium i Stockholm. Det filtrerade (0,45 µm membranfilter) nederbördsprov analyseras enligt SS 028127-2 modifierat för en autoanalyser. Metoden baseras på en färgreaktion som möjliggör kvantifiering av orthofosfatjoner. Provet surgörs med 1 vol% 4 M svavelsyra. Provets fosforinnehåll överförs till fosfat genom oxidation med kaliumperoxodisulfat i svavelsur lösning i autoklav vid 120°C. Fosfatfosfor bestäms fotometriskt som molybdenblått vid 880 nm. Detektionsgräns 2 µg/liter.

Analys av totalfosfor på SGAB Analytica (Holmsvatten och Visingsö)

Det lakade, silade (genom nylonnät med maskstorlek < 1 mm) nederbördsprovet analyseras vid det SWEDAC ackrediterade SGAB Analytica:s laboratorium i Luleå. För analys av totalfosfor användes tidigare optisk emissionsspektroskopi med induktivt kopplad plasma (ICP-AES). Plasman bildas när argongas skickas genom ett fält av radiovågor. Genom kollisioner av argonjoner blir temperaturen mycket hög (~10 000°C). Provet sprutas in i plasman i form av fin dimma. Ljus som emitteras från de olika grundämnen vid denna höga temperatur delas upp efter våglängder och fångas upp av känsliga detektorer. Vanligtvis är detektionsgränserna jämförbara med atomadsorptionsspektrofotometri med flamma (GFAAS) tekniken. Fördelen med ICP-AES är bland annat att det är en multi-elementteknik, vilket innebär att upp till ca. 40 grundämnen kan bestämmas samtidigt [SGAB-Analytica, 2001]. De svenska fosforanalyser redovisade i denna rapport har inte analyserats med ICP-AES.

En annan teknik som liknar ICP-AES och som används för analys av totalfosfor är masspektrometri med induktivt kopplad plasma (ICP-MS). I stället för att mätning av det emitterade ljuset sker, så separeras de i provet ingående grundämnen i sina jonformer efter deras massa. Jonerna detekteras sedan genom att de sänder ut elektriska pulser. De grundämnen som ingår i provet kan således skiljas ut och haltbestämmas. Även detta är en multi-elementteknik med låga detektionsgränser. Det senaste inom totalfosforanalysen är högupplösande ICP-MS, eller ICP-SFMS, där masspektrometern använder en magnetisk och elektrostatisk sektor, den delen där joner skiljs beroende på sina massor. Den största fördelen med denna teknik över vanlig ICP-MS med quadrupol

är att det går att analysera prover med många ingående grundämnen, t. ex havsvatten, utan att dessa stör varandras bestämning [SGAB-Analytica, 2001]. De fosforanalyser som utförts på prover från Visingsö och Holmsvatten, redovisade i denna rapport är alla körda med ICP-SFMS tekniken. Detektionsgräns för P är 2 µg/liter.

Norge

I Norge analyseras fosfor med ICP-AES (Thermo Jarrell Ash ICP-IRIS HR Duo) som beskrivits ovan, efter filtrering med filterpapper. Detektionsgräns anges vara 19 µg/liter för fosfor.

Löst fosfat bestäms med jonkromatografi (Dionex DX100 jonkromatograf med konduktivitetdetektor) efter pappersfiltrering. Som bärare används en karbonatbuffert. Detektionsgränsen för orthofosfat med denna metodik redovisas som 100 µg/liter [pers. komm., Clarke].

Danmark

Partikulärt bunden fosfor infångas på en filterkasett och analyseras med protoninducerad x-vågmissions (PIXE) tekniken. Halterna är ofta under detektionsgränsen (20 µg/liter). Därför analyseras fosfor även i en vattenlösning av filterextraktet från kasetten med autoanalyser och en spektrofotometrisk metod (se ovan). Det har funnits att viss stabilisering av provet genom syratillsats behövs för att få med all fosfor vid analysen.

Finland

Löst fosfat bestäms med jonkromatografi (Dionex DX100 jonkromatograf med konduktivitetdetektor) efter filtrering. Som bärare används en karbonatbuffert. Detektionsgränsen för orthofosfat med denna metodik redovisas som 33 µg/liter från Finland [pers. komm., Lindroos].

Irland

Det filtrerade (0,45 µm membranfilter) nederbördsprov analyseras enligt en snarlik metod som SS 028127-2 modifierat för en autoanalyser. Metoden enligt Murphy och Riley, [1962] baseras på en färgreaktion som möjliggör kvantifiering av orthofosfatjoner. Provet surgörs med 2 vol% 4 M svavelsyra. Provets fosforinnehåll överförs till fosfat genom oxidation med kaliumperoxodisulfat i svavelsur lösning i autoklav vid 120°C. Fosfatfosfor bestäms fotometriskt som molybdenblått vid 880 nm. Detektionsgräns anges vara 1 µg/liter.

Löst fosfat bestäms med jonkromatografi (Dionex DX100 jonkromatograf med konduktivitetsdetektor) efter filtrering. Som bärare används en karbonatbuffert. Detektionsgränsen för orthofosfat med denna metodik redovisas som 100 µg/liter [pers. komm., Dwyer].

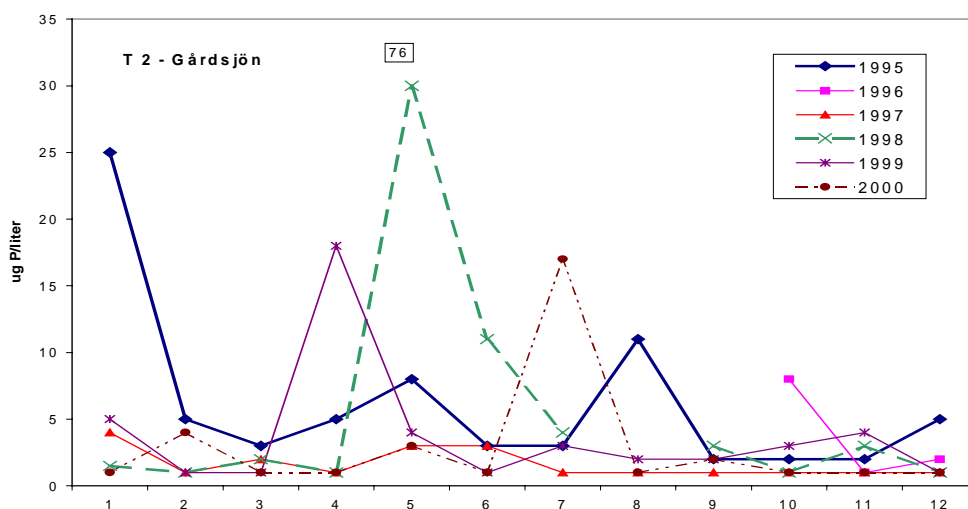
Tyskland

Den tyska analysmetoden för fosfatfosfor följer den fotometriska bestämningen beskriven under Sverige för autoanalyser [Svensk Standard 1984]. Detektionsgräns 2 µg/liter. Det finns olika variationer på denna analys i varje delstat. De inrapporterade värden till den nationella myndigheten för miljöövervakning (UBA) kan således vara svåra att jämföra [pers. komm., Lux].

Resultat

Halter av total fosfor i nederbörd

Den längsta svenska mätserie för fosfor i nederbörd från 1990-talet finns för Gårdsjön-området. Följande figurer visar haltvariationer uppmätta på de tre svenska lokaler.



