

Metaller i luft och nederbörd i Stockholms stad



Metaller i luft och nederbörd i Stockholms stad

Rapporten är sammanställd av Christer Johansson och
Lars Burman vid Stockholms Luft- och Bulleranalys.
Uppdragsgivare är Miljöförvaltningen i Stockholms stad.

Slb•analys
Stockholms Luft- och Bulleranalys

Miljöförvaltningen
Box 380 24
100 64 Stockholm
Tel. 08 - 616 96 00

Förord

Denna rapport har sammanställts av Stockholms Luft- och Bulleranalys vid Miljöförvaltningen i Stockholm.

Mätningarna av metaller har finansierats av Miljöförvaltningen i Stockholm, men även delvis genom bidrag från ”Metaller i stad och land”, ett projektområde som inrättats av Naturvårdsverket. Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning (IVL) i Göteborg samt Lunds Tekniska Högskola har svarat för analyser medan Stockholms Luft- och Bulleranalys har svarat för mätningarnas utförande samt utvärdering av resultat.

Speciellt tack till...

John Munthe vid Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning (IVL) i Göteborg för hjälp med mätutrustning samt analysresultat.

Bo Bergbäck vid Högskolan i Kalmar (Institutionen för naturvetenskap) för detaljerade kommentarer på en tidigare version av denna rapport.

Lennart Granat vid Meteorologiska institutionen (Stockholm universitet) för konstruktiva diskussioner angående beräkningar och mätningar av depositionen av metaller.

Lennart Ljungqvist vid Länsstyrelsen i Stockholms län (Miljövårdsenheten) för delgivande av mosskarteringsresultat.

Magnus Gelinder, tidigare vid Slb-analys, som enträget har bytt närmare 200 filter i Gubbängen.

Stockholm i april 1998

Christer Johansson och Lars Burman

Innehållsförteckning

| | |
|--|----|
| Sammanfattning | 1 |
| 1. Inledning | 2 |
| 2. Bakgrund..... | 3 |
| 3. Källor till metaller i luft och nederbörd | 4 |
| 4. Metaller i luft | 6 |
| 4.1 Mätningar på Södermalm 1995-1996..... | 6 |
| 4.2 Mätningar i Gubbängen 1989-1996 | 8 |
| 4.3 Trender för lufthalter..... | 9 |
| 4.4 Genomsnittlig årsvariation 1989-1996..... | 11 |
| 4.5 Samvariation mellan olika metaller..... | 12 |
| 4.6 Jämförelse med bakgrundsmätningar | 13 |
| 4.7 Jämförelse Södermalm - Gubbängen, 1995-1996 | 15 |
| 5. Metaller i nederbörd..... | 16 |
| 5.1 Mätningar på Södermalm 1995-1996..... | 16 |
| 5.2 Nederbördens och våtdepositionens variation 1995-1996 | 17 |
| 5.3 Jämförelse med bakgrundsmätningar | 19 |
| 5.4 Total deposition i staden beräknad utifrån mätningar | 22 |
| 5.5 Jämförelse med deposition uppskattad utifrån analys av mossor..... | 24 |
| 6. Geografisk variation av depositionen | 29 |
| 6.1 Mätkampanjen 1988..... | 29 |
| 6.2 Halterna av metaller i väggmossor..... | 30 |
| 7. Fortsatt arbete..... | 32 |
| 8. Referensförteckning | 33 |
| Bilaga 1 | 35 |
| Provtagnings- och analysmetoder..... | 35 |
| Södermalm 1995/96..... | 35 |
| Gubbängen 1989-1996..... | 35 |
| Bilaga 2 | 36 |

Sammanfattning

I rapporten redovisas resultaten från mätningar av metaller i luft och nederbörd i Stockholms stad. De ämnen som analyserats är tungmetallerna bly, koppar, järn, mangan, zink, nickel, krom, vanadin, kobolt, arsenik, kadmium och kvicksilver. Övriga studerade ämnen är kalcium, kalium, titan (s k lättmetaller) samt kisel, brom och selen (s k icke-metaller).

Förekomsten av metaller i luften i staden består dels av en allmän bakgrundshalt som beror på utsläpp utanför stadens gränser, dels en förhöjning i staden p g a de lokala utsläpp som förekommer. Avsaknaden av dominerande punktkällor i Stockholmsregionen gör att de diffusa flödena från produkter innehållande metaller har en relativt stor betydelse för belastningen i staden.

Halter av metaller i luften har mätts dels i innerstaden på Södermalm, dels i förortsområdet Gubbängen. Halterna på respektive mätplats uppvisar en relativt god korrelation under perioden 1995-1996. Halterna i luften är förhöjda i Stockholms stad jämfört med omgivningarna. En jämförelse med mätningar i Stockholms skärgård visar att halterna av järn, kalcium och titan var drygt 5 gånger högre i staden 1989. Halterna av bly, brom, selen och koppar var 2 till 3 gånger högre. P g a avsaknaden av data har dock ingen liknande jämförelse gjorts för de senaste åren under 90-talet.

Mätningarna i luft i Gubbängen har pågått under perioden 1989-1996. De högsta bly- och kopparhalterna har mätts upp under vinter respektive höst, medan järn, mangan och zinkhalterna varit högst under våren. De lägsta halterna har för de flesta metaller noterats under sommaren. Mätningarna i Gubbängen visar stor spridning och periodvis saknas data vilket gjort att trenderna av metallhalter i luften är osäkra. Tendensen är dock att halterna sjunkit under perioden 1989-1996. De största minskningarna kan ses för bly (ca 75%). Anledningen till att halterna av bly i luften minskat är införandet av blyfri bensin. Halterna av koppar har i stort sett varit oförändrade under perioden 1989-1996.

Metallerna i luften avsätts på marken, vattnet och vegetationen antingen direkt eller ”tvättas ur” med nederbörden. Våtdepositionen har mätts under perioden augusti 1995 t o m juli 1996 i Stockholms innerstad (Södermalm). Utifrån mätresultatet samt beräkningar av torrdepositionen beräknas följande ungefärliga årliga mängder av tungmetaller deponeras (totalt) i staden; 48 ton järn, 7 ton zink, 2 ton mangan, 0,7 ton bly, 0,2 ton nickel, 0,2 ton vanadin, 0,1 kg krom, 60 kg kobolt, 50 kg arsenik, 20 kg kadmium och 3 kg kvicksilver. För järn, mangan, nickel, kobolt och zink sker en stor del av depositionen i form av stora partiklar, som ”cirkulerar” i regionen innan de så småningom ”tvättas ur” med dagvattnet eller faller ned på vattenytor i staden.

Depositionen av metaller i Stockholms innerstad (Södermalm) har jämförts med nationella mätstationer (bakgrundsnivåer). Jämförelsen visar att även koncentrationen i nederbörden och därigenom också våtdepositionen av samtliga studerade tungmetaller, förutom arsenik, är förhöjd i Stockholms innerstad. Förhöjningen är störst för järn och kobolt (ca 20-30 gånger) och minst för kadmium och kvicksilver (ca 2 gånger). Den kraftiga förhöjningen i staden beror troligen till stor del på förekomsten av stora partiklar.

Depositionen av tungmetaller i Stockholms innerstad har minskat kraftigt sedan 1970-talet. Minskningen från 1988 är ca 75 % för bly och ca 65 % för vanadin. De stora minskningarna hänger samman med införandet av blyfri bensin respektive minskad oljeförbränning. Depositionen av kadmium har minskat med ca 70 % sedan 1988.

1. Inledning

Miljöförvaltningen i Stockholm har under 1995 och 1996 mätt metaller i luften och nederbörden på Södermalm. Åren 1989-1996 har även metallmätningar i luften pågått i förortsområdet Gubbängen i södra Stockholm.

I rapporten sammanställs mätresultat för lufthalter, nederbördskoncentrationer samt torr- och våtdeposition. Resultaten jämförs dels med tidigare mätningar av metaller i innerstaden, dels med mätningar gjorda utanför Stockholms påverkansområde.

Syftet med metallmätningarna är:

- Att övervaka halter och deposition av metaller i Stockholms stad för att kunna värdera miljö- och hälsopåverkan samt jämföra olika metallflöden i staden
- Att utröna om den urbana miljön ger upphov till ökad metallbelastning jämfört med omgivande landsbygd och dess omfattning
- Att erhålla trender över metallbelastningen i staden
- Att uppskatta det totala årliga nedfallet av metaller i staden.

2. Bakgrund

De flesta grundämnen är metaller. Några få grundämnen kallas för halvmetaller då de både har metalliska och icke-metalliska egenskaper. Lättmetaller som t e x kalium och kalcium finns i stora mängder i naturen. Normalt utgör dessa inget miljöproblem, utan miljöhotet kommer främst från en rad olika tungmetaller.

Metaller med en densitet överstigande 5 g/cm^3 brukar betecknas som tungmetaller. Hit hör ett 60-tal grundämnen i periodiska systemet som t ex bly, kadmium, järn, koppar, kvicksilver, kobolt och nickel. En del metaller är livsnödvändiga för djur och växter, medan andra kan ge skadeverkningar. Bland tungmetallerna intar kvicksilver, bly och kadmium en särställning eftersom de inte har någon känd positiv funktion för levande organismer.

Det är emellertid fel att påstå att alla lättmetaller är oskadliga och att alla tungmetaller är skadliga. Lättmetallen aluminium kan i vissa fall utgöra en miljö- och hälsofara, medan tungmetallen järn endast kan ge skadeverkningar under speciella omständigheter.

Metaller sprids i luften framför allt i partikulär form. Nedfallet (depositionen) till marken, vattnet och vegetationen sker både som våt- och torrdeposition. Våtdeposition innebär att partiklarna "tvättas ur" från luften och deponeras med nederbörden. Genom torrdeposition avsätts partiklarna direkt på ytan. Depositionen bidrar till att en ständig anrikning av metaller pågår i mark och sediment. En undersökning 1994 i Stockholms innerstad [1] visade att halterna i markens ytskikt av bl a bly, koppar och zink är förhöjda. I ytliga sediment i Saltsjön har mycket höga halter av kvicksilver, kadmium och bly påträffats [2].

Anrikningen av metaller i vår omgivning har gjort att Naturvårdsverket (SNV) initierat forskningsprogrammet "Metaller i stad och land" [2]. Syftet är att kartlägga vilka risker anrikningen innebär för miljön och för människors hälsa. Programmet ska föreslå miljömål och åtgärder för att minska metallernas miljö- och hälsopåverkan.

Det övergripande nationella målet för metaller har Naturvårdsverket formulerat enligt följande:

"tillförseln av metaller till mark och vatten får inte leda till en uppbyggnad av sådana halter som skadar människors hälsa eller naturen ens i ett långsiktigt perspektiv"[4].

Stockholms stads långsiktiga mål är att läckaget av tungmetaller från produktion, konsumtion och avfallshantering ska minska till en nivå som naturen och människan kan tåla. Detta innebär att tillförseln till miljön av de giftigaste tungmetallerna måste upphöra helt [23].

3. Källor till metaller i luft och nederbörd

Metaller emitteras till luft från en mängd olika källor. När malm bryts och förädlas sker ett läckage av metaller till luft från bl a smältverk, stålverk och verkstäder. När sedan de färdiga produkterna används sker en diffus spridning av metaller. Som exempel kan nämnas zink som eroderar från däck, vägräcken och lyktstolpar. Även när produkter tagits ur bruk fortsätter de att läcka metaller om de inte omhändertas på ett riktigt sätt.

Vid eldning av kol och olja frigörs stora mängder av tungmetaller. Kol innehåller främst järn, men även zink, koppar, nickel, vanadin, arsenik och bly medan olja har betydande kvantiteter av framförallt vanadin och nickel.

Utländska utsläppskällor svarar för en stor del av metallbelastningen. Av den totala atmosfäriska depositionen av metaller över Sverige beräknas ca 70 % komma från utländska källor [3]. Av störst betydelse är utlandets bidrag av bly, kadmium, kvicksilver och zink medan inhemska källor har större betydelse för koppar, nickel och krom [4].

Nedan följer en sammanställning av ett antal tungmetaller som analyserats i denna rapport och de främsta källorna till deras utsläpp.

Tabell 1. De viktigaste källorna till förekomst av tungmetaller i luft och nederbörd [5,6].

| Metall | Utsläppskälla till förekomst i luft och nederbörd |
|------------------|--|
| Arsenik (As) | Metallverk, kol- och koksförbränning |
| Bly (Pb) | Metallverk, trafik, korrosion (t ex skorstenskragar) |
| Järn (Fe) | Järn- och stålindustrier, erosion av jordskorpan |
| Kadmium (Cd) | Metallverk, järn- och stålverk, biltvättar, bromsbelägg |
| Kobolt (Co) | Metallverk, smältverk, erosion av jordskorpan |
| Koppar (Cu) | Metallverk, korrosion av kopparkonstruktioner och kopparfasader, bromsbelägg |
| Krom (Cr) | Järn- och stålindustrier, korrosion av rostfritt stål |
| Kvicksilver (Hg) | Krematorier, klor-alkali industrier, järn- och stålverk |
| Mangan (Mn) | Kol- och oljeförbränning, erosion av jordskorpan |
| Nickel (Ni) | Kol- och oljeförbränning, industrier, korrosion av rostfritt stål |
| Vanadin (V) | Kol- och oljeförbränning |
| Zink (Zn) | Verkstadsindustri, korrosion av förzinkade material, däck |

Storleken på partiklarna som metallerna transporteras med varierar över ett stort spektrum. Finfraktionen består av partiklar med en diameter mindre än ca 2 µm. Dessa är vanligtvis ett resultat av mänskliga aktiviteter som t ex förbränningen av fossila bränslen. Större partiklar härrör ofta från naturliga partikelkällor som t ex uppvirvat markstoft. De flesta av tungmetallerna bärs av mycket små partiklar. Några metaller, i första hand järn och mangan, förekommer emellertid i grövre partiklar.

Stockholmsregionen saknar större punktkällor som t ex metallindustrier. Metallbelastningen beror därför på ett stort antal små källor i regionen kombinerat med långdistanstransport från punktkällor i övriga Sverige och Europa. Utsläppen från dessa punktkällor har genom reningsåtgärder minskat kraftigt de senaste årtiondena. Därmed har de små och diffusa utsläppen blivit alltmer betydelsefulla för metallbelastningen.

Utvändiga byggnadsmaterial (takmaterial, fönsterbleck, fönsterkarmar, hängrännor, stuprör, balkonger, räcken, lampor mm) kan via erosion, efter att metallytorna korroderat, bidra till metallhalter i luften. Korrosionshastigheterna för zink och koppar har minskat i Stockholm sedan 1950-talet och är idag på ungefär samma nivå som i lantatmosfär [21].