Figur 1: Haltvariation ($\mu\text{g/liter}$) av löst totalfosfor uppmätt i bulksamlare på öppet fält vid Gårdsjön, på den svenska västkusten under åren 1995 - 2000. x-axeln representerar tid i månader.

Figur 1 visar haltvariationen uppmätt vid Gårdsjön under perioden januari 1995 till och med december 2000. Under maj månad 1998 uppmättes den högsta halten 76 $\mu\text{g/liter}$. De temporära haltvariationer för lokalerna Visingsö och Holmsvatten speglar inte haltvariationer i Gårdsjön på samma tidsskala (se figur 2 och 3).

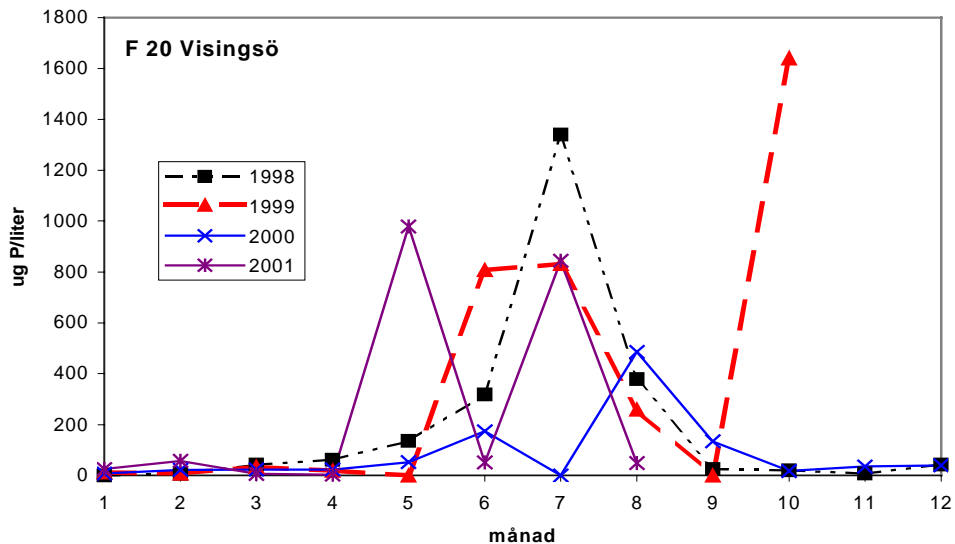
Vanligtvis granskas haltvärdena och justeras (uppskattas) efter bedömning av felaktigheter med hjälp av omkring liggande data. Till hjälp för bedömning av P värden kan t. ex. kvoter mellan järn och fosfor (Fe/P) eller kvoter mellan kalium och fosfor (K/P) användas. Jonbalansen och annat hjälper till med tolkning av datasetet. Om provet verkar förorenat förkastas värdena. Om det inte finns reserv insamlingsdon installerade, har då värden för en hel period gått förlorade.

Nedanstående tabell visar de halter av total fosfor som uppmätts nederbörd (tabell med rådata från Sverige redovisas i Bilaga A).

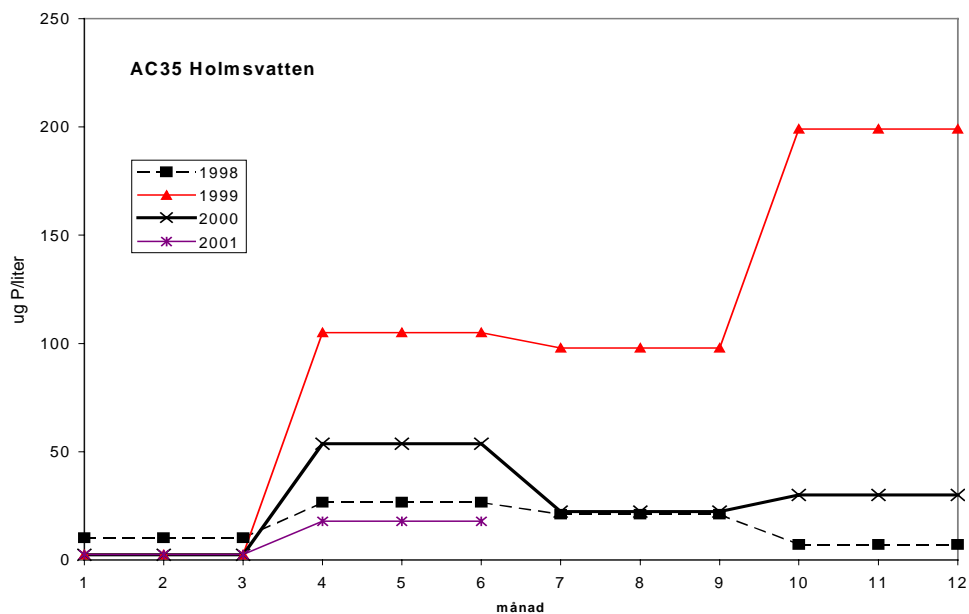
Tabell 1: Halter ($\mu\text{g/liter}$) av total fosfor uppmätt i nederbörd från bulkinsamlare.

Land	Lokal/tidsperiod	Min.	Max.	volymv. medelv.	Antal < värden	Antal prov
Sverige	Gårdsjön, 1995-2000	1,0	76	0,05	27	128*
	Visingsö, 1998-2001	2,0	1660	0,79	5	43
	Holmsvatten, 1998-2001	2,3	199	0,85	2	14
Norge	18 lokaler	oftast under detektionsgränsen på 19 $\mu\text{g/liter}$				
Danmark	12 lokaler	oftast under detektionsgränsen på 20 $\mu\text{g/liter}$				
Finland	16 lokaler	oftast under detektionsgränsen på 33 $\mu\text{g/liter}$				
Irland	Brackloon, 1991-1998			20	>300	366
	Cloosh, 1991-1998			10	>300	366
	Roundwood, 1991-1998			10	>300	366
Tyskland	86 lokaler, 1998	oftast under detektionsgränsen på 20 $\mu\text{g/liter}$				

* dubbelprov vid varje provtagningstillfälle/enda ett prov analyserades efter 0,45 μm filtrering



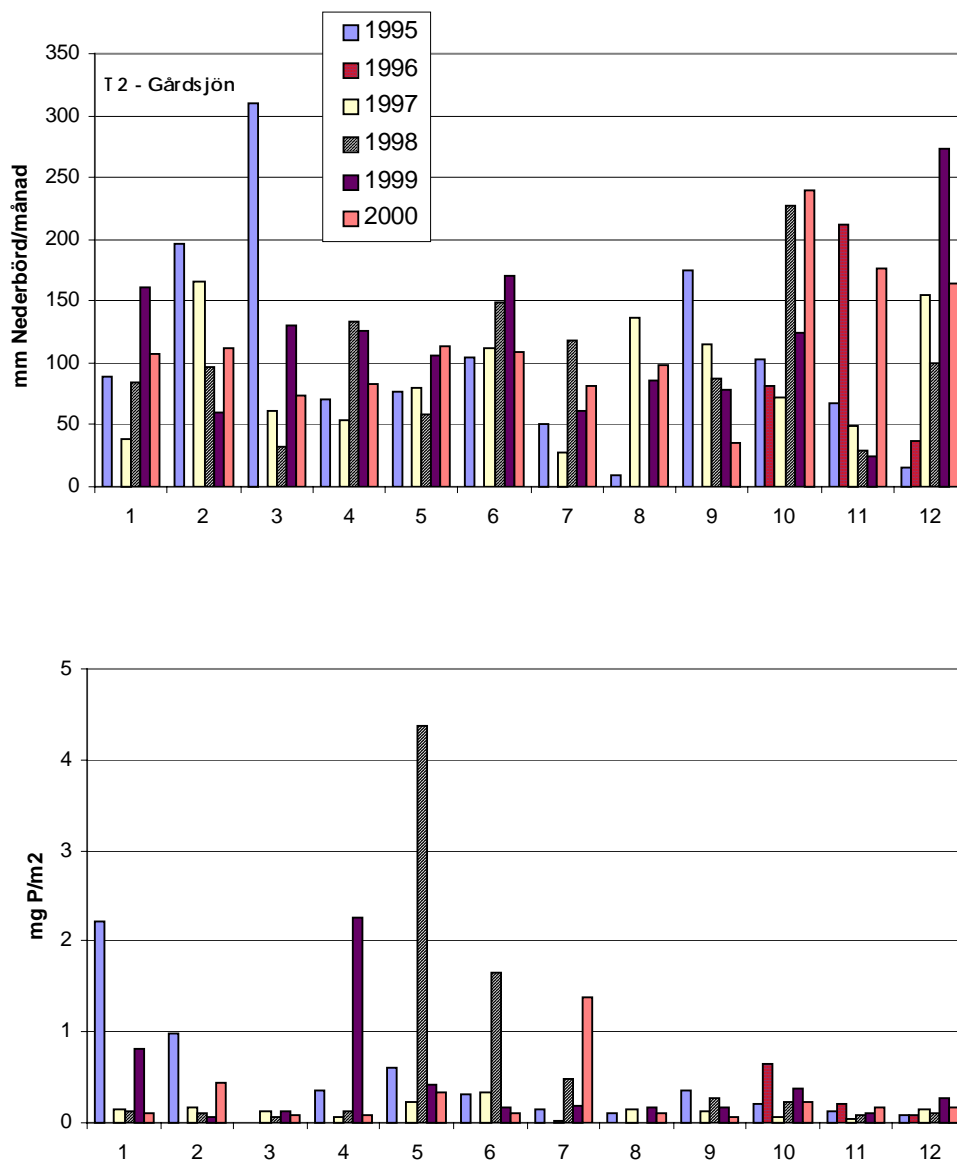
Figur 2: Haltvariation ($\mu\text{g/liter}$) av totalfosfor uppmätt i bulksamlare på öppet fält vid Visingsö mellan jan - 98 och aug - 2001.



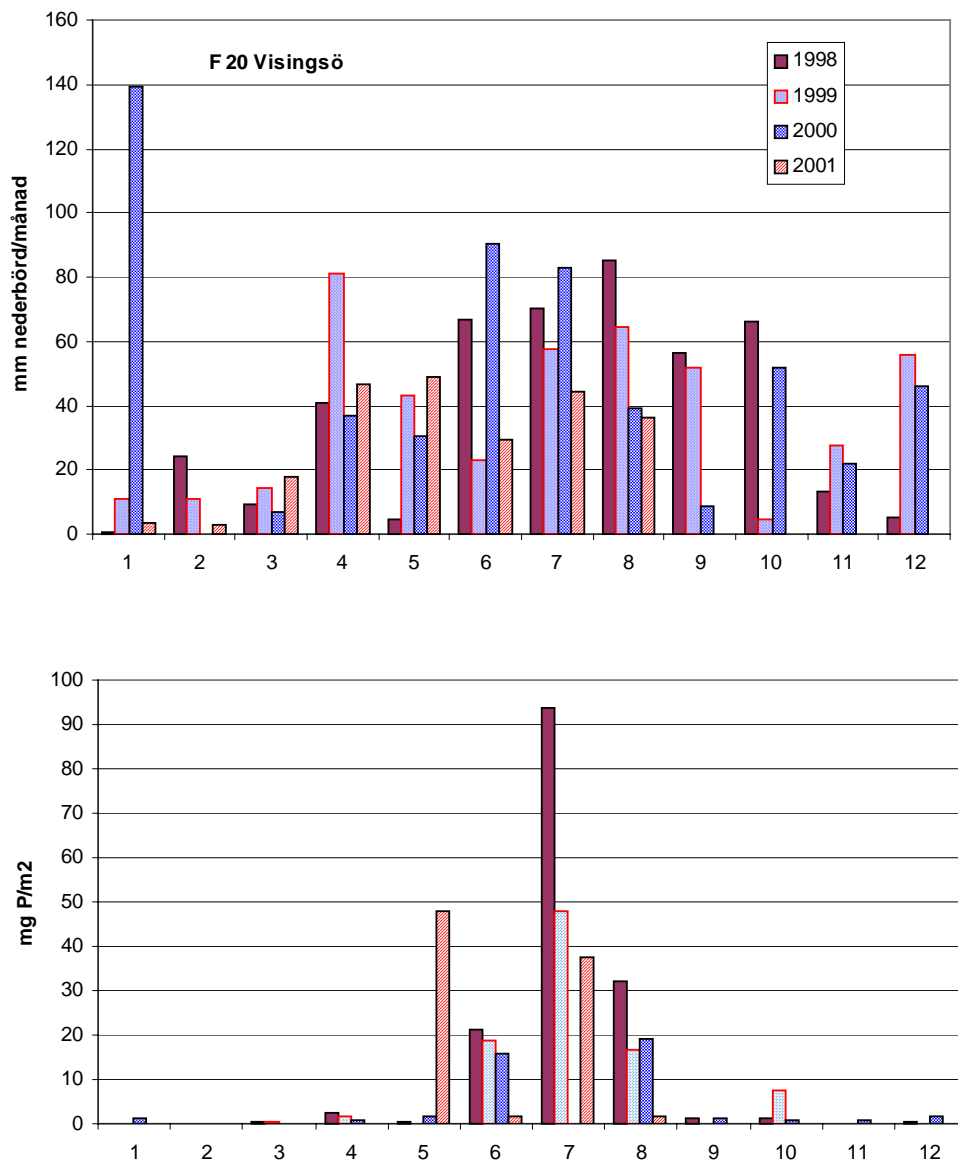
Figur 3: Haltvariation ($\mu\text{g/liter}$) av totalfosfor uppmätt i bulksamlare på öppet fält vid Holmsvatten mellan jan - 98 och jun - 2001. Proverna poolades ihop kvartalsvis före kemisk analys.

Halterna från mätningar på 18 lokaler i Norge under 1998 framgår av tabell 2 i bilaga A.