Tabell 2. Förändring av tungmetallutsläpp till luft från punktkällor i Sverige [7].

| Metall | 1977/78 - 1995 | 1990 - 1995 |
|------------------|-----------------------|--------------------|
| Arsenik (As) | - 96 % | - 16 % |
| Bly (Pb) | - 92 % | - 76 % |
| Kadmium (Cd) | - 88 % | - 30 % |
| Koppar (Cu) | - 95 % | - 44 % |
| Krom (Cr) | - 88 % | - 13 % |
| Kvicksilver (Hg) | -77 % | + 6 % |
| Nickel (Ni) | - 79 % | - 4 % |
| Zink (Zn) | - 87 % | - 30 % |

4. Metaller i luft

4.1 Mätningar på Södermalm 1995-1996

Halter av metaller i luften har mätts i taknivå på Södermalm (Rosenlundsgatan 60) i Stockholms innerstad. Mätplatsen är omgiven med till övervägande del fjärrvärmeuppvärmda bostäder. Hornsgatan passerar ca 800 m norr om mätplatsen, med ca 35 000 fordon per vardagsdygn.

I Tabell 3 nedan sammanfattas alla data från mätningarna på Södermalm. Totalt togs 26 prover under perioden augusti 1995 t o m september 1996. Varje provperiod var ca 1 vecka (se även bilaga 2).

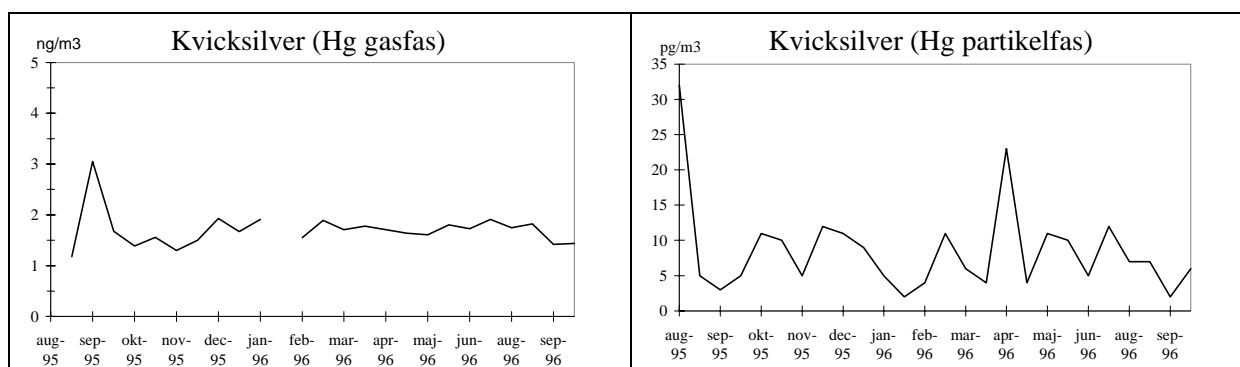
Tabell 3. Medelvärde, standardavvikelse, maximum och minimum av alla mätvärden under perioden augusti 1995 t o m september 1996 på Södermalm (Enhet: ng/m³, 1ng=10⁻⁹g).

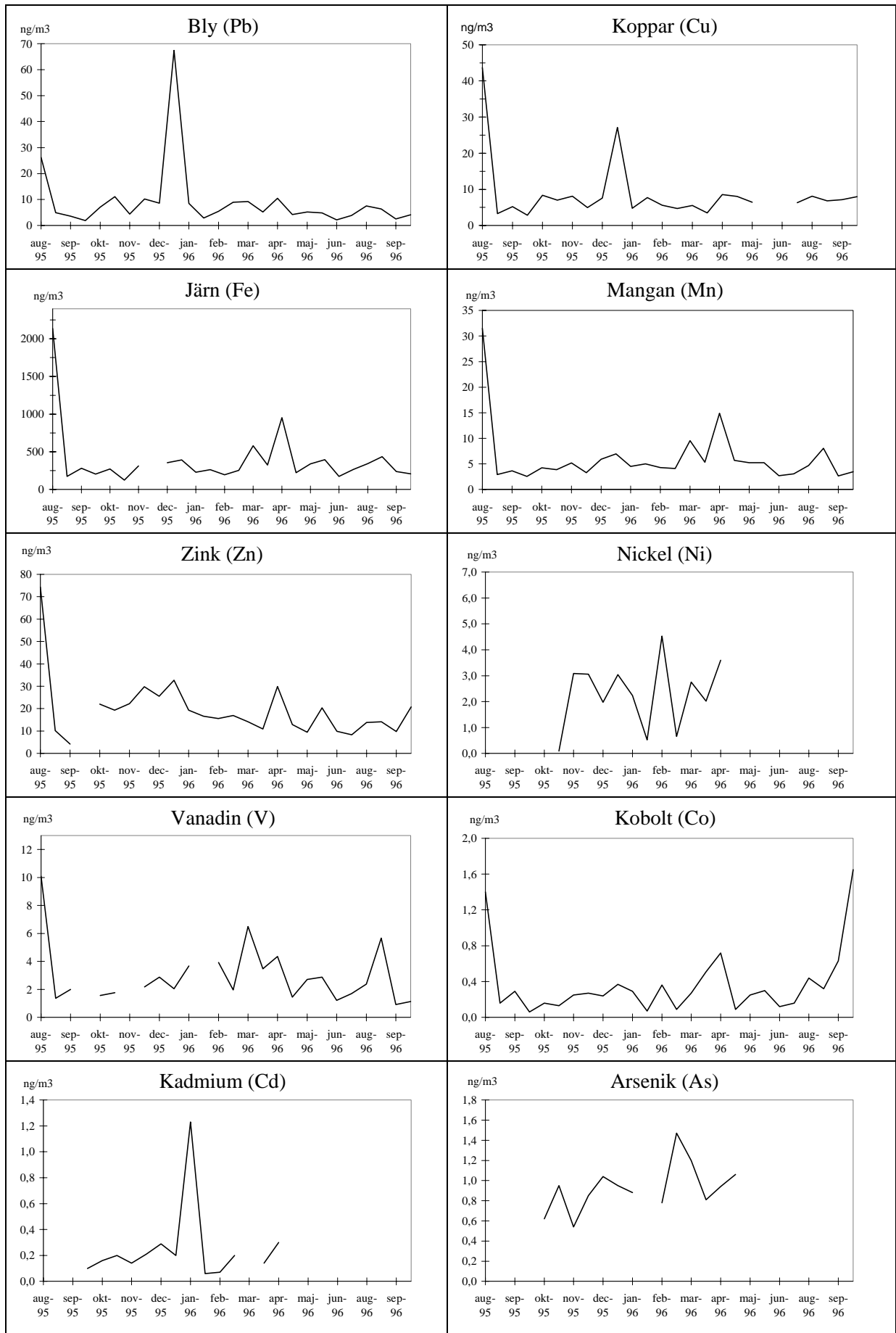
| Metall | Medelvärde (± standardavvikelse) | Antal värden | Maximum | Minimum |
|----------------------------|-------------------------------------|--------------|---------|---------|
| Arsenik (As) | 0,88 (± 0,36) | 17 | 1,6 | 0,18 |
| Kadmium (Cd) | 0,31 (± 0,36) | 14 | 1,2 | 0,060 |
| Kobolt (Co) | 0,37 (± 0,38) | 26 | 1,7 | 0,060 |
| Krom (Cr) | 3,0 (± 1,1) | 5 | 4,7 | 2,0 |
| Koppar (Cu) | 8,7 (± 29) | 24 | 44 | 2,9 |
| Järn (Fe) | 387 (± 400) | 25 | 2136 | 124 |
| Kvicksilver (Hg gasfas) | 1,7 (± 0,35) | 24 | 3,1 | 1,2 |
| Kvicksilver (Hg part.fas)* | 8,5 (± 6,5)* | 26 | 32* | 2,0* |
| Mangan (Mn) | 6,1 (± 5,8) | 26 | 32 | 2,6 |
| Nickel (Ni) | 2,7 (± 1,8) | 13 | 6,9 | 0,090 |
| Bly (Pb) | 9,1 (± 13) | 26 | 67 | 1,9 |
| Vanadin (V) | 2,9 (± 2,1) | 23 | 10 | 0,9 |
| Zink (Zn) | 19 (± 14) | 25 | 74 | 4,2 |

* pg/m³, 1pg=10⁻¹²g

De högsta halterna av vanadin, krom, mangan, järn, nickel, zink, koppar och arsenik mättes upp under den första provperioden i augusti 1995. Dessa relativt höga metallvärden är påverkade av fyrverkerierna under Vattenfestivalen 1995 [8]. De högsta periodvärdet för bly förmodas bero på fyrverkerierna under nyårshelgen 1995/96. Även värdet för koppar var relativt högt under denna period.

Hur metallhalterna har varierat under perioden redovisas i Figur 1.





Figur 1. Variationer av metallhalter i luft på Södermalm under perioden augusti 1995 t o m september 1996 (Figuren börjar på föregående sida).

Variationen av halterna har varit stor under mätperioden, framför allt halterna av kobolt och kadmium. Den minsta variationen uppvisar halterna av arsenik, zink och kvicksilver i gasfas. De högsta kadmiumhalterna uppmättes under perioden 15-22 januari 1996. Vad denna förhöjning berott på är ej kartlagt.

4.2 Mätningar i Gubbängen 1989-1996

Halter av metaller i luften har också mätts i taknivå i Gubbängen (Gubbängstorget) i södra Stockholm. Mätplatsen ligger i ett förortsområde med flerbostadshus. Ca 1,5 km sydväst om mätplatsen ligger Högdalens avfallsförbränningsanläggning. Ca 200 m öster om platsen passerar Nynäsvägen, vilken trafikeras av ca 73 000 fordon per vardagsdygn.

I Tabell 4 sammanfattas alla data från mätningarna i Gubbängen. Totalt under perioden mars 1989 t o m april 1996 togs 182 prover (under 1994 togs dock inga prover). Varje provperiod var ca 1 vecka.

De högsta halterna har uppmätts för kisel, järn, kalcium och kalium, alla med mer än 100 ng/m³. Bly, titan och zink förekommer i halter mellan 15 och 20 ng/m³. Halterna av övriga metaller förekommer i halter mindre än 10 ng/m³.

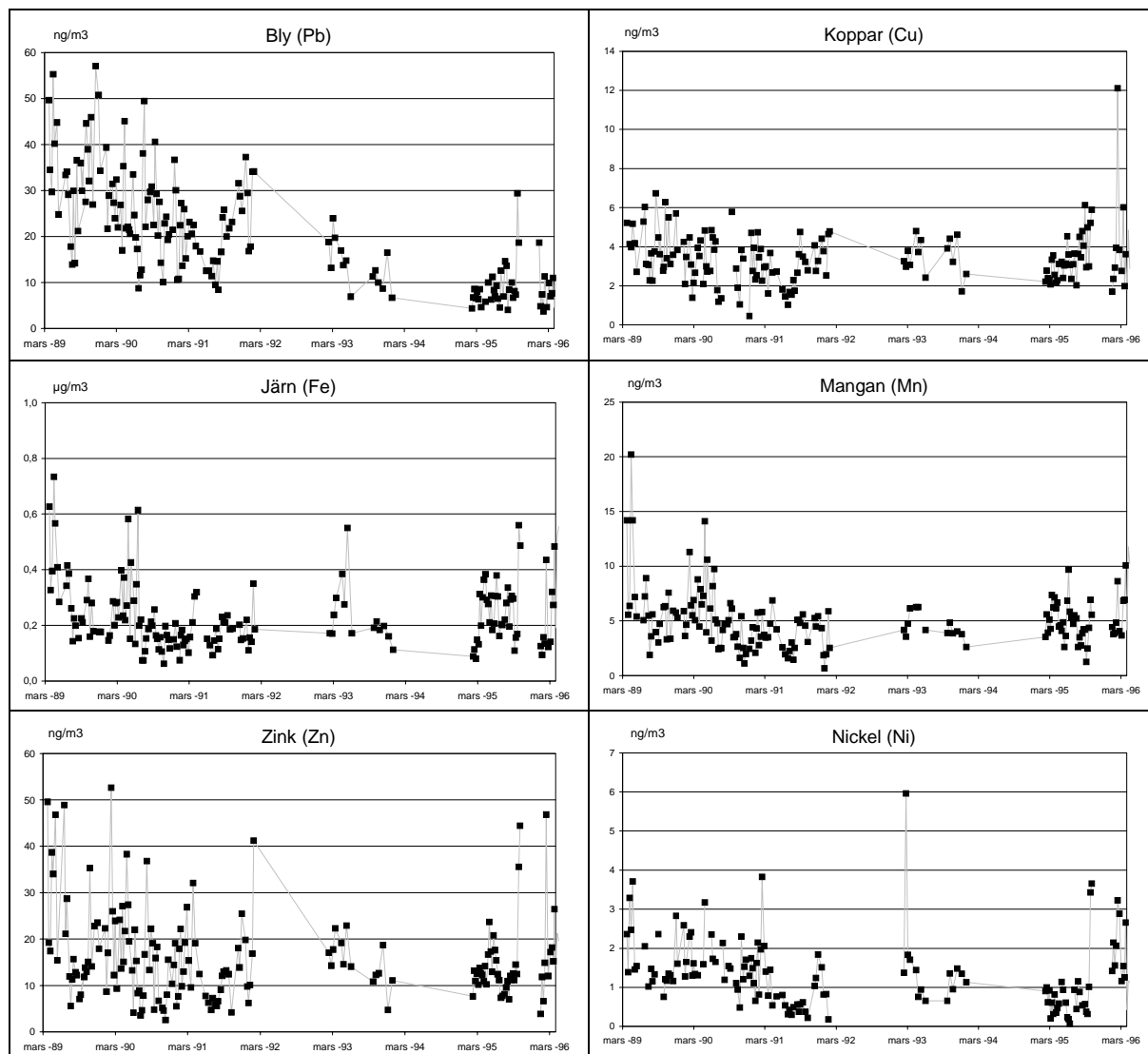
De högsta värdena av koppar och bly uppmättes under nyårshelgen 1995/96. Dessa har inte medräknats i medelvärdena i Tabell 4 (se vidare under avsnittet "4.7 Jämförelse Södermalm - Gubbängen, 1995-1996").