Deposition av total fosfor på öppet fält



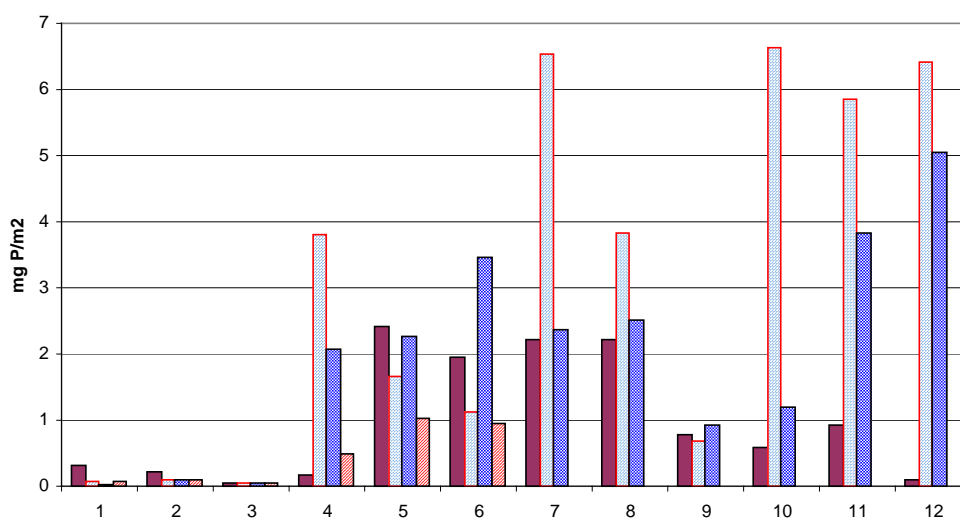
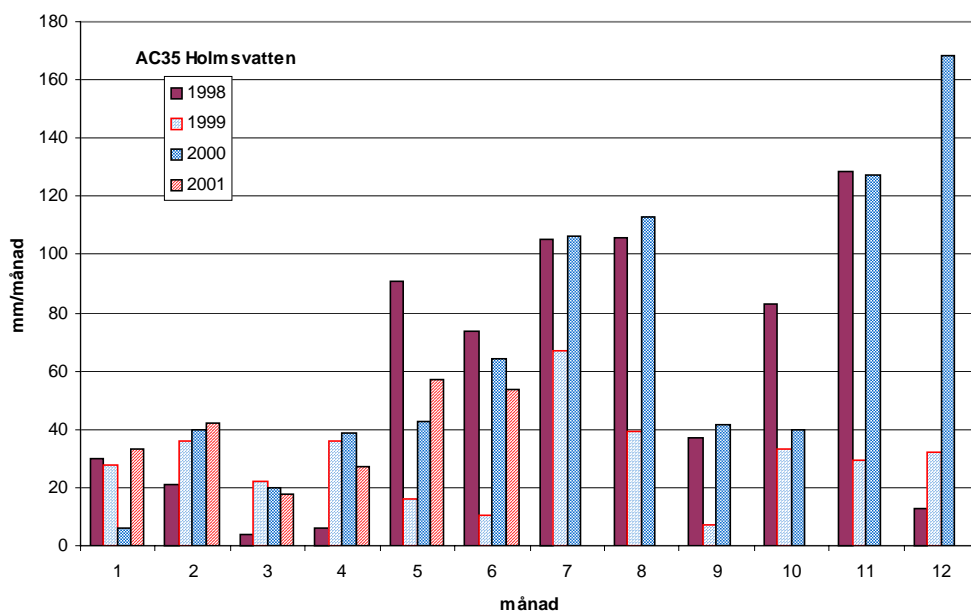
Figur 4: Nederbörd (mm) och löst totalfosfor deposition (mg P/m² och månad) ifrån öppet fält bulkinsamlare vid Gårdsjön åren 1995-2000.



Figur 5: Månadsnederbördsmängd (mm) och deposition av totalfosfor (mg P/m^2 och månad) uppmätt i bulk samlare på Visingsö, öppet fält.

Deposition mätt med bulkinsamlare på öppet fält varierar kraftigt under året. Det är både fosfor i våtdeposition och som torrdeposition som infångas. Vissa jämförelser mellan bulk insamlare och wet-only (locksamlare) har visat att ca 60-70% av fosfor i bulk insamlare är våtdeposition [Hovmand et al. 1993, KNMI/RIVM, 1990].

Beräknade depositionsdata för IVLs studier framgår av figurer 4 till 6 och tabell i bilaga A. Notera att skillnader finns mellan skala för mm nederbörd och deposition.



Figur 6: Månadsnederbördsmängd (mm) och deposition av totalfosfor (mg P/m^2 och månad) uppmätt i bulk samlare vid Holmsvatten, öppet fält.

Diskussion

Inga särskilda trender över tiden i fosfatnedfall har konstaterats i någon av studierna, varken i Sverige eller i andra länder. Det finns många tillfällen där halterna faller under den instrumentella detektionsgränsen som rapporterats ifrån de olika länderna. Det har ej varit fallet när ICP-MS har använts i Sverige. Däremot finns det ganska stora variationer (brus?) i de uppmätta fosforhalterna. Vad denna variation beror på är oklart. Det verkar inte vara enkla säsongsvariationer, trots att fosfordepositionen generellt är lägst under månaderna jan-mar och högst under jun-aug. Vissa toppar kan bero på pollen i nedfallet. Andra orsaker till förhöjda halter av fosfor kan vara hård vind som transporterar aerosoler, en ökad stoftmängd p.g.a. periodvis jorderosion på åkermark, t ex. vid vårbrukets harvning och vältning av åkern, eller höstens ökade mängder sönderfallande löv- och barrdelar i nedfallet. I de fall det har funnits två eller flera insamlare på samma lokal har variationer oftast varit lika emellan dessa insamlare, vilket styrker antagandet att variationer sker, och att de inte beror på enstaka, slumpvist förekommande föroreningar (fågelspillning eller insekter).

Halterna på Visingsö var högst av de studerade på 3 lokalerna i Sverige och den lokalen hade också störst andel jordbruksmark i närområdet. Vid denna lokal har även högre halter av svavel, kväve och klorid förekommit i bulkinsamlaren under de senaste åren, med undantag av 1999 då endast kvävenedfallet visade högre värden än på omkringliggande lokaler [Hallgren Larsson, 1999]. Det föll större mängder nederbörd på Visingsölokalen än på lokaler väster och direkt öster om Vättern, vilket ökar den totala mängden deponerad fosfor. Den exakta orsaken är inte känd. Fosfornedfallet var lägst vid Gårdsjön, på västkusten, vilket indikerar att havsbidraget av P inte är särskilt avgörande för den totala mängden deponerad fosfor. Trots större mängder nederbörd vid västkusten var inte den lösta andelen av fosfordepositionen särskilt stor. Holmsvattenlokalen ligger nära Bottniska viken. Men den dominerande vindriktningen är sydvästlig, vilket betyder att havet ligger på läsidan. På västkusten är den dominerande vindriktningen väst-sydvästlig, uppvind från Gårdsjön.

Utrustningen som användes i de olika insamlingar som redovisas här är ganska lika, oftast PE plastmaterial, uppsatt på höjder mellan 1 och 2 m över marknivå. I Irland, med endast 3 lokaler redovisade, är antalet dubbelinsamlare högst (4). Norge följer med 3, Danmark, Finland, Tyskland och Västkustlokalen Gårdsjön hade dubbla uppsättningar, medan Visingsö och Holmsvatten endast har ett insamlingsdon ute. Dessa studier visar att det är de lokaler med endast en bulkinsamlare utplacerade, som uppvisar flest höga toppar i månadshalter. Men det är endast en subjektiv bedömning. För att avgöra om höga halter styrker mätosäkerhet, bör en mera ingående analys av dataset göras. Rent praktiskt är det inte så mycket dyrare att placera ut flera insamlare, men flexibiliteten att välja ut ett delprov för analys blir naturligtvis större med ökande antal insamlare på samma lokal. Tyvärr gör Irland sammelvprov från alla icke synligt störda insamlare för

att ekonomisera det hela något. Om data hade funnits från alla delprov för sig, skulle det kunna styrka eller förkasta teorin om samvariation på samma lokal. I Danmark kommer analyser att köras på varje delprov i det specialprojektet som beskrivs i metodik kapitlet. Tyvärr saknas fortfarande evaluerade data från denna studie [pers. komm. Ellermann].

Som beskrivits tidigare syftar de flesta (Norge, Finland, Irland, Tyskland) av fosforanalyserna redovisade här på att just upptäcka tydliga spår av förorening vid insamling av nederbörd för analys av försurande ämnen. De vanliga insamlingsdon är inte syradiskade eller lakade med syra efter insamling. Detta kan innebära att en del av fosfor adsorberas på plasten, och de uppmätta halter är underskattade. Oftast har värdena legat under detektionsgränsen, mellan 1 och 33 µg per liter. Att halterna är så låga som mellan 1 och 5 µg per liter bekräftar data från de lakade insamlingsdon (Danmark, Sverige). Men om de ligger på den nivån och en större andel adsorberas på plastmaterialet, blir mätfelet snabbt orimligt stort. Därför kan det rekommenderas att syralaka hela insamlingskärl inför fosforanalyser.

Tillsats av en liten mängd syra i kärlet under insamlingstiden verkar enligt danska uppgifter ge förbättrade fosforkvantifieringar [Ellermann et al., 2000], men detta är naturligtvis inte genomförbart i insamlare för analyser av försurande ämnen. Däremot är det försvarbart även för god kvantitativ insamling av metaller i nederbörd. Därför lämpar sig den kombinerade insamling av fosfor med metaller i nederbörd särskilt bra. Dessutom kan analyserna utföras kostnadseffektivt med ICP teknik som kan analysera ca. 40 grundämnen (mest metalljoner, men även P) samtidigt med god analytisk känslighet.

I en studie av Bendixen och Krüger [2001] på danska Fyn framgår att ungefär hälften av den atmosfäriska P deposition under 2000 var i oorganisk form. Jämförelse mellan totalfosfor och fosfatfosfor i öppna fältinsamlare och fosforfraktioner i krondropp (nederbörd insamlad under trädkronorna i skog) visade att mycket organisk fosfor kan hamna i insamlaren om den står för nära träd och högre buskar. Fosfor finns då inkapslade i små växtdelar (löv/barrbitar, mossor, lavflingor) som kan blåsa ner i insamlaren. [Ellermann et al., 2000]. En annan studie som inventerade fosfordropp i skog visar att ekar som var infekterade med mjöldagg släppte ifrån sig stora mängder fosfor jämfört med friska ekar [Draaijers, 1993]. Stort fosforbidrag i närhet av skog kopplades även till stora mängder infångade tallpollen i krondroppsproverna vid särskilda tillfällen [Draaijers, 1993]. Hur mycket det kan påverka bulkinsamlade prov i öppna fält i ett skogsrikt land som Sverige är okänt. Det aktuella bidraget av fosfor till ekosystemet via atmosfären är således både minerogent och organiskt bunden fosfor. Det är också den totala mängden fosfor som transporteras via luften och nederbörd som uppmätts via bulkinsamlade total P analyser. Det är svårt att göra gränsdragningar mellan vad som anses vara föroreningar och verklig deposition. Det blir genast fråga om hur man definierar deposition. Dessutom är problemet med orthofosfatanalyser i

allmänhet att halterna lätt hamnar under detektionsgränsen. Det är säkrast att analysera totalfosfor. Särskild när insamling sker under en längre tidsperiod p.g.a. ekonomiska eller/och praktiska skäl sommartid, kan det hända att organiskt bunden fosfor frigörs eller minerogent fosfat omsätts i mikrobiell biomassa under insamlingstiden. Samlas prov under kortare tid sommartid blir säkerheten bättre. Dessutom kan den ökade mängden data vid kortare insamlingstider (t ex. veckovis) utgöra en försäkring mot att relativt mindre data går förlorade. Däremot medför en ökad frekvens av insamlingstillfällen ofta en större kostnad för undersökningen, p.g.a. ökad hantering och större mängd analyser.

Enligt Herut et al. [1999] finns det skillnader i våtdeponerade fosforhalter beroende på den huvudsakliga vindriktningen under insamlingsperioden. Skillnaderna härleds till källmaterialet av P, i deras fall (deposition i Israel) till Europeiska luftflöden (med damm och stoft från Europeiska landområden) eller från Nordafrikanska Saharaområden. Skillnader mellan dammpartiklar från andra kontinenter och dammpartiklar som virvlas upp från marken runt bulkinsamlaren är väsentliga, men att praktiskt skilja dessa åt är svårt att göra till ett rimligt pris.

I Danmark har fosforanalyser officiellt ej ingått i miljöövervakningen på de senaste 8 åren, av samma anledningar som nämndes tidigare för Sverige. Trots detta anses fosfordnedfallet vara av särskild stor intresse, eftersom Danmark har ganska intensiv jordbruksnäring och således mycket öppet landskap. Den mängd P som deponeras på vattenytan direkt från luften varierar både geografiskt och temporärt och bör därför iaktas [Hovmand et al., 1993]. Årsdepositionen av orthofosfat i Danmark beräknades till 6 mg P/m² och år (medianvärdet) utifrån DMU:s 14-dagars insamlade prover under 1990, medan övriga danska undersökningar för 1990 visade högre årsdepositionssiffror (20-30 mg P/m² och år [Hovmand et al., 1993]. Mängden organiskt bunden fosfor bedöms vara lika stora (50% av totalfosfor), så totalfosfor deposition hamnar mellan 11 och 13 mg P/m² och år med DMU:s värden.

I Florida, USA, har fosfordnedfallet studerats veckovis sedan 1974. Där visade sig atmosfärsbidrag av P vara avsevärda till naturvårdsområden i Florida Everglades. Medeldepositionen av total fosfor från atmosfären beräknades till 41 mg P/m² och år under hela mätperioden 1974-2000. Inte heller här har en tidstrend funnits, och stora temporära och geografiska variationer förekom [Ahn och James, 2001]. En årlig cykel i atmosfärisk P deposition har funnits i en studie från Tjeckien [Kopacek et al., 1998]. De rapporterade årsmedeldeposition av total-P till tre stora vattenreservoarer i Tjeckien på 22 till 620 mg/m². I jämförelse mellan variationer i atmosfäriskt P-bidrag och den mängd fosfor som transporteras med avrinningen visar sig den relativa betydelsen av det atmosfäriska P bidraget till närsaltsbelastningen av reservoarer varierat kraftigt. De svenska lokaler som redovisats här har en medelfosfordeposition från atmosfären beräknade till 5,8 mg P/m² och år (5 år, Gårdsjön, löst P), 116,2 mg P/m² och år (3 år,

Visingsö) och 23,0 mg P/m² och år (3 år, Holmsvatten). Alla värden uppmättes som total fosfor, men vid Gårdsjön kvantifierades endast den lösta fraktionen.