Tabell 4. Medelvärde, standardavvikelse, maximum och minimum av alla mätvärden under perioden 1989 t o m 1996 vid Gubbängen (Enhet: ng/m³).

| Metall/ämne | Medelvärde (± Standardavvikelse) | Antal värden | Maximum | Minimum |
|----------------|-------------------------------------|--------------|---------|---------|
| Arsenik (As) | 2,3 (± 1,2) | 37 | 6,0 | 0,59 |
| Brom (Br) | 4,2 (± 2,1) | 166 | 9,5 | 0,46 |
| Kalcium (Ca) | 150 (± 123) | 180 | 822 | -30 |
| Krom (Cr) | 1,7 (± 1,0) | 47 | 4,2 | 0,24 |
| Koppar (Cu) | 3,4 (± 1,4) | 154 | 12 | 0,45 |
| Järn (Fe) | 240 (± 130) | 162 | 734 | 62 |
| Kalium (K) | 140 (± 195) | 181 | 2526 | 21 |
| Mangan (Mn) | 5,1 (± 2,7) | 164 | 20 | 0,69 |
| Nickel (Ni) | 1,3 (± 0,9) | 145 | 6,0 | -0,54 |
| Bly (Pb) | 21 (± 12) | 161 | 57 | 3,7 |
| Selen (Se) | 0,8 (± 0,6) | 38 | 2,3 | -0,70 |
| Kisel (Si) | 420 (± 360) | 167 | 1930 | 30 |
| Strontium (Sr) | 3,0 (± 3,8) | 37 | 17 | 0,21 |
| Titan (Ti) | 17 (± 11) | 145 | 64 | 3,7 |
| Zink (Zn) | 16 (± 10) | 167 | 53 | 2,5 |

Figur 2 på nästa sida visar tydligt att också halterna av metaller i luften i Gubbängen varierat mycket. Metallhalterna påverkas till stor del av långdistanstransporterade luftmassor. Nordliga luftmassor är generellt renare än sydliga. Halterna är därigenom beroende av vilken vindriktning som dominerar under respektive mätperiod.

Mätvärden under perioden oktober t o m december 1995 är troligen påverkade av någon tillfällig lokal aktivitet och är därför inte medtagna i diagrammen nedan.



Figur 2. Variationer av metallhalter i luft på i Gubbängen mars 1989 t o m april 1996.

4.3 Trender för lufthalter

Mätningarna i Gubbängen visar stor spridning och periodvis saknas data vilket gjort att uppskattningar av trender för metallhalter i luften är osäkra. Tendensen är dock att halterna har sjunkit under perioden 1989-1996.

Blyhalterna i taknivå i Gubbängen har minskat med ca 75 % mellan 1989 och 1996 (se tabell på nästa sida). Den stora minskningen beror på att bensen med bly fasats ut under perioden. Som jämförelse kan nämnas Miljöförvaltningens blymätningar i gatunivå på Hornsgatan [18]. Under perioden 1989-1996 har blyhalterna minskat med ca 90 %. Blyhalterna på Hornsgatan är dock ca 5 gånger högre än i Gubbängen. Att blyhalterna är större i gatunivå än i taknivå tyder på att trafiken i staden fortfarande emitterar bly.

| År | Bly | | | Zink | | | Koppar | | | Arsenik | | | Nickel | | |
|------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|
| | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden |
| 1989 | 34,6 | 100% | 27 | 21 | 100% | 27 | 2,8 | 100% | 26 | 2,8 | 100% | 11 | 1,8 | 100% | 21 |
| 1990 | 25,7 | 74% | 43 | 16 | 76% | 42 | 2,6 | 75% | 32 | 2,6 | 92% | 10 | 1,7 | 94% | 28 |
| 1991 | 19,8 | 57% | 31 | 13 | 62% | 31 | 1,8 | 71% | 31 | 1,8 | 63% | 12 | 1,0 | 59% | 30 |
| 1992 | 25,7 | 74% | 4 | 19 | 88% | 4 | - | 97% | 3 | - | - | - | 0,04 | 2% | 4 |
| 1993 | 13,9 | 40% | 14 | 15 | 72% | 14 | 1,5 | 85% | 14 | 1,5 | 52% | 1 | 1,5 | 88% | 14 |
| 1995 | 9,1 | 26% | 29 | 14 | 67% | 34 | - | 82% | 33 | - | - | - | 0,7 | 38% | 33 |
| 1996 | 8,8 | 25% | 13 | 18 | 85% | 15 | 2,1 | 95% | 15 | 2,1 | 75% | 3 | 1,6 | 91% | 15 |

Zinkhalten i taknivå i Gubbängen tycks ha minskat mellan 1989 och 1995/1996 med 15-30 %. De stora utsläppen från järn - och stålverk och andra punktkällor i Sverige har minskat ungefär lika mycket (jämför Tabell 2).

Kopparhalten har i stort sett varit oförändrade mellan 1989 och 1996. Att inte kopparhalten minskat lika mycket som de stora punktutsläppen i Sverige (ca 40 %), kan bero på att koppar sprids diffust i urbana miljöer. Koppar finns i betydande mängder i tak och fasader samt i bromsbelägg i fordon.

Arsenikhalten i taknivå i Gubbängen är 25 % lägre 1996 jämfört med 1989, men av tabellen framgår att det saknas mycket data, vilket gör att trenden inte är signifikant. Utsläppen av arsenik från punktkällor i riket har minskat med 16 % under perioden 1990-1995 (Tabell 2). Nickelhalten har minskat något mellan 1989 och 1996. De stora punktutsläppen av nickel har enligt Naturvårdsverket i stort sett varit oförändrade mellan 1990 och 1995.

| År | Järn | | | Mangan | | | Krom | | | Selen | | | Brom | | |
|------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|
| | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden | Medelvärde | Andel av halten 1989 | Antal värden |
| 1989 | 0,31 | 100% | 24 | 6,7 | 100% | 25 | 2,2 | 100% | 15 | 1,2 | 100% | 10 | 6,3 | 100% | 27 |
| 1990 | 0,22 | 70% | 42 | 5,2 | 79% | 43 | 2,3 | 105% | 13 | 0,9 | 75% | 8 | 4,4 | 70% | 43 |
| 1991 | 0,17 | 55% | 29 | 3,9 | 58% | 30 | 0,9 | 40% | 18 | 0,6 | 49% | 6 | 5,3 | 84% | 31 |
| 1992 | 0,21 | 66% | 4 | 2,8 | 42% | 4 | | | | 2,3 | 183% | 1 | 5,8 | 92% | 4 |
| 1993 | 0,24 | 76% | 14 | 4,5 | 67% | 13 | | | | 0,4 | 36% | 1 | 3,1 | 49% | 14 |
| 1995 | 0,25 | 80% | 34 | 4,9 | 73% | 34 | 2,7 | 121% | 1 | 0,1 | 12% | 11 | 1,9 | 30% | 33 |
| 1996 | 0,30 | 95% | 15 | 6,8 | 102% | 15 | | | | 1,0 | 81% | 1 | 3,3 | 53% | 14 |

Järn och manganhalterna har varit i stort sett oförändrade under perioden 1989-1995. Dessa ämnen härstammar till stor del från naturliga källor (jordskorpan), varför någon trend inte heller borde ses.

Mätningarna ger ingen information om det finns någon trend i halterna av krom. Kromutsläppen från punktkällor i riket minskade med 13 % från 1990 till 1995 (Tabell 2).

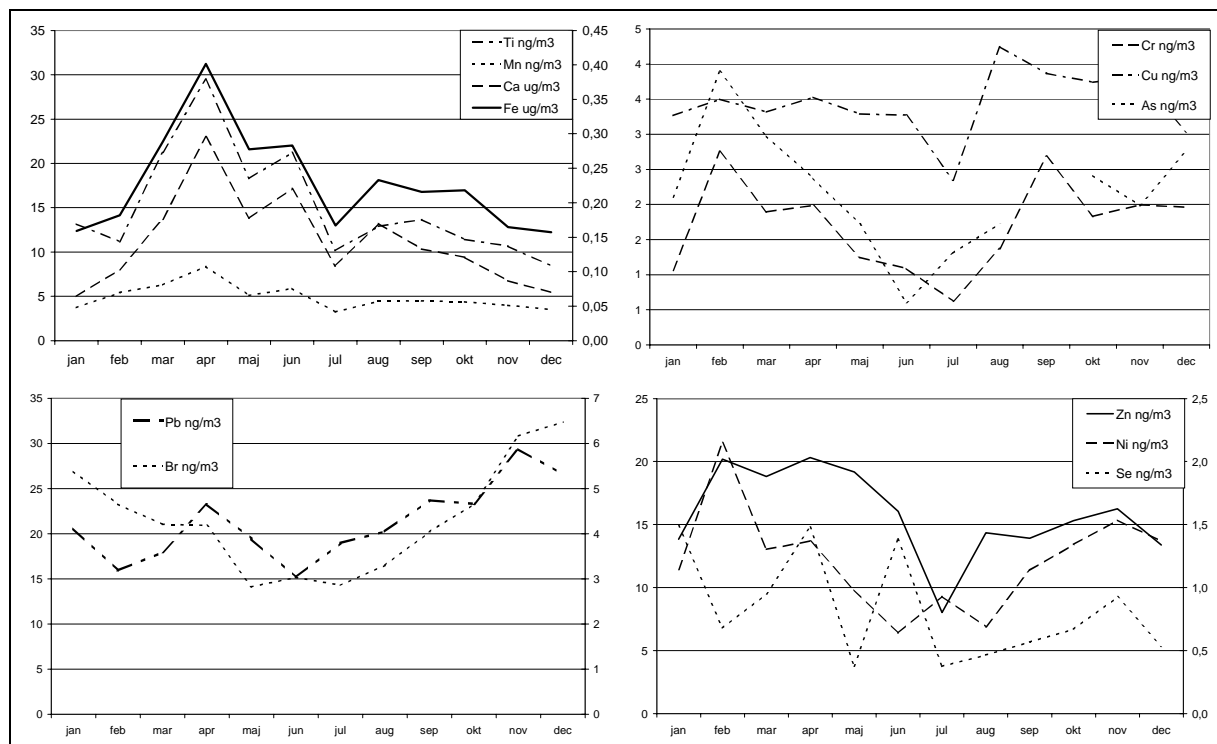
4.4 Genomsnittlig årsvariation 1989-1996

Titan, mangan, kalcium och järn härstammar till stor del från naturliga processer såsom erosion med åtföljande jordflykt. Vid torrt väder och kraftig trafik sker en uppvirvling (resuspension) av partiklar. Detta förklarar varför halterna är störst under våren (Figur 3) som ofta har litet nederbörd och relativt mycket trafik. Dessutom har sand och material från däckslitage och slitage av vägbanor ackumulerats under vinterperioden.

De högsta bly- och kopparhalterna i Gubbängen har mätts upp under vinter respektive höst, medan zinkhalterna varit högst under våren. Att blyhalterna är störst under vintern beror på att trafikens utsläpp ökar. Blyhalterna har också varit höga under april. Det beror på att det i regel är mycket trafik i april, då många fordon inregistreras efter vintern.

Halterna av nickel varierar i en årlig cykel med ett maximum i februari, vilket återspeglar en ökad kol- och oljeförbränning p g a uppvärmningsbehovet under vinterperioden.

För många av metallerna har de lägsta halterna under perioden 1989-1996 mätts upp under sommaren. Detta hänger samman med minskade utsläpp från metallindustrier och trafik. Dessutom har fordonen inga dubbdäck och gatorna är relativt fria från sand och salt. Den relativt stora nederbörden under sommaren gör också att uppvirvlingen av partiklar är liten.



Figur 3. Genomsnittlig årsvariation av metallhalter i luft i Gubbängen under perioden 1989-1996.

4.5 Samvariation mellan olika metaller

I Tabell 5 presenteras korrelationerna mellan uppmätta halter av metaller i Gubbängen under perioden 1989-1996. Värden som är större än 0,65 är markerade med fet stil (hög korrelation). Järn, titan, kisel, kalcium, mangan och kalium uppvisar alla hög korrelation med varandra. Alla dessa ämnen härrör till stor del från jordskorpan, d v s det är resuspenderade partiklar från gator i staden.

Höga korrelationer mellan järn och mangan kan också indikera att båda dessa ämnen härrör från järn och stålverk [14]. Nickel uppvisar störst korrelation med krom, vilket också kan hänga samman med att dessa ämnen kommer från järn och stålindustri.

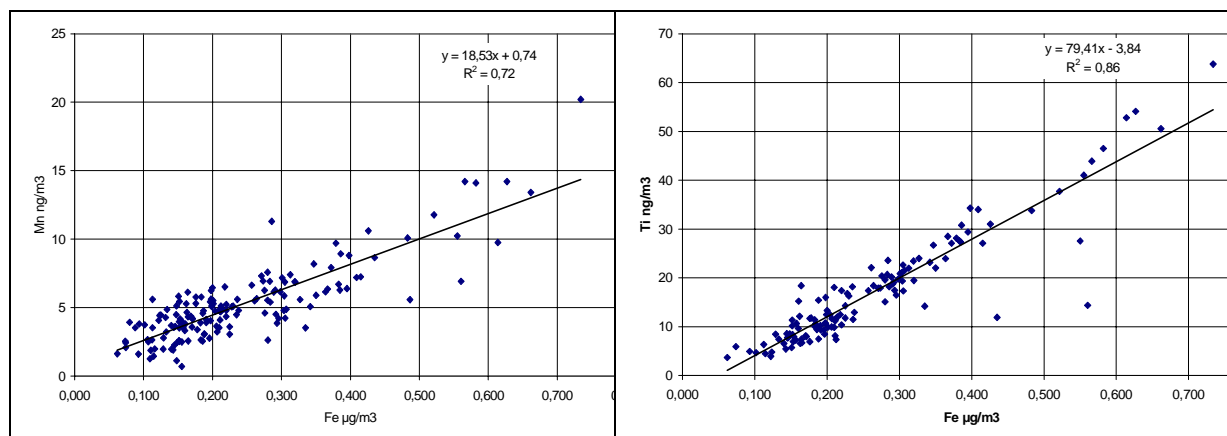
Krom, arsenik, zink och selen är en annan grupp som uppvisar hög inbördes korrelation. Detta hänger troligen samman med att dessa ämnen till stor del kommer från koleldning.

Bly har högst korrelation med brom vilket hänger samman med att båda dessa ämnen använts i bensen. Värdet av bly och brom som spårämne för vägtrafik har minskat i takt med den minskade användningen av bly i bensen.

Tabell 5. Korrelationer mellan olika metaller/ämnen. Alla data från Gubbängen 1989 – 1996. Värden som är större än 0,65 är markerade med fet stil för att tydliggöra vilka metaller som samvarierar bäst.

| | Si | K | Ca | Ti | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | As | Se | Br | Sr | Pb |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|----|
| Si | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0,70 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0,79 | 0,24 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0,94 | 0,33 | 0,81 | 1 | | | | | | | | | | | |
| Cr | 0,46 | 0,49 | 0,44 | 0,48 | 1 | | | | | | | | | | |
| Mn | 0,81 | 0,75 | 0,79 | 0,86 | 0,63 | 1 | | | | | | | | | |
| Fe | 0,90 | 0,73 | 0,79 | 0,93 | 0,55 | 0,85 | 1 | | | | | | | | |
| Ni | 0,12 | 0,24 | 0,22 | 0,14 | 0,64 | 0,34 | 0,26 | 1 | | | | | | | |
| Cu | 0,20 | 0,30 | 0,26 | 0,24 | 0,50 | 0,36 | 0,44 | 0,35 | 1 | | | | | | |
| Zn | 0,44 | 0,42 | 0,41 | 0,50 | 0,59 | 0,61 | 0,58 | 0,44 | 0,51 | 1 | | | | | |
| As | 0,30 | 0,28 | 0,31 | 0,32 | 0,73 | 0,60 | 0,44 | 0,52 | 0,43 | 0,76 | 1 | | | | |
| Se | 0,54 | 0,60 | 0,50 | 0,61 | 0,79 | 0,49 | 0,48 | 0,39 | 0,35 | 0,59 | 0,65 | 1 | | | |
| Br | 0,07 | 0,24 | 0,12 | 0,15 | 0,43 | 0,22 | 0,11 | 0,37 | 0,23 | 0,33 | 0,62 | 0,72 | 1 | | |
| Sr | 0,17 | 0,38 | 0,01 | 0,09 | 0,77 | 0,23 | 0,19 | 0,15 | 0,29 | 0,14 | 0,05 | 0,76 | 0,05 | 1 | |
| Pb | 0,16 | 0,26 | 0,15 | 0,27 | 0,61 | 0,30 | 0,25 | 0,34 | 0,27 | 0,39 | 0,61 | 0,58 | 0,67 | 0,16 | 1 |

I Figur 4 visas samvariationen mellan järn och mangan respektive titan, som alla härrör från jordskorpan.



Figur 4. Exempel på samvariationen i lufthalterna av järn, mangan och titan. Mätningar vid Gubbängen i Stockholm 1989-1996.

4.6 Jämförelse med bakgrundsmätningar

Det tycks finnas mycket lite data avseende metallhalter i bakgrundsluft i Sverige. I den nationella miljöövervakningen ingår endast mätningar av metallhalter i nederbörd.

Mätningar från 1985/86 har visat att halterna av olika metaller varierar kraftigt över landet. Halterna är högst i södra Sverige och avtar norrut. Mätningarna genomfördes under ett år och visar att halterna av t ex Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br och Pb är mellan 20 % och 40 % högre vid Utlängan i södra Sverige jämfört med Svenska Högarna och Landsort i Stockholms län [14]. Detta beror på inverkan från källor på kontinenten.

Mätningarna visar också att den kemiska sammansättningen av den sk aerosolen är beroende av varifrån luftmassan kommer. Källor i Östeuropa kan särskiljas från källor i Västeuropa genom att beräkna kvoter mellan olika metaller (t ex Pb/Ni, Se/Fe, Cu/V).

Tabell 6. Medelvärden, standardavvikelse, maxvärden och minvärden av halterna av några metaller vid Svenska Högarna, Landsort och Utlängan 1985/86.

| Metall/ämne | Medelvärde (± Standardavvikelse) | Maximum | Minimum | Kvot ¹⁾ |
|--------------|-------------------------------------|---------|---------|--------------------|
| Arsenik (As) | 1,8 (± 2,5) | 16,9 | 0,06 | 1,5 |
| Brom (Br) | 2,7 (± 2,3) | 15,6 | 0,07 | 2,3 |
| Kalcium (Ca) | 39 (± 39) | 306 | 1,2 | 5,8 |
| Koppar (Cu) | 1,4 (± 1,5) | 11,2 | 0,06 | 2,9 |
| Järn (Fe) | 53 (± 69) | 466 | 0,08 | 5,9 |
| Kalium (K) | 102 (± 101) | 882 | 6,2 | 1,8 |
| Mangan (Mn) | 4,0 (± 5,7) | 45,8 | 0,13 | 1,7 |
| Nickel (Ni) | 1,9 (± 1,8) | 12 | 0,05 | 0,9 |
| Bly (Pb) | 17 (± 20) | 163 | 0,02 | 2,0 |
| Selen (Se) | 0,41 (± 0,50) | 3,87 | 0,05 | 3,0 |
| Titan (Ti) | 4,2 (± 4,3) | 31,8 | 0,37 | 5,1 |
| Zink (Zn) | 23 (± 27) | 184 | 0,47 | 0,9 |

¹⁾ Kvot mellan Gubbängen (1989 års medelvärden) och medelvärdet för Svenska Högarna, Landsort och Utlängan (mätningar gjorda 1985/86).

Av tabellen framgår även kvoten mellan medelhalterna i Gubbängen i Stockholm 1989 och medelhalterna vid de tre bakgrundsstationerna (1985/86). Även om jämförelsen inte blir helt rättvisande, eftersom halterna i Stockholm kan ha sjunkit något mellan 1985/86 och 1989, visar denna att nästan alla metaller varit förhöjda i Stockholm jämfört med bakgrundsvärdena (några data för bakgrundshalterna under 90-talet har inte funnits att tillgå).

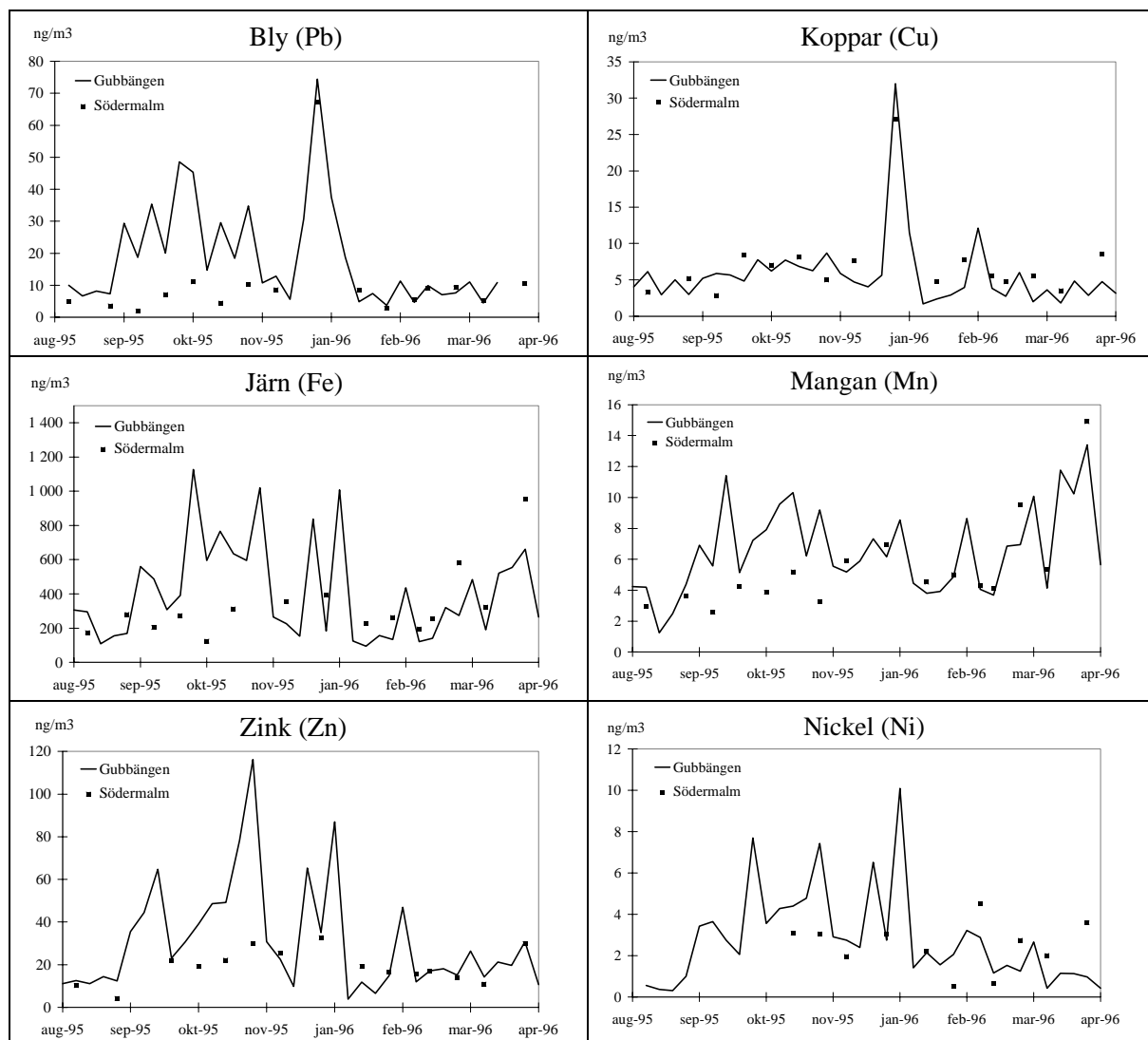
Halterna av järn, kalcium, titan, bly, brom, koppar och selen är mer än en faktor två högre. De högre värdena för järn, kalcium och titan kan delvis troligen förklaras av större påverkan av resuspension i staden jämfört med bakgrundsluft.

Nickel, arsenik och zink ligger alla inom 50 % av värdena vid bakgrundsstationerna. Som tidigare framgått har dock halterna i Stockholm av flera metaller sjunkit sedan 1989.

4.7 Jämförelse Södermalm - Gubbängen, 1995-1996

I Figur 5 jämförs de uppmätta lufthalterna på Södermalm med de i Gubbängen.

Jämförelseperiod är den tid provtagningarna pågick parallellt (augusti -95 t o m april -96).



Figur 5. Jämförelse av metallhalter i luft på Södermalm och i Gubbängen i Stockholm under perioden augusti 1995 t o m april 1996.

Jämförelsen visar på små skillnader för framför allt nickel, mangan och järn. Under perioden september - november 1995 hade dock Gubbängen klart högre halter av främst bly och zink. De förhöjda halterna är svåra att förklara. Det går dock inte att utesluta att det närliggande Högdalenverket (sopförbränningsanläggning) kan ha haft en viss betydelse. Det kan också vara någon tillfällig närliggande verksamhet som påverkat provtagningen, som t ex gatuarbeten, sprängningar eller husrenoveringar.

Notera även att bly- och kopparhalterna var nästan exakt lika stora på respektive mätplats under nyårshelgen 1995-96. Detta tyder på att dessa tungmetaller sprids jämnt över Stockholmsområdet efter nyårsfyverkerierna.

5. Metaller i nederbörd

5.1 Mätningar på Södermalm 1995-1996

Nederbördsproverna är tagna månadsvis i taknivå på Södermalm (Rosenlundsgatan) i Stockholms innerstad. Öppna nederbördsinsamlare användes, vilket betyder att den resulterande koncentrationen i nederbörden utgörs av summan av våtdepositionen och den torrdeposition som insamlarna fångar upp. Metallkoncentrationen för varje ämne är viktad mot nederbördsmängdens storlek enligt följande:

$$X = \sum C_i N_i / \sum N_i \quad (i=1-12)$$

X_i = viktat årsmedelvärde ($\mu\text{g/l}$)

C_i = uppmätt koncentration respektive månad ($\mu\text{g/l}$), se bilaga 2

N_i = uppmätt nederbördsmängd respektive månad (mm), se bilaga 2.

Det viktade årsmedelvärdet omfattar ej ett kalenderår i denna utvärdering utan perioden augusti 1995 t o m juli 1996. För att få en så bra bild som möjligt av depositionen är nederbörds-
mängderna hämtade från SMHI. Nederbörden är uppmätt på Observatorielunden i Stockholms innerstad. Totalt under aktuell årsperiod kom 433 mm nederbörd (se även Figur 6). Detta är något under normal årsnederbördsmängd i Stockholm (540 mm).

Våtdepositionen för aktuell period erhålls genom att multiplicera det viktade årsmedelvärdet av koncentrationen för respektive ämne med den totala nederbördsmängden under perioden. Som framgår av diskussionen längre fram i rapporten, inkluderar de mängder som mäts upp i nederbörden förutom det som finns i nederbörden även ett betydande bidrag från material som torrdeponerats på insamlingstrattarna under torrperioder och som "tvättats ut" vid nederbörds-tillfällen.

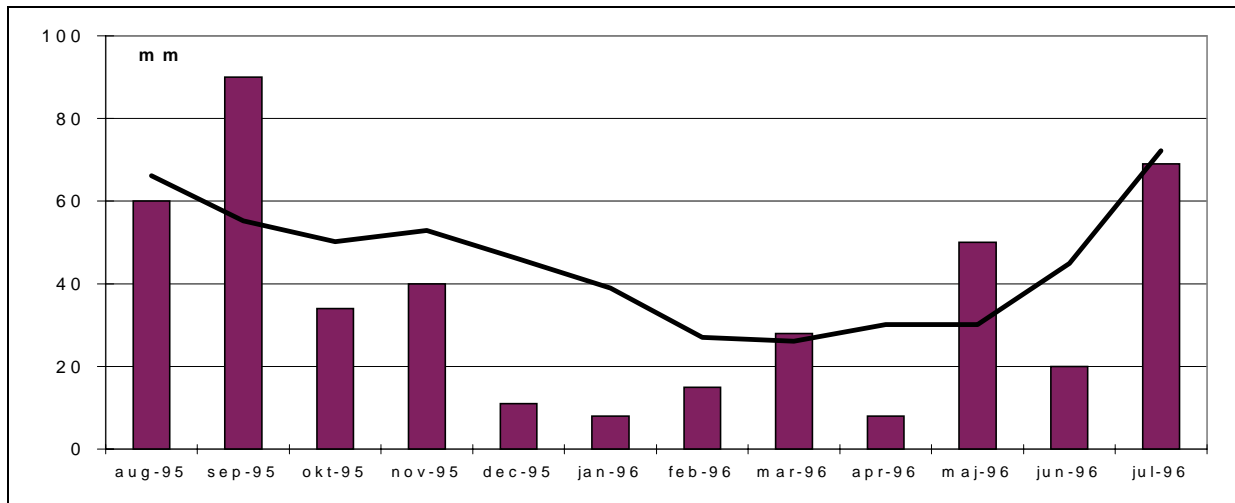
Tabell 7. Viktade (mot nederbördsmängden) medelvärden av koncentrationen av tungmetaller i nederbörd ($\mu\text{g/l}$) samt beräknad våtdeposition i Stockholms innerstad under perioden augusti 1995 t o m juli 1996.

| Metall | Viktad årskoncentration i nederbörden ($\mu\text{g/l}$) | Våtdeposition (g/ha/år) |
|------------------|---|------------------------------------|
| Arsenik (As) | 0,35 | 1,5 |
| Bly (Pb) | 5,8 | 25 |
| Järn (Fe) | 430 | 1864 |
| Kadmium (Cd) | 0,15 | 0,65 |
| Kobolt (Co) | 0,64 | 2,8 |
| Koppar (Cu) | 59* | 254* |
| Krom (Cr) | 1,0 | 4,2 |
| Kvicksilver (Hg) | 0,029 | 0,13 |
| Mangan (Mn) | 23 | 102 |
| Nickel (Ni) | 2,0 | 8,9 |
| Vanadin (V) | 1,5 | 6,4 |
| Zink (Zn) | 72 | 314 |

* De uppmätta värdena för koppar förefaller vara orimligt höga (se vidare diskussion i avsnitt 5.4)

5.2 Nederbördens och våtdepositionens variation 1995-1996

Våtdepositionen storlek bestäms förutom av koncentrationen av metaller i nederbörden också av nederbördens storlek. Aktuell nederbörd under mätperioden samt 30 års genomsnittlig nederbörd för Stockholm framgår av Figur 6.