Slutsatser

Det finns fortfarande en del osäkerheter i mätningar av fosfordnedfall med bulkinsamlare på öppet fält. Men ett antal studier visar vilka faktorer kan påverka mängden insamlad fosfor i nederbörd. För att uppnå ökad säkerhet vid insamling är dubbla eller fler än två insamlare på varje lokal en relativt enkel och billig åtgärd som kan rekommenderas. Inte alla prover behövs analyseras, men prov kan väljas för att analyseras utan att temporär upplösning går förlorad. Utifrån det här presenterade materialet bedöms det att det mest kostnadseffektiva sättet att förbättra kunskaper om nederbördens bidrag av fosfor till mark- och vattenområden, är att samla in nederbörd i kombination med insamling av nederbörd för metallanalyser, så som det görs vid Holmsvatten och på Visingsö. Det bästa vore att inkludera elementär P som parameter i ICP-MS analyser av metaller, där ca. 40 grundämnen kan analyseras samtidigt, inklusive fosfor med bra mät känslighet. Detta bör helst ske inom befintliga övervakningsnätverk, t ex. nederbördskemiska nätverk för tungmetallövervakning, som redan analyseras med ICP-tekniken och som redan har vissa metodiska krav på syralakning och insamlingsdonets utförande. Det är en klar fördel att förkorta provinsamlingsperioden under sommarhalvåret. Därigenom går mindre andel prov förlorade p.g.a. under analysen upptäckta föroreningsfall. Men ökad provtagningsfrekvens innebär också den största kostnadsökningen för övervakningsmomentet.

Det generella nedfallet av P i Sverige är relativt låg, men varierar kraftigt regionalt och kan således vara betydande lokalt. Därför kan nationellt framtagna bakgrundsvärden endast användas med stor försiktighet i budgetstudier av fosfor. Det rekommenderas att inkludera mätningar av fosfordnedfall i regionala studier ifall en budget skall upprättas. Det rekommenderas även att en regional bakgrundsinventering av fosfordnedfall utförs för att kunna dra slutsatser om bidragskällor till svenska marker och vattendrag.

Litteratur

Ahn, H. och James, RT. 2001. Variability, uncertainty, and sensitivity of the phosphorus deposition load estimates in south Florida. *Water, Air, Soil Poll.* 126(1-2): 37-51.

Bendixen, I., Krüger., A. 2001. Atmosfærisk nedfald 2000. VANDMILJØ-overvågning - Odense: Fyns Amt. 39 s.

Boyle, GM., Farrell, EP., Cummins, T. och Nunan, N. 2000. Monitoring of forest ecosystems in Ireland. Final report to the EC/Scheme for the protection of the community's forests against atmospheric pollution. FERG, Dublin report no.48. 162 s.

Brunner, U. och Bachofen, R. 1998. The biogeochemical cycle of phosphorus: A review of local and global consequences of the atmospheric input. *Technol. Environ. Chem.* 67: 171-188.

Draaijers, GJ. 1993. The variability of atmospheric deposition to forests. University of Utrecht, Utrecht, Nederländerna. 67 s.

Ellermann, T., Hovmand, M. m fl. 2000. Urdrag ur DMU:s årsrapport 2000. Kap. 3. Atmosfærisk deposition af fosfor. pp. 49-51.

Hallgren Larsson, E. 1999. Nederbörds-kemiska undersökning av försurande ämnen på Visingsö. IVL-U rapport till Vätternvårdsförbundet. IVL Aneboda. 8 s.

Herut, B. Krom, MD., Pan, G., Mortimer, R. 1999. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact. *Limnol. Oceanogr.* 44(7): 1683-1692.

Hovmand, MF. Grundahl, L., Runge, EH., Kemp, K. Aistrup, W. 1993. Atmosfærisk deposition af kvaestof og fosfor. Fagligt rapport fra DMU, nr. 91. Dansk Miljöministeriet, København. 96 s.

KNMI/RIVM. 1990. Netherlands Precipitation Chemistry Network. Årsrapport 1988. Koninklijke Nederlandse Meteorologische Instituut/Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, De Bilt, Nederländerna. 82 s.

Kopacek, J., Hejzlar, J. och Prochazkova, L. 1998. Contribution of direct atmospheric deposition to nitrogen and phosphorus loads to reservoirs. Internat. Rev. Hydrobiol. 83: 339-346.

Murphy, J. och Riley, JP. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chimic. Acta 27: 31-36.

Persson, G. och Olsson, H. 1992. Eutrofiering i svenska sjöar och vattendrag: tillstånd, orsak och verkan. SLU, Uppsala. SNV rapport 4134. 77 s.

Naturvårdsverket 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvaliteten i sjöar och vattendrag. SNV rapport 4913. Del 1. 101 s.

SGAB ANALYTICA, 2001. Produktkatalog Miljö 2001. Luleå tekniska universitet, Luleå. 59 s.

Solberg, S., Breivik, K., Clarke, N., Groeggen, T., Roesberg, I., Toerseth, K., Aamlid, D. och Aas, W. 1999. Intensiva skogövervakningsflater. Resultater fra 1998. Aktuelt fra SkogForsk 5/99. NISK, Aas. 24 s.

Svensk Standard 1984. SS 028127-2. Vattenundersökningar - Bestämning av totalfosfor i vatten - Uppslutning med peroxodisulfat. SIS standardiseringsgrupp, SIS Tryckeri Stockholm. 9 s.

Figure and Table Headings

Photo 1. The open field collection site at Cloosh, Galway Co., western Ireland fenced in to ward off disturbances and with spikes to prevent bird perching. (Photographs copied from <http://www.ucd.ie/~ferg> with permission of FERG, Ireland).

Figure 1. Concentrations ($\mu\text{g/liter}$) of dissolved total phosphorus collected in open field bulk precipitation collector at Gårdsjön, western Sweden, during 1995-2000. The x-axis represents months of the year by numbers.

Figure 2. Concentrations ($\mu\text{g/liter}$) of total phosphorus collected in open field bulk precipitation collector at Visingsö, an island in central southern Sweden, during January 1998- August 2001. The x-axis represents months of the year by numbers.

Table 1. Concentrations ($\mu\text{g/liter}$) of total phosphorus collected in open field bulk precipitation collectors. Country/Location/Time period/Min/Max/Volume weighed mean value/Number of values under detection threshold/Number of samples analysed.

Figure 3. Concentrations ($\mu\text{g/liter}$) of total phosphorus collected in open field bulk precipitation collector at Holmsvatten, northeastern Sweden, during January 1998- June 2001. The x-axis represents months of the year by numbers. The monthly samples were pooled in quarterly volume weighed samples before analysis.

Figure 4. Monthly precipitation (mm) and deposition (mg P/m^2) of dissolved total phosphorus collected in open field bulk precipitation collector at Gårdsjön, southwestern Sweden, during 1995-2000.

Figure 5. Monthly precipitation (mm) and deposition (mg P/m^2) of total phosphorus collected in open field bulk precipitation collector at Visingsö, central southern Sweden, during 1998-2001.

Figure 6. Monthly precipitation (mm) and deposition (mg P/m^2) of total phosphorus collected in open field bulk precipitation collector at Holmsvatten, northeastern Sweden, during 1998-2001.

Tabell A1: Månadsvärden av löst totalfosfor i nederbörd från Gårdsjön, på den svenska västkusten, data från det f.d. Gårdsjö takprojektet. vs betyder värde saknas, # betyder att värdet har uppskattats, hakar runt siffran betyder att siffran har stor osäkerhet.