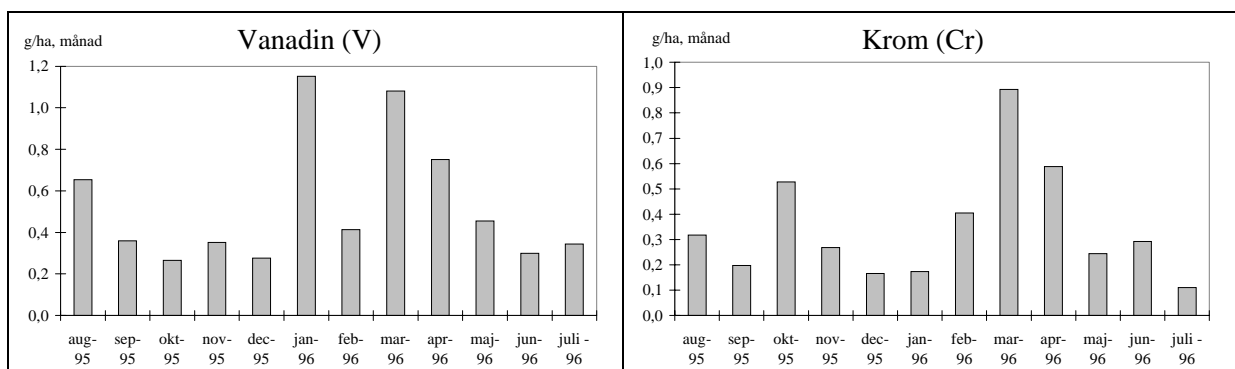


Figur 6. Aktuell nederbörd (staplar) för perioden aug –95 t o m juli –96 samt genomsnittlig månadsvis nederbörd (heldragen linje) i Stockholm (30 års medelvärde, 1961-1990).

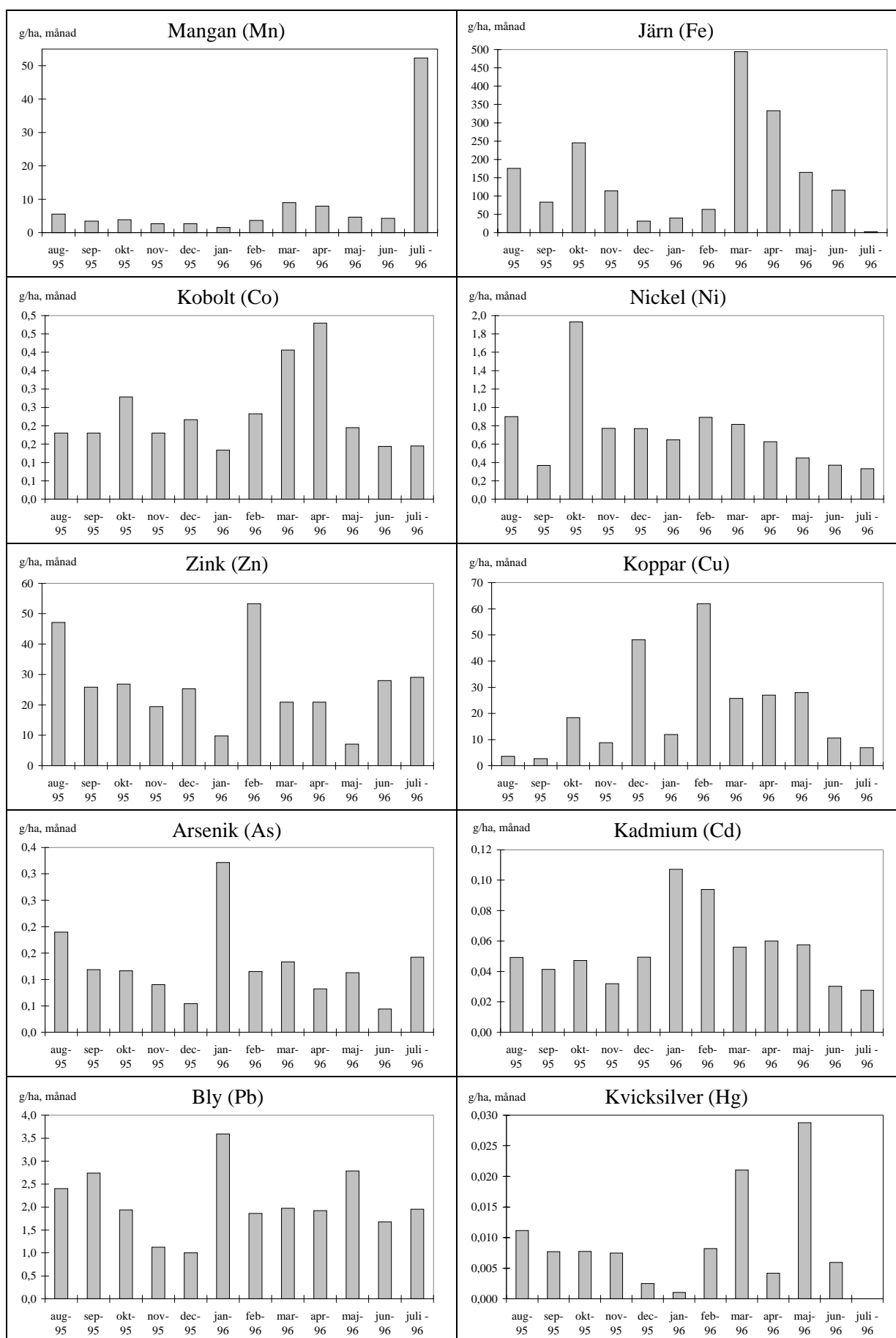
Normalt är att den mesta nederbörden kommer under sommaren, med maximum i juli månad. Under december 1995 och januari 1996 föll drygt 30 mm mindre nederbörd än normalt.

Det är svårt att skönja några systematiska variationer i depositionen under året (Figur 7). Om man bortser från en månad (jan-96), så var depositionen av bly, arsenik och zink störst under sommarmånaderna. För järn, krom och kobolt inträffade den största depositionen under våren (mars och april). För kvicksilver och kadmium var depositionen jämnare fördelad, även om variationerna mellan månader med hög respektive låg deposition syns vara stor. Värdena för koppar är troligen alldeles för höga (se vidare diskussion nedan).

Den största depositionen av vanadin, arsenik, kadmium och bly förekom i januari 1996. Detta trots att det var låg nederbörd under månaden. Att detta skulle ha direkt koppling till nyårsfyrverkerierna kan dock uteslutas eftersom januari månads provtagning påbörjades den 2 januari, alltså efter nyårshelgen. Däremot kan fyrverkerierna ha orsakat förhöjda metallhalter i resuspenderade partiklar som sprids lokalt i regionen under januari, för att efter hand sköljas ned med dagvatten eller deponeras på vattenytor.



Figur 7. Figuren fortsätter på nästa sida.



Figur 7. Våtdepositionens variation på Södermalm under perioden augusti 1995 t o m juli 1996. (Figuren börjar på föregående sida).

5.3 Jämförelse med bakgrundsmätningar

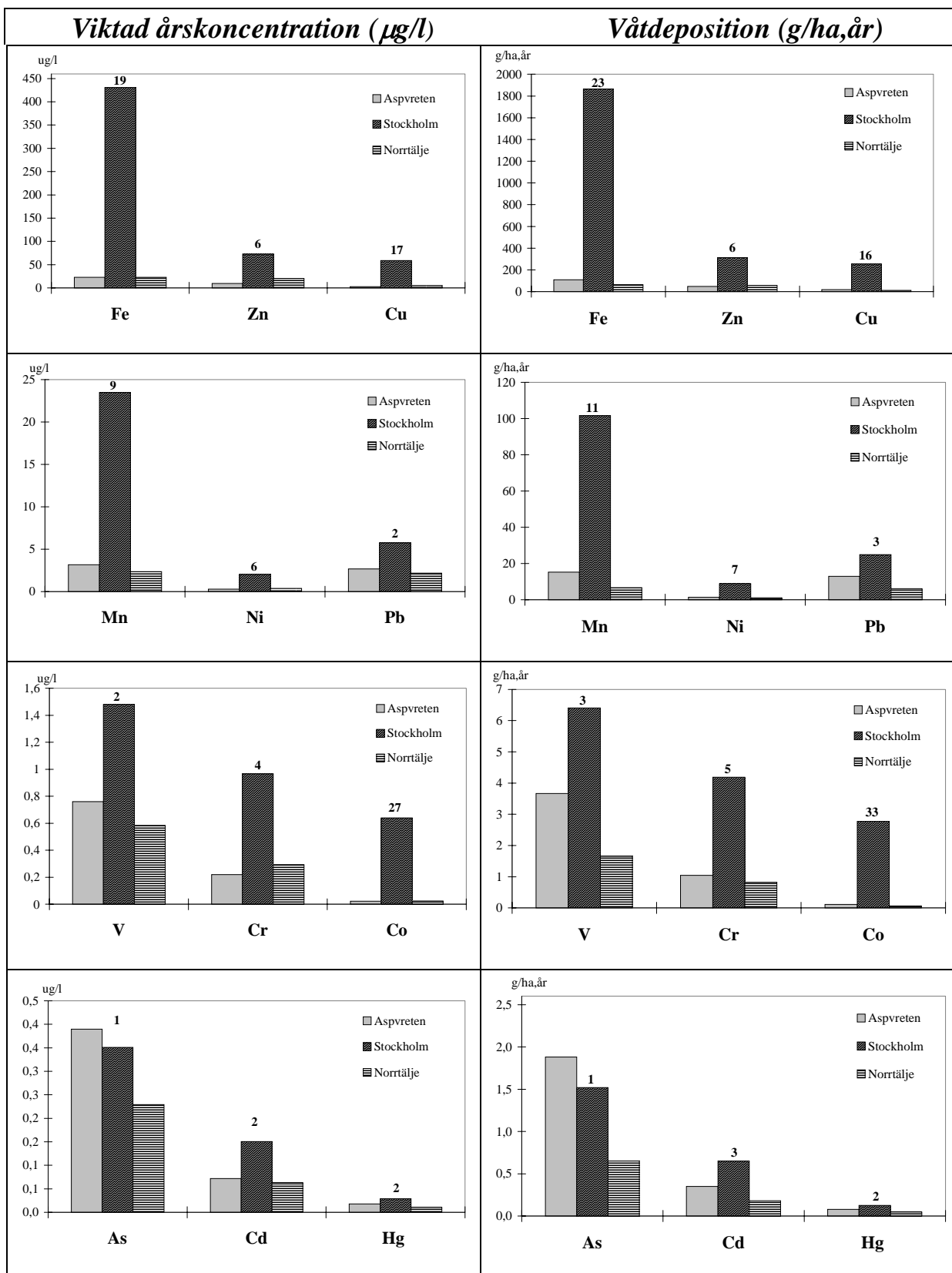
Länsstyrelsen i Stockholm driver sedan hösten 1992 en mätstation för nedfall av tungmetaller i västra delen av Norrtälje kommun (Mjölsta). Våtdepositionen av metaller mäts även vid Aspvreten i Södermanland (mätningarna drivs av ITM vid Stockholms universitet och de ingår i Naturvårdsverkets nationella program för övervakning av luft och nederbörd). Resultat från dessa två mätstationer [5, 6] har använts som jämförelse till depositions­mätningarna i Stockholms innerstad. Mätstationerna är belägna så att inverkan av lokala utsläpp minimeras. De kan därigenom sägas representera bakgrundsnivån av metallbelastning i Stockholms-regionen.

Jämförelseår i diagrammen (Figur 8) är för Aspvreten 1995 och för Norrtälje 1995/96 (årskoncentrationen för koppar är från 1994). Jämförelsen med bakgrundsnivåerna visar att samtliga ämnens koncentration och våtdeposition, förutom arsenik, är förhöjd i Stockholms innerstad. Förhöjningen är störst för järn och kobolt (ca 20-30 gånger) och minst för kadmium och kvicksilver (ca 2 gånger).

För arsenik, kvicksilver, mangan, vanadin och bly är koncentrationerna i nederbörden vid Aspvreten större än vid stationen i Norrtälje. Förklaringen till den något högre metallbelastningen i Aspvreten är att många metaller generellt följer en avtagande gradient från syd till nord över Sverige. Detta tyder på att metallerna har transporterats lång väg och härstammar från metallutsläpp i övriga Sverige och Europa. För krom, järn, kobolt, nickel, zink och koppar kan ingen tydlig nord-sydlig gradient ses i jämförelsen.

Koncentrationen av arsenik följer en avtagande gradient från söder till norr i jämförelsen. Koncentrationen av arsenik i Stockholms innerstad är således i nivå med bakgrundsnivån, vilket tyder på avsaknad av lokala arsenikutsläpp.

Det är viktigt att notera att nederbörds­mätningarna är genomförda med öppna plasttrattar (se bilaga 1), vilket gör att en stor del av den mängd som mäts upp kan bero på nedfall av (stora) partiklar i trattarna under torra perioder mellan nederbörstillfällena. Detta är troligen den viktigaste orsaken till de stora skillnaderna mellan Stockholm respektive Aspvreten och Norrtälje, där halterna av luftburna stora partiklar kan förväntas vara betydligt lägre. Se vidare diskussionen under avsnitt 5.4 nedan.



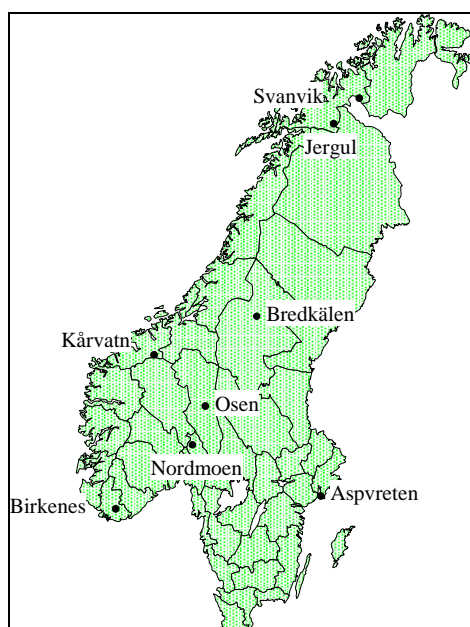
Figur 8. Jämförelse av koncentration och våtdeposition av metaller mellan nivåer på Södermalm och bakgrundsnivåer i Aspvréten och Norrtälje. På staplarna anges kvoten mellan värdet för Stockholm och medelvärdet för Aspvréten och Norrtälje.

I Tabell 8 presenteras ytterligare en jämförelse med halterna av ett antal metaller i nederbörden vid sex mätstationer i Norge. Mätplatsernas lokalisering framgår av Figur 9. Mätningarna visar en tydlig avtagande gradient av metallhalterna från söder till norr. Halterna vid Birkenes är ungefär desamma som vid Aspvreten, d v s klart lägre för de flesta ämnen än motsvarande värden i Stockholms innerstad. De relativt höga värdena vid Svanvik i Nordnorge beror på stora utsläpp vid Kolahalvön i Ryssland. Alla värden, förutom arsenik, är dock ändå högre i Stockholms innerstad.

Tabell 8. Halter av några metaller i nederbörden 1989/1990 på några platser i Norge i jämförelse med Stockholms innerstad 1995-96 (Enhet: $\mu\text{g/liter}$. Efter Berg m fl. 1990).

| Metall | Birkenes | Nordmoen | Osen | Kårvatn | Jergul | Svanvik | Stockholm |
|--------------|----------|----------|------|---------|--------|---------|--------------------|
| Arsenik (As) | 0,60 | 0,38 | 0,39 | 0,34 | 0,19 | 1,6 | 0,35 |
| Bly (Pb) | 4,6 | 4,3 | 2,7 | 0,28 | 1,1 | 1,5 | 5,8 |
| Järn (Fe) | 20 | 32 | 32 | 24 | 19 | 111 | 430 |
| Kadmium (Cd) | 0,11 | 0,11 | 0,08 | 0,05 | 0,09 | 0,15 | 0,15 |
| Koppar (Cu) | 1,5 | 0,65 | 1,2 | 0,24 | 0,93 | 13 | (59) ¹⁾ |
| Krom (Cr) | 0,29 | 0,17 | 0,39 | 0,20 | 0,20 | 0,57 | 1,0 |
| Mangan (Mn) | 2,2 | 2,7 | 4,0 | 0,9 | 1,2 | 2,1 | 23 |
| Vanadin (V) | 1,3 | 0,71 | 0,50 | 0,34 | 0,31 | 0,75 | 1,5 |
| Zink (Zn) | 10,2 | 6,7 | 5,3 | 1,3 | 3,0 | 5,2 | 72 |

¹⁾ Oförklarligt högt värde för koppar.



Figur 9. Karta över mätplatserna för vilka metallhalter i nederbörden presenteras i texten.

5.4 Total deposition i staden beräknad utifrån mätningar

Av presentationen ovan framgår att halterna i nederbörden och därmed våtdepositionen i Stockholms innerstad är betydligt högre för de flesta ämnen jämfört med värden utanför staden. Detta beror på lokala källor i staden som ger upphov till förhållandevis höga halter av metaller på fritt svävande partiklar i luften. Dessa partiklar "tvättas ur" med nederbörden. Urtvättningen är beroende av nederbördsintensiteten, storleken på regndropparna, typ av nederbörd (regn eller snö), mängden nederbörd (periodens längd) samt av partiklarnas storlek. Eftersom olika metaller kan förekomma på partiklar av olika storlek kan urtvättningseffektiviteten variera för olika ämnen.

En annan viktig bidragande orsak till de förhöjda halterna i nederbörden är att stora partiklar (troligen mestadels större än $10\ \mu\text{m}$) avsätts på insamlingstrattarna under torrperioder. Dessa partiklar sköljs sedan ned med nederbörden. Överslagsberäkningar visar att detta med stor sannolikhet är **huvudorsaken** till den kraftiga skillnaden mellan nederbördshalterna i staden och vid bakgrundsstationerna (t ex Aspvreten och Mjölsta). Dessa stora partiklar recirkulerar till stor del inom storstadsregionen tills de så småningom sköljs bort med dagvattnet eller deponeras på vattenytor i området. Det inses lätt att torrdepositionen av dessa partiklar *på insamlingstrattarna* inte är ett bra mått på den *verkliga* torrdepositionen på olika ytor i staden (husfasader, gator, gräsmattor etc.).

För att uppskatta hur stor del av den uppmätta halten i nederbörden som beror på torrdeposition av partiklar i insamlingstratten och hur stor del som beror på nedfall med nederbörden utnyttjades bakgrundsmätningarna vid Aspvreten och Mjölsta. Härvid antogs att 80 % av skillnaden mellan den genomsnittliga mängden som mäts upp i Stockholm och medelvärdet av mängden som mäts upp vid Aspvreten och Mjölsta, beror på torrdeposition av grova partiklar. Resterande 20 % av denna skillnad antas bero på urtvättning av partiklar i luften i staden¹. För att beräkna våtdepositionen användes SMHI's nederbörds-mätning vid Observatorielunden.

Till depositionen via nederbörd och nedfall av stora partiklar ska läggas torrdepositionen av fina partiklar som inte fastnar effektivt i insamlingstrattarna. Denna torrdeposition kan uppskattas utifrån mätningarna av lufthalter. Lufthalterna har mätts med hjälp av insamling på ett filter. Man kan anta att med denna metod är insamlingseffektiviteten när det gäller grova partiklar ($>10\ \mu\text{m}$) mycket dålig och att det alltså framförallt är de fina partiklarnas metallinnehåll som har mätts upp. Torrdepositionen av dessa är beroende av partikelstorleken, ytans egenskaper och de meteorologiska förhållandena.

För att uppskatta bidraget från metaller på de fina partiklarna till totala depositionen antas en konstant depositionshastighet på $3\ \text{mm/s}$. I vetenskaplig litteratur finns en rad olika värden på torrdepositionen av metaller rapporterade. Mätningarna på olika platser skiljer bl a beroende på olika partikelstorleksfördelningar. Migon m fl. [22] anger t ex 5.9 , 18 , 23 , 2.2 och $76\ \text{mm/s}$ för Cd, Cu, Ni, Pb respektive Zn, utifrån mätningar i Frankrike. Delvis förklaras de höga värdena av att det är främst stora partiklar ($>2.5\ \mu\text{m}$) som bidrar till den uppmätta torrdepositionen. Den luftprovtagning som genomförts i Stockholm representerar huvudsakligen fina partiklar ($<2.5\ \mu\text{m}$), vilket motiverar en lägre depositionshastighet.

¹ Dessa värden är troligen olika för olika metaller beroende på partikelstorleksfördelningen. Metaller som företrädesvis förekommer på uppvirvlade partiklar (grova partiklar) från gator i staden har högre sedimentationshastighet och koncentrationen avtar snabbare med höjden jämfört med metaller som återfinns på fina partiklar. Koncentrationsgradienten påverkar relativa betydelsen av urtvättning och torrdeposition.

Den beräknade våtdepositionen samt totala torrdepositionen av luftburna partiklar presenteras i Tabell 9. För alla ämnen utom arsenik och kvicksilver bidrar torrdepositionen mer till den totala depositionen än vad våtdepositionen gör. För järn, mangan, kobolt, nickel och zink utgörs torrdepositionen huvudsakligen (>50 %) av ”recirkulerade” grova partiklar. För arsenik och kvicksilver dominerar våtdepositionen.

För de flesta ämnen utgör de fina partiklarnas bidrag till *torrdepositionen* en liten del — i genomsnitt ca 30 %. För arsenik, krom, kadmium är dock andelen större än 50 %. För mangan, kobolt, järn, zink och nickel sker torrdepositionen huvudsakligen som större partiklar och för vanadin utgör torrdepositionen av fina och grova partiklar ungefär lika stor del. Kvicksilver förekommer i luften till helt dominerande delen i gasform — mer än 99 % av luftburet kvicksilver är gasformigt (det mesta troligen elementärt kvicksilver). Det är osäkert hur stor del av våtdepositionen som kan bero på urtvättning av luftburet kvicksilver och hur stor del som kan bero på deposition på insamlingstrattarna.

Tabell 9. Beräknad årlig total deposition av metaller i Stockholms stad. Värdena är baserade på en mätstation (Rosenlundsgatan, Södermalm), med mätningar under ett år (augusti 1995 t o m juli 1996).

| Metall | Våtdeposition (g/ha/år) ¹⁾ | Torrdeposition (g/ha/år) ²⁾ | Total deposition (g/ha/år) | Total deposition i Stockholms stad (kg/år) ³⁾ |
|------------------|--|---|-------------------------------|--|
| Arsenik (As) | 1,4 | 1,0 | 2,4 | 50 |
| Kadmium(Cd) | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 20 |
| Kobolt (Co) | 0,6 | 2,5 | 3,1 | 70 |
| Krom (Cr) | 1,7 | 5,3 | 7,0 | 150 |
| Järn (Fe) | 452 | 1779 | 2230 | 48 000 |
| Kvicksilver (Hg) | 0,074 | 0,053 ⁴⁾ | 0,113 | 3 |
| Mangan (Mn) | 30 | 78 | 107 | 2 300 |
| Nickel (Ni) | 3,0 | 8,5 | 11 | 250 |
| Bly (Pb) | 13 | 20 | 34 | 720 |
| Vanadin (V) | 3,6 | 5,5 | 9,1 | 200 |
| Zink (Zn) | 114 | 217 | 332 | 7 100 |

¹⁾ För aktuellt år uppmättes 433 mm nederbörd enligt SMHI. (se texten för hur denna har uppskattats)

²⁾ För beräkningen av torrdepositionen av fina partiklar användes en torrdepositionshastighet på 3 mm/s och mätningar av lufthalter i taknivå. Dessutom ingår stora partiklar enligt uppskattning utifrån skillnaden i nederbördshalt mellan Stockholm och Aspveten/Mjölsta (se texten).

³⁾ Stadens area är 21 500 hektar (inklusive vattenområden).

⁴⁾ Kvicksilver i luften är till mer än 99% gasformigt, varav det mesta är elementärt kvicksilver som inte är speciellt reaktivt gentemot olika ytor. För beräkning av torrdepositionen antogs samma värde som för fina partiklar (3 mm/s).

Fördelningen mellan torr- och våtdeposition enligt tabellen är osäker bl a beroende på antagandet angående hur stor del av den uppmätta halten i nederbörden som beror på torrdeposition på insamlingstrattarna. Detta gör naturligtvis också att den beräknade totala depositionen i Stockholms stad blir osäker eftersom ingen hänsyn tagits till att olika typer av mark kan ha väsentligt olika torrdeposition. Man kan förvänta sig stora geografiska skillnader i torrdepositionen av grova partiklar.

Att grova partiklar (>2.5 µm) spelar större roll för torrdepositionen av tungmetaller har stämmer väl överens med andra mätningar. Lin m fl. [20] jämförde beräkningar av torrdepositionen av bly och kalcium med uppmätt deposition på en plan yta i Chicago. Studien visar att bidraget till torrdepositionen från partiklar med en diameter <2.5 µm var 0,5 % för bly

och 0,06 % för kalcium. Mer än 90 % av torrdepositionen kunde tillskrivas partiklar med en diameter som är större än 20 µm. Förklaringen är att torrdepositionshastigheten är för liten för att de fina partiklarna (< 2.5 µm) skall kunna ge något större bidrag.

5.5 Jämförelse med deposition uppskattad utifrån analys av mossa

Länsstyrelsen har gjort karteringar av metallhalter i väggmossa på ett antal platser i Stockholmsområdet under 1990 och 1995. Halterna i väggmossa kan till stor del, med vissa antaganden, förväntas avspegla depositionen av metaller, dvs våt- och torrdepositionen [13].

På mossa mossans tillväxttakt utgör halterna i mossan ett mått på exponeringen (depositionen) under 3-4 år. Utifrån halterna i mossa kan depositionen beräknas antingen med kännedom om tillväxttakten (g torrsvikt/m²/år) och mossans förmåga att ta upp och kvarhålla metaller eller genom att jämföra halterna i mossa med depositionsdata som utförts i samma miljö. Hur man än gör blir dock beräkningarna mycket ungefärliga. Tillväxttakten är 150 till 200 g/m²/år. Förmågan att ta upp och kvarhålla metaller varierar mellan olika miljöer och för olika metaller. Baserat på mätningar i södra Norge har man funnit följande värden: arsenik, 32 %, kadmium 65 %, krom 84 %, vanadin 54 % och zink 41 % [13]. Dessa värden gäller under antagandet att effektiviteten för bly är 100 % [7 och referenser i denna rapport].

I Tabell 10 redovisas de genomsnittliga halterna i väggmossa samt motsvarande totala deposition för år 1995. Medelvärdena baseras på 13 mätplatser i Stockholms stad. Depositionen har beräknats genom att multiplicera halterna med 200 g/m²/år. Hänsyn har tagits till att för vissa metaller förekommer en viss naturlig bakgrundshalt och att metallupptaget kan vara mindre än 100%.

Tabell 10. Genomsnittliga halter av metaller i väggmossa (1995) samt motsvarande totala deposition av olika metaller. Medelvärdena för halterna i väggmossa avser 13 mätplatser¹⁾ i Stockholms stad. Stadens area är 21 500 ha (inkl. vattenområden).

| Metall | Halt i mossa 1995 (medel ± stand.av.) (µg/g) ¹⁾ | Beräknad deposition (medel ± stand.av.) (g/ha/år) ²⁾ | Beräknad deposition korrigerad för olika metallupptag i mossa (g/ha/år) ³⁾ | Total deposition i Stockholms stad ⁴⁾ beräknad utifrån mossa (kg/år) |
|--------------------------------|--|---|--|--|
| Arsenik (As) ⁵⁾ | 0,24 (± 0,23) | 0,22 (± 0,28) | 0,7 (± 1,2) | 15 |
| Bly (Pb) | 8,7 (± 2,9) | 17 (± 5,8) | 17 (± 5,8) | 370 |
| Järn (Fe) | 529 (± 297) | 1060 (± 594) | 1060 (± 590) | 22 800 |
| Kadmium (Cd) | 0,24 (± 0,07) | 0,29 (± 0,14) | 0,4 (± 0,2) | 10 |
| Koppar (Cu) | 8,7 (± 2,4) | 9,4 (± 4,8) | 9,4 (± 4,8) | 200 |
| Krom (Cr) | 1,2 (± 0,5) | 2,5 (± 1,0) | 3,0 (± 1,2) | 64 |
| Kvicksilver (Hg) ⁵⁾ | 0,10 (± 0,06) | 0,09 (± 0,13) | 0,09 (± 0,13) | 2 |
| Nickel (Ni) | 2,0 (± 0,9) | 4,0 (± 1,9) | 4,0 (± 1,9) | 90 |
| Vanadin (V) | 3,4 (± 1,5) | 4,8 (± 3,0) | 8,8 (± 5,6) | 190 |
| Zink (Zn) | 53 (± 9,9) | 55 (± 20) | 135 (± 48) | 2 900 |

¹⁾ Medelvärde för Djursholm, Grimsta, Judarn, Flaten, Högdalstoppen, Hammarbyhöjden, Solberga, Djurgården, Fiskartorpet, Sättra, Lövsta, Ulvsunda och Akalla.