Lokal: lokal T2 - Gårdsjön							
Månad	Nb_mm	tot-P_uagl	tot-P_mgm2	Månad	Nb_mm	tot-P_uagl	tot-P_mgm2
1995_1	89	25	2.220	1998_1	85	<2	0.085
1995_2	197	5	0.984	1998_2	96	<2	0.096
1995_3	310#	3#	0.900	1998_3	33	2	0.066
1995_4	70	5	0.350	1998_4	133	<2	0.133
1995_5	76	8	0.611	1998_5	58	76	4.379
1995_6	104	3	0.312	1998_6	150	11	1.646
1995_7	51	3	0.153	1998_7	118	4	0.471
1995_8	9	11	0.104	1998_8			vs
1995_9	176	2	0.351	1998_9	88	3	0.264
1995_10	103	2	0.206	1998_10	227	<2	0.227
1995_11	67	2	0.135	1998_11	30	3	0.089
1995_12	15	5	0.075	1998_12	100	<2	0.100
Årets sum	1267		6.401	Årets sum	1117		7.556
1996_1			vs	1999_1	161	5	0.806
1996_2			vs	1999_2	60	<2	0.060
1996_3			vs	1999_3	131	<2	0.131
1996_4			vs	1999_4	126	18	2.269
1996_5			vs	1999_5	106	4	0.425
1996_6			vs	1999_6	170	<2	0.170
1996_7			vs	1999_7	62	3	0.185
1996_8			vs	1999_8	87	2	0.173
1996_9			vs	1999_9	78	2	0.157
1996_10	82	8	0.654	1999_10	124	3	0.373
1996_11	213	<2	0.213	1999_11	25	4	0.099
1996_12	37	2	0.074	1999_12	274	<2	0.274
Årets sum	vs		vs	Årets sum	1405		5.123
1997_1	38	4	0.151	2000_1	108	<2	0.108
1997_2	166	<2	0.166	2000_2	112	4	0.449
1997_3	61	2	0.123	2000_3	74	<2	0.074
1997_4	54	<2	0.054	2000_4	82	<2	0.082
1997_5	80	3	0.239	2000_5	114	3	0.342
1997_6	112	3	0.335	2000_6	109	<2	0.109
1997_7	27	<2	0.027	2000_7	81	17	1.374
1997_8	137	<2	0.137	2000_8	98	<2	0.098
1997_9	116	<2	0.116	2000_9	35	2	0.071
1997_10	72	<2	0.072	2000_10	240	<2	0.240
1997_11	49	<2	0.049	2000_11	177	<2	0.177
1997_12	155	<2	0.155	2000_12	165	<2	0.165
Årets sum	1067		[1.624]	Årets sum	1395		[3.289]

Tabell A2: Månadsvärden av totalfosfor i nederbörd från Visingsö, i Vätterns sydöstra del, data från Vätternvårdförbundets mätprogram av luftföroreningar. vs betyder värde saknas, # betyder att värdet har uppskattats, hakar runt siffran betyder att siffran har stor osäkerhet.

Lokal: F 20 - Visingsö							
Månad	Nb_mm	tot-P_uvl	tot-P_mgm2	Månad	Nb_mm	tot-P_uvl	tot-P_mgm2
1998_1	1	vs		2000_1	139	8.3	1.154
1998_2	24	5.8	0.141	2000_2	1	21.7	0.006
1998_3	9	42.4	0.388	2000_3	7	22.9	0.159
1998_4	41	61.8	2.515	2000_4	37	23.4	0.868
1998_5	5	135#	0.615	2000_5	30	51.6	1.572
1998_6	67	318.0	21.302	2000_6	91	174	15.769
1998_7	70	1340.0	93.953	2000_7	83	vs	vs
1998_8	85	378.0	32.273	2000_8	39	486	19.111
1998_9	56	25.9	1.456	2000_9	9	134	1.150
1998_10	66	20.1	1.336	2000_10	52	17.7	0.913
1998_11	13	7.3	0.096	2000_11	22	35	0.772
1998_12	5	43.8	0.219	2000_12	46	40	1.833
Årets sum	443		154.294	Årets sum	556		43.307
1999_1	11	12#	0.132	2001_1	4	25.5	0.091
1999_2	11	7.8	0.087	2001_2	3	57.3	0.150
1999_3	14	32.9	0.469	2001_3	18	6.24	0.113
1999_4	81	18.9	1.528	2001_4	46	3	0.139
1999_5	43	vs		2001_5	49	979.0	47.940
1999_6	23	807.0	18.561	2001_6	29	50.7	1.483
1999_7	58	832.0	47.973	2001_7	44	844.0	37.304
1999_8	64	259.0	16.650	2001_8	36	48.4	1.760
1999_9	52	vs					
1999_10	4	1660.0	7.301				
1999_11	28	vs					
1999_12	56	vs					
Årets sum	445		[92.701]				

Tabell A3: Månadsvärden av totalfosfor i nederbörd från Holmsvatten, strax utanför Skelleftehamn, data från Boliden Mineral AB:s mätprogram av luftföroreningar . vs betyder värde saknas, # betyder att värdet har uppskattats, hakar runt siffran betyder att siffran har stor osäkerhet.

Lokal: AC35 - Holmsvatten

Månad	Nb_mm	tot-P_ugl	tot-P_mgm2	Månad	Nb_mm	tot-P_ugl	tot-Pmgm
1998_1	30	10.2	0.305	2000_1	6	2.33	0.015
1998_2	21	10.2	0.215	2000_2	40	2.33	0.093
1998_3	4	10.2	0.042	2000_3	20	2.33	0.046
1998_4	6	26.6	0.166	2000_4	39	53.6	2.076
1998_5	91	26.6	2.418	2000_5	42	53.6	2.272
1998_6	74	26.6	1.955	2000_6	64	53.6	3.457
1998_7	105	21.1	2.222	2000_7	106	22.3	2.371
1998_8	106	21.1	2.231	2000_8	113	22.3	2.521
1998_9	37	21.1	0.777	2000_9	42	22.3	0.929
1998_10	83	7.14	0.594	2000_10	40	30#	1.198
1998_11	129	7.14	0.918	2000_11	128	30#	3.828
1998_12	13	7.14	0.092	2000_12	168	30#	5.048
Årets sum	698		11.934	Årets sum	808		23.853
1999_1	28	<5	0.070	2001_1	33	<5	0.083
1999_2	36	<5	0.090	2001_2	42	<5	0.105
1999_3	22	<5	0.055	2001_3	18	<5	0.044
1999_4	36	105#	3.795	2001_4	27	17.8	0.481
1999_5	16	105#	1.669	2001_5	57	17.8	1.017
1999_6	11	105#	1.113	2001_6	54	17.8	0.957
1999_7	67	97.9	6.543				
1999_8	39	97.9	3.824				
1999_9	7	97.9	0.680				
1999_10	33	199	6.639				
1999_11	29	199	5.859				
1999_12	32	199	6.412				

Tabell A4: Phosphor Einträge mit den Niederschlägen auf Freilandmeßstellen im Wald in kg fosfat-P/ha, von Nordrhein Westfalen. Fosfor deposition på öppet fält i skogslandskap i Nordrhein Westfalia, Tyskland i kg fosfatfosfor per ha. Data från Joachim Gehrman, LOEBF.