²⁾ Mosstillväxten antogs vara 200 g/m²/år. För zink, koppar, vanadin och kadmium antogs att bakgrundshalten i mossan är 25, 4, 1 respektive 0,1 µg/g.

³⁾ För kadmium antogs 65 %, för krom 84 %, för vanadin 54 %, för zink 41 % och för bly 100 %.

⁴⁾ Stadens area är 21 500 hektar (inkl. vattenområden).

⁵⁾ Endast 6 mätstationer.

Beräknade värden ovan jämförs i Tabell 11 med total deposition beräknad utifrån mätningarna på Södermalm (en plats) under augusti 1995 till och med juli 1996. Observera nedan att värdena för den totala depositionen, beräknad utifrån mätningar, inte omfattar uppskattad torrdeposition av fina partiklar, eftersom depositionen av dessa på mossan kan antas vara helt försumbar.

Tabell 11. Jämförelse av total deposition av metaller i staden beräknad utifrån mätningar i luft och nederbörd respektive väggmossa. Mätningarna omfattar en mätstation (Rosenlundsgatan, Södermalm), med mätningar under ett år (augusti 1995 t o m juli 1996). Mosskarteringen omfattar 13 platser i staden 1995. (Enhet: kg/år)

| Metall | Total deposition i staden beräknad utifrån mätningar i luft och nederbörd på Södermalm ¹⁾ | Total deposition i staden beräknad utifrån mossprovtagning ²⁾ | Kvot ³⁾ |
|------------------|--|--|--------------------|
| Arsenik (As) | 33 | 15 | 0,5 |
| Bly (Pb) | 540 | 370 | 0,7 |
| Järn (Fe) | 40 000 | 22 800 | 0,6 |
| Kadmium (Cd) | 14 | 10 | 0,7 |
| Kobolt (Co) | 60 | - | - |
| Koppar (Cu) | (5600) | 200 | - |
| Krom (Cr) | 90 | 64 | 0,7 |
| Kvicksilver (Hg) | 3 | 2 | 0,7 |
| Mangan (Mn) | 2 200 | - | - |
| Nickel (Ni) | 190 | 90 | 0,5 |
| Vanadin (V) | 140 | 190 | 1,4 |
| Zink (Zn) | 7 100 | 2 900 | 0,4 |

1) För jämförelsen har inte torrdepositionen av fina partiklar medräknats. Se vidare fotnoter i Tabell 9

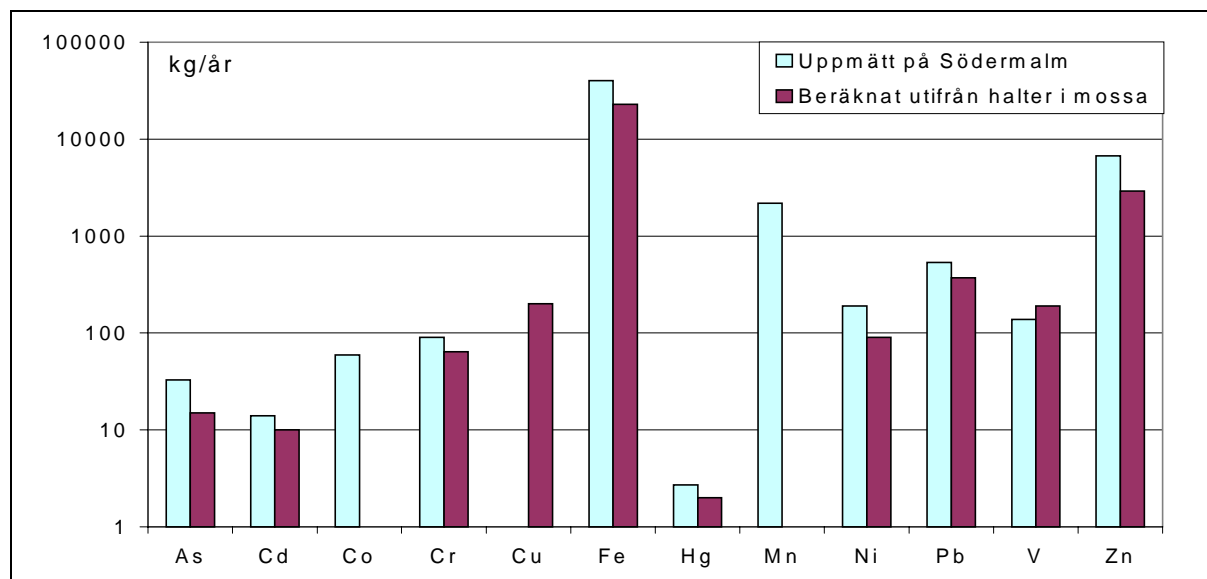
2) Se fotnoter i Tabell 10

3) Kvot mellan total deposition enligt mossprovtagning och motsvarande för mätningar i luft och nederbörd.

Den totala depositionen baserad på halterna i mossor för arsenik, bly, järn, kadmium, krom, kvicksilver, nickel och zink är ca 30-60 % lägre än vad mätningarna på Södermalm visar. Deposition av vanadin är dock ca 40 % större jämfört med vad mätningarna på Södermalm visar. Mot bakgrund av att dessa båda uppskattningar av depositionen i grunden bygger på två helt olika metoder olika mätplatser är överensstämmelsen ändå mycket bra — skillnaderna kan troligen till stor del förklaras med geografiska variationer.

Att mosskarteringen ger lägre värden förefaller rimligt eftersom proverna inte är hämtade direkt från innerstaden (trafik- och stadsmiljö), där våtdepositionen och lufthalterna har mätts. Som tidigare konstaterats förefaller värdet för koppar på Södermalm vara orimligt högt (5600 kg/år) i förhållande till det beräknade värdet baserat på mossanalyserna (200 kg/år).

Inom den nationella nederbördsprovtagningen (bl a i Aspvreten), har man också erhållit oförklarligt höga halter av koppar i nederbörden under 1995 [9]. Detsamma gäller för Länsstyrelsens provtagning i Mjölsta. Då samtliga prover är analyserade vid samma laboratorium beror förhöjningen troligtvis inte på kontaminering p g a hanteringen i fält eller annat fel i depositionsprovtagningen. Att det finns stor anledning att vara skeptisk mot de höga kopparvärdena styrks också av den extremt stora skillnaden mellan koppardeposition utifrån nederbördsprovtagningen (5600 kg/år) och mossanalyserna (200 kg/år), se Tabell 11.



Figur 10. Jämförelse mellan beräknad total deposition i Stockholms stad utifrån depositionsmätningar på Södermalm respektive mossprovtagning. Observera den logaritmiska skalan.

Det är viktigt att notera att beräkningen av den totala depositionen är osäker eftersom depositionen kan variera kraftigt i staden. Flera faktorer bidrar till osäkerheterna och den geografiska variationen:

1. Våtdepositionen varierar i staden, främst beroende på att halterna i nederbörden varierar, men också på varierande nederbördsmängd. Halterna kan variera med 30 % till 50 % mellan olika platser. Den årliga nederbördsmängden varierar från en plats till en annan med 10 % till 20 % [17].
2. Torrdepositionen varierar i staden, dels p g a att halterna i luften varierar, dels p g a att depositionshastigheten varierar. Depositionshastigheten är beroende av partikelstorleken, ytans egenskaper (råheten och kemiska sammansättningen) samt meteorologiska förhållanden. I detta fall antogs ett konstant värde på 3 mm/s. För partiklar i storleksintervallet 0,1-10 μm ger teoretiska beräkningar värden runt 1 mm/s medan mätningar ofta gett högre värden, ända upp till 10 mm/s [16]. Eftersom olika metaller förekommer företrädesvis på partiklar av olika storlek, varierar depositionshastigheterna för olika metaller.
3. Lufthalterna varierar från plats till plats beroende på källstyrkornas variation (t ex variationer i trafikflöden och trafiksammansättning). Storleken på de geografiska variationerna i halterna och depositionshastigheterna i Stockholm är inte kända.

Ytterligare diskussion angående den geografiska variationen kommer längre fram i denna rapport.

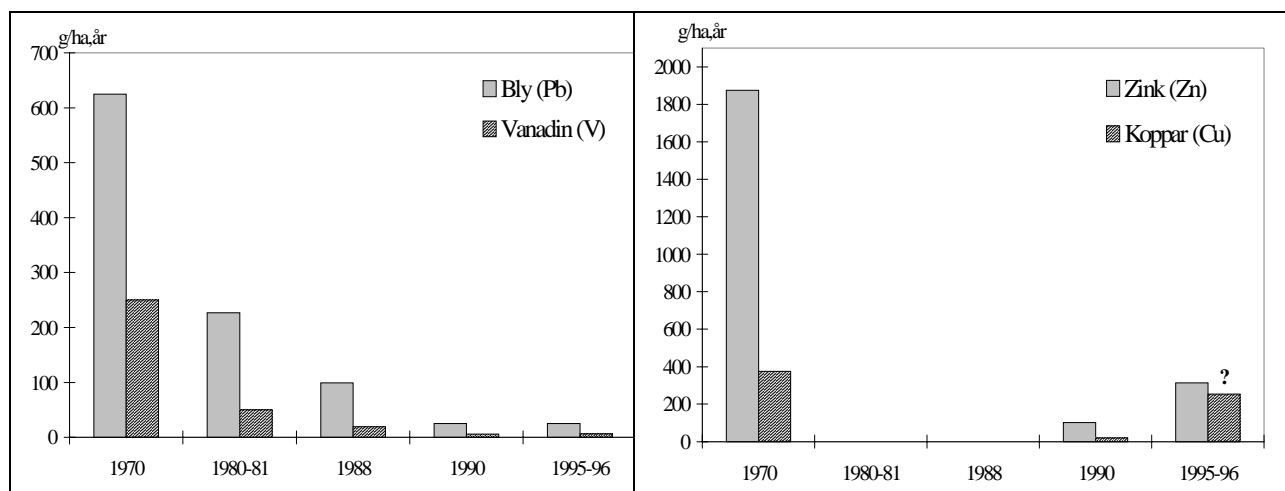
5.5 Trender för våtdeposition i innerstaden

Miljöförvaltningen har mätt förekomsten av metaller i nederbörd vid ett par tillfällen tidigare:

- Åren 1980-81 mättes våtdepositionen av bly och vanadin på ca 20 platser i kommunen, varav 4 st mätplatser låg i innerstaden [9]
- År 1988 mättes våtdepositionen av bly, kadmium och vanadin på ca 20 platser i kommunen., varav 6 st platser låg i innerstaden [10].

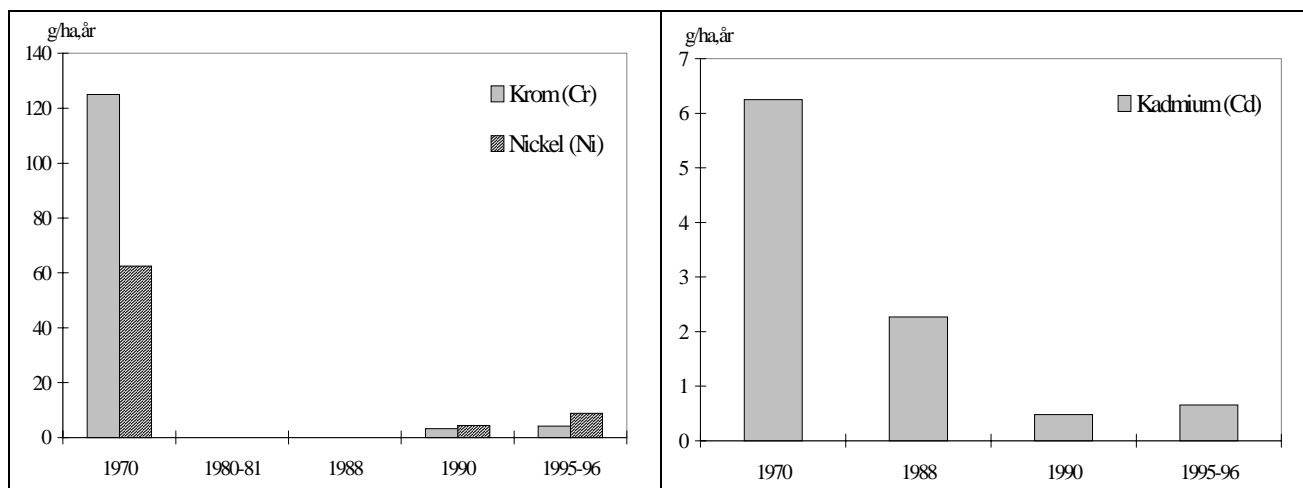
I diagrammen för trender som följer redovisas också depositionen beräknade utifrån metallhalter i mossa i Stockholms innerstad. År 1970 genomförde Lunds universitet en mosskartläggning på uppdrag av Naturvårdsverket [12]. I innerstaden insamlades då bladmossa från bl a Strömparterren, Vanadislunden och Norr Mälarstrand. År 1990 genomförde Länsstyrelsen en mosskartläggning [11]. I Stockholms innerstad insamlades då väggmossa på Djurgården och Långholmen, vid Fiskartorpet och i Hjorthagen. Depositionen i diagrammen motsvarar medelvärden för dessa provplatser i innerstaden.

Figur 11 och Figur 12 visar att depositionen av bly, vanadin, zink, koppar, krom, nickel och kadmium har minskat i Stockholms innerstad från 1970 till idag. Även om de redovisade värdena under olika år delvis grundas på olika mätmetoder som inte är helt jämförbara (ackumulering i mossa respektive nedfallsmätningar), så är minskningarna i grova drag klart säkerställda.



Figur 11. Deposition av bly och vanadin samt zink och koppar i Stockholms innerstad från 1970 till 1995-96. Värden för 1970 och 1990 är beräknade utifrån halter i mossa.

Figur 11 visar att depositionen av bly och vanadin har minskat kraftigt sedan 1970-talet. Minskningen från 1988 är ca 75 % för bly och ca 65 % för vanadin. Minskningarna hänger samman med införandet av blyfri bensin respektive minskad oljeförbränning. Jämfört med 1970 har depositionen av zink minskat med ca 85 %. Uppmätt deposition av koppar på Södermalm 1995-96 är, som tidigare har nämnts, osäker. Mellan mosskarteringarna 1970 och 1990 har dock depositionen av koppar minskat med ca 95 %.



Figur 12. Deposition av krom, nickel och kadmium i Stockholms innerstad från 1970 till 1995-96. Värden för 1970 och 1990 är beräknade utifrån halter i mossor.

Sedan 1970 har depositionen av krom minskat med ca 95 % och av nickel med ca 85 %. Depositionen av kadmium har minskat med ca 90 %. Från 1988 har kadmiumdepositionen minskat med ca 70 %.

6. Geografisk variation av depositionen

Det finns endast ett fåtal mätningar som visar metalldepositionens geografiska variation. Av tidigare redovisning framgår att det är mycket stora skillnader för våtdepositionen av metaller mellan stad och land. Tyvärr finns dock endast en relevant mätpunkt i Storstockholmsområdet. För att mer i detalj beskriva den geografiska variationen av våtdepositionen i Storstockholmsområdet kan man studera dels Miljöförvaltningens mätningar 1988 (ca 20 platser i kommunen), dels Länsstyrelsens mätningar av halterna i väggmossa i Stockholmsområdet under 1990 och 1995.

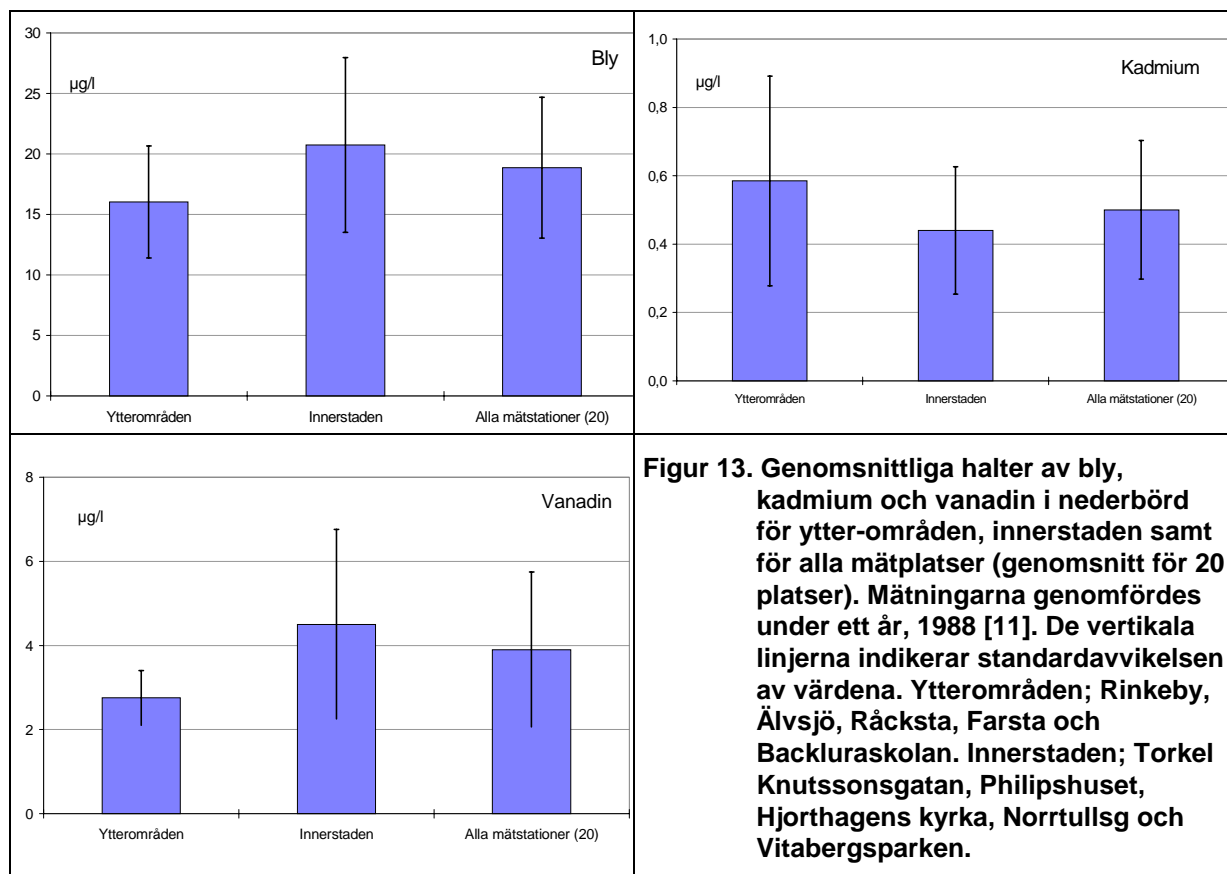
6.1 Mätkampanjen 1988

År 1988 mättes halterna av bly, kadmium och vanadin på 20 platser i Stockholms stad [11]. Dessa mätningar genomfördes med öppna nederbördsinsamlare. På nedfall av partiklar i nederbördsinsamlaren under torrperioder blir då den resulterande halten i insamlad nederbörd summan av våtdepositionen och den torrdeposition som insamlarna fångar upp. Den verkliga torrdepositionen – till träd, gräs, asfalt o s v - kan dock vara väsentligt olik den torrdeposition som insamlaren fångar upp.

Ross (1990) [15] jämförde öppna insamlare med insamlare som försetts med lock som skyddar under torrperioder. Jämförelsen gjordes under 15 månader vid Aspvreten utanför Nyköping samt Bredkålen i Jämtland. För alla metaller utom bly (d v s kadmium, koppar, järn, mangan, zink, krom, nickel och vanadin) gav den öppna insamlaren 12 % till 78 % högre värden jämfört med den med lock. Störst torrdeposition erhöles för mangan (78 %) och järn (38 %) som båda härrör från uppvirvlat jordstoft och när det gäller mangan dessutom från biologiskt material från växter. För kadmium, nickel, krom och vanadin, som alla till stor del finns på fina partiklar och härrör från förbränningsprocesser, var värdena 12 % till 22 % högre i de öppna insamlarna.

För mätningarna som genomförts i Stockholms innerstad kan man förvänta sig att ”torrdepositionseffekten” är högre än vid Aspvreten och Bredkålen på högre halter av partiklar i innerstaden. Speciellt gäller detta de metaller som härrör från uppvirvling från gator i staden (järn, mangan och delvis också zink).

Mätningarna 1988 visade stor geografisk variation. Av Figur 13 framgår de genomsnittliga halterna i nederbörden ($\mu\text{g/liter}$) av bly, kadmium och vanadin, dels i innerstaden och ytterområden, dels medelvärdet för samtliga mätstationer (20 st). De genomsnittliga halterna av bly, kadmium och vanadin för alla mätstationer var $19 (\pm 6)$, $0,50 (\pm 0,20)$ respektive $3,9 (\pm 1,8)$ $\mu\text{g/liter}$. Medelvärdena för bly och vanadin är något förhöjda i innerstaden, men variationerna som indikeras av standardavvikelsena är större än skillnaderna mellan innerstaden och ytterområdena. Denna stora variation kan delvis bero på lokala variationer i torrdeposition på insamlarna under torrperioder. Sådana variationer kan exempelvis bero på insamlarnas lokalisering i förhållande till trafiken, som påverkar uppvirvlingen av stoft olika beroende på trafikflödet, hastigheten och trafikammansättningen.



Trots variationen uppvisar halterna av framförallt kadmium god korrelation mellan olika mätplatser månad för månad under året. Den genomsnittliga korrelationen mellan alla mätstationer är 0,68 för kadmium. Motsvarande värden för bly och vanadin är 0,54 och 0,48. Delvis kan den jämförelsevis låga korrelationen för vanadin förklaras med att halterna varit nära eller t om under detektionsgränsen för analyserna.

6.2 Halterna av metaller i väggmossa

Länsstyrelsen har mätt halterna av en rad tungmetaller i väggmossa under 1990 och 1995 [7, 12]. Mossa från drygt 30 platser runt om i länet har analyserats. Halterna inom länet varierar med en faktor 2 till 4.

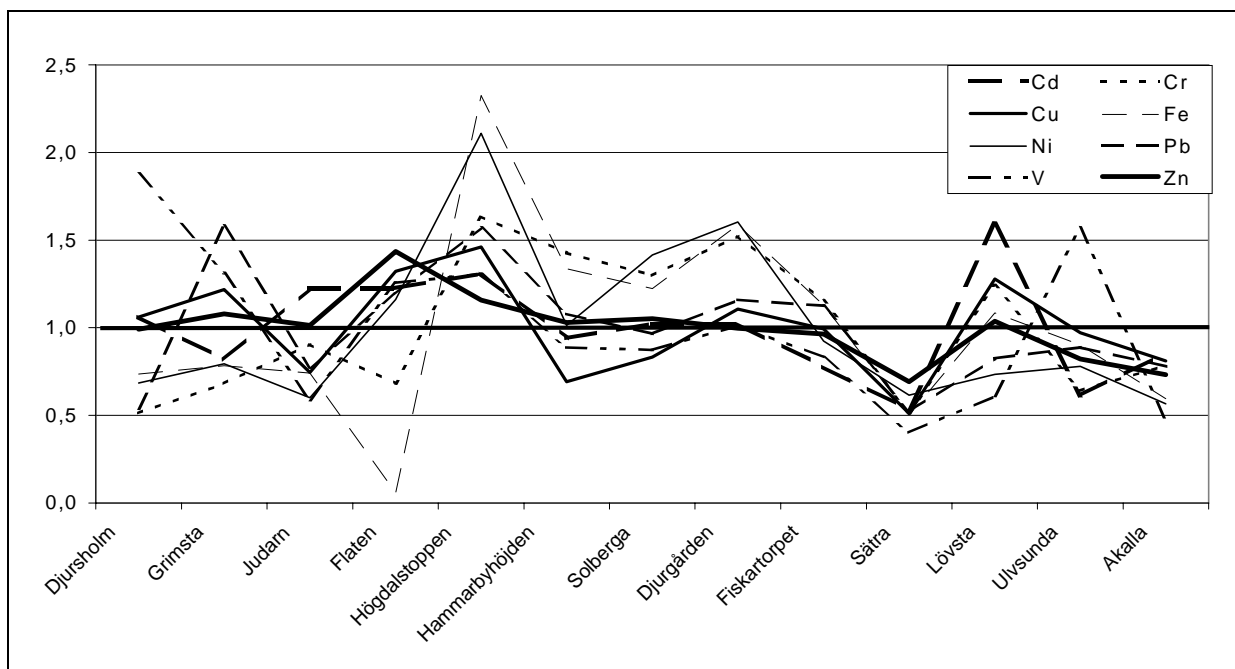
För att bedöma skillnaderna mellan områden som i olika grad påverkas av lokala källor och mer opåverkade områden, har data delats upp i två klasser; centrala och perifera mätpunkter. Med centrala punkter avses de inom Stockholm, Solna, Sundbyberg, Danderyd, Täby och Lidingö samt vissa delar av Ekerö och Nacka. De perifera ligger utanför detta område. Halterna i väggmossa i de centrala punkterna var för de flesta metaller något högre - mellan 20 % och 60 % högre än i de perifera punkterna. För kadmium och kvicksilver uppmättes ingen skillnad alls. Kvicksilverhalterna och arsenikhalterna var ofta lägre än detektionsgränsen för analysmetoden. För järn var skillnaderna mellan centrala och perifera punkter större - järnhalterna var ungefär dubbelt så höga i de centrala punkterna.

Variationerna i halt mellan olika punkter (oberoende av läge) var mycket stora. Kvoterna mellan maximala värdet och minimala värdet för olika metaller var mellan 4 och 12. Med tanke på relationen mellan mossans halt och depositionen borde den geografiska fördelningen av våtdepositionen av metaller i länet följa nederbörds mängdens geografiska fördelning om halterna i nederbörden är ungefär desamma överallt. För Stockholms län tycks dock den geografiska variationen av halten i väggmossan vara stor i förhållande till den genomsnittliga

fördelningen av nederbörden under 1-3 år. Om man dessutom antar att en del av halterna i väggmossa beror på torrdeposition skulle man förvänta sig större skillnader mellan stad och landområden.

Av Figur 14 framgår variationen i halterna av olika metaller i väggmossa mellan olika platser i Stockholm. Värdena är normaliserade genom att man för varje metall dividerat värdet på en plats med medelvärdet för alla platser. Detta visar att den geografiska variationen är störst för järn följt av nickel, vanadin, krom, bly, kadmium och slutligen zink, som uppvisar minst variation. Skillnaden i variation mellan olika ämnen bör avspegla lokala källors påverkan, men kan också bero olika växtförhållanden eller annat som påverkar metallupptaget i mossan.

Att järn uppvisar störst variation stämmer väl med att de lokala järnhalterna i luften och nederbörden i staden är kraftigt förhöjda jämfört med bakgrundshalterna, d v s för järn finns en stor lokal inverkan. Zink, som varierar minst i mossa, har en halt i luften i staden som är mycket nära bakgrundshalterna medan halterna i nederbörden är förhöjda i staden. För nickel är lufthalterna i staden inte högre än bakgrundshalterna medan däremot halterna i nederbörden är förhöjda, vilket skulle kunna ge upphov till variationer i halterna i mossa.



Figur 14. Normaliserade halter av metaller i väggmossa på 13 platser i Stockholm. Halterna har normaliserats genom att dividera värdet med medelvärdet för alla mätplatser.

Figur 14 antyder också att Högdalstoppen är den plats där alla ämnen i genomsnitt är högre än medelvärdet för alla mätplatser. Vid Sättra ligger alla ämnen lägre än genomsnittet för alla platserna. På övriga platser är förhållandena mera varierade och olika för olika ämnen.

7. Fortsatt arbete

Resultaten av mätningarna visar betydande skillnader för depositionen av metaller i staden och utanför staden i bakgrundsmiljö. Exakt vad denna skillnad beror på har inte kunnat fastställas. Exempelvis saknas kunskap om den relativa betydelsen av olika typer av lokala utsläpp av metaller (förbränningsprocesser, korrosion, uppvirvlat stoft etc), samt betydelsen av intransport för olika metaller. Mätningarna bör därvid kombineras med analys av andra ämnen som kan användas för s k käll-receptormodellering.

Mätningarna antyder att uppvirvlade stora partiklar innehåller betydande mängder metaller som cirkulerar i staden. För att förbättra beräkningarna av metalldepositionen krävs att nederbörds-insamlare med tillslutande lock under torrperioder används. Då kan även värdena på halterna i nederbörden lättare jämföras med bakgrundsmätningar och betydelsen av lokala källor kan utvärderas på ett noggrannare sätt.

För noggrannare beräkningar av torrdepositionen krävs bättre kunskap om mängden metaller på partiklar av olika storlek. Denna kunskap behövs också för att bättre beskriva metallernas spridning i miljön.

Uppenbarligen krävs dessutom noggrannare kvalitetssäkring för att erhålla mer tillförlitliga värden på halterna av koppar i nederbörden.

8. Referensförteckning

1. Institutet för miljömedicin, Karolinska institutet, Miljöförvaltningen i Stockholm; Metaller i mark i Stockholms innerstad och kranskommuner - förekomst och hälsorisker för barn