Jahr	FI 502	FI 503	FI 504	PA	FI 505	FI 506	LA	Mittel
1995		0.02			0.05	0.02		0.03
1996	0.46	0.59		0.04	0.31	0.3	0.03	0.29
1997	0.40	0.30	0.30	0.05	0.40	0.4	0.05	0.27
1998	0.04	0.02	0.05	0.07	0.04	0.02	0.16	0.06
Mittel	0.30	0.23	0.18	0.05	0.20	0.19	0.08	0.18

Tabell A5: Volymvägda medelkoncentrationer och deposition av totalfosfor (mg P/m^2) i nederbörd från det norska övervakningsnätet för försurande ämnen under 1998 (från Solberg et al. 1999) samt järn/fosfor och kalium/fosfor kvoter.

lokalKOD	mm Nb	umol P/l	ug P/l	Deposition	Fe/P	K/P
SG	1683	0.4	12.4	209	0.33	0.18
BI	1824	0.4	12.4	226	0.20	0.05
VA	1273	0.4	12.4	158	0.15	0.10
PR	922	0.8	24.8	229	0.09	0.08
NE	2211	0.4	12.4	274	0.20	0.05
LD	955	0.5	15.5	148	0.28	0.06
HU	908	0.4	12.4	113	0.20	0.08
LA	832	0.7	21.7	181	0.09	0.03
VO	1573	0.5	15.5	244	0.10	0.04
FA	604	0.7	21.7	131	0.09	0.03
OS	731	0.4	12.4	91	0.20	0.08
KV	1266	0.6	18.6	235	0.07	0.02
KF	1206	0.4	12.4	150	0.10	0.03
SE	1133	0.3	9.3	105	0.23	0.10
HL	1397	0.5	15.5	217	0.16	0.06
TU	1535	0.4	12.4	190	0.10	0.08
DI	499	0.8	24.8	124	0.10	0.09
SH	510	1.5	46.5	237	0.35	0.05
<i>Medel</i>	<i>1170</i>		<i>17</i>	<i>181</i>	<i>0.17</i>	<i>0.07</i>

Tabell A6: Deposition i 1990-92 af orthofosfat i mg P/m² fra nedboersopsamlere på Anholt i umiddelbart nærhet af hinander (från Hovmand et al., 1993), 2-ukesperioder. Manglende vaerdier skyldes manglende eller kasserede opsamlinger (vs).

Opsamler	#1	#2	#3	#4	Middel	Sdev
90_01_1	0.02	0.05	0.06	0.08	0.05	0.025
90_01_2	<0.01	vs	vs	0.17		
90_02_1	vs	vs	0.05	vs		
90_02_2	0.03	<0.01	0.13	0.03	0.06	0.058
90_03_1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.000
90_03_2	0.03	0.04	0.03	0.05	0.04	0.010
90_04_1	0.36	0.21	0.15	0.21	0.23	0.090
90_04_2	vs	0.11	0.07	0.05	0.08	0.031
90_05_1	0.21	0.15	0.47	0.34	0.29	0.142
90_05_2	0.22	0.68	0.16	0.03	0.27	0.283
90_06_1	1.69	0.15	0.48	0.83	0.79	0.663
90_06_2	2.20	0.61	0.71	0.81	1.08	0.749
90_07_1	0.54	0.56	0.20	0.51	0.45	0.170
90_07_2	1.08	1.20	0.17	0.19	0.66	0.556
90_08_1	0.39	1.23	0.05	10.33	3.00	4.912
90_08_2	0.65	0.97	0.70	4.33	1.66	1.784
90_09_1	0.46	0.74	4.57	0.82	1.65	1.954
90_09_2	0.08	0.42	1.98	0.33	0.70	0.864
90_10_1	vs	2.03	2.10	0.29	1.47	1.025
90_10_2	0.27	0.05	0.07	0.43	0.21	0.180
90_11_1	0.11	0.02	0.04	0.29	0.12	0.123
90_11_2	0.04	0.03	0.04	0.18	0.07	0.072
90_12_1	0.04	0.02	0.07	0.04	0.04	0.021
90_12_2	0.15	0.14	0.12	0.16	0.14	0.017

Opsamler	#1	#2	#3	#4	Middel	Sdev
92_01_1	0.13	0.21	0.12	0.17	0.16	0.041
92_01_2	0.10	0.20	0.13	0.15		
92_02_1	0.05	0.04	0.07	0.05		
92_02_2	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.006
92_03_1	0.09	0.14	0.06	0.06	0.09	0.038
92_03_2	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
92_04_1	1.76	0.04	0.09	0.06	0.49	0.849
92_04_2	vs	vs	vs	vs		
92_05_1	vs	vs	vs	vs		
92_05_2	vs	vs	vs	vs		
92_06_1	vs	vs	vs	vs		
92_06_2	vs	vs	vs	vs		
92_07_1	1.48	1.34	0.75	1.13	1.18	0.318
92_07_2	0.39	0.55	0.11	0.27	0.33	0.186
92_08_1	0.96	0.51	1.24	0.30	0.75	0.426
92_08_2	2.44	1.13	0.63	0.05	1.06	1.019
92_09_1	3.35	0.19	0.38	0.03	0.99	1.581
92_09_2	0.01	0.66	0.17	0.01	0.21	0.308
92_10_1	0.11	0.07	0.43	8.02	2.16	3.912
92_10_2	0.08	0.06	0.29	1.41	0.46	0.642
92_11_1	<0.01	vs	vs	0.13		
92_11_2	0.01	0.01	0.11	0.02	0.04	0.049
92_12_1	0.06	0.09	0.23	0.04	0.11	0.086
92_12_2	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	

Opsamler	#1	#2	#3	#4	Middel	Sdev
91_01_1	0.06	0.15	vs	0.07	0.09	0.049
91_01_2	0.01	0.12	0.02	0.02	0.04	0.052
91_02_1	vs	vs	vs	vs		
91_02_2	0.06	0.10	0.06	0.11	0.08	0.026
91_03_1	0.03	0.02	0.07	0.05	0.04	0.022
91_03_2	0.05	0.06	2.38	0.10	0.65	1.155
91_04_1	0.02	0.02	0.02	0.08	0.04	0.030
91_04_2	0.20	0.33	0.27	0.13	0.23	0.087
91_05_1	0.38	0.33	0.28	0.24	0.31	0.061
91_05_2	vs	vs	vs	vs		
91_06_1	0.24	0.51	0.25	3.63	1.16	1.653
91_06_2	0.79	0.43	0.47	0.25	0.49	0.225
91_07_1	0.25	0.36	0.06	0.03	0.18	0.157
91_07_2	vs	0.82	0.43	0.05	0.43	0.385
91_08_1	vs	1.77	0.17	0.87	0.94	0.802
91_08_2	1.04	1.68	1.67	0.02	1.10	0.781
91_09_1	vs	vs	vs	vs		
91_09_2	1.51	1.59	3.07	3.24	2.35	0.930
91_10_1	0.38	0.68	0.75	vs	0.60	0.197
91_10_2	1.21	0.84	0.05	0.27	0.59	0.529
91_11_1	1.93	0.73	0.27	2.03	1.24	0.876
91_11_2	0.43	0.41	0.01	0.04	0.22	0.229
91_12_1	0.11	0.19	0.13	0.06	0.12	0.054
91_12_2	0.72	0.23	0.08	0.10	0.28	0.299

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbetet för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie)
IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden
IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt
IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsservice registreras i IVLs A-serie. Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

P.O.Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

P.O.Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 77 80
Fax: +46 472 26 77 90

www.ivl.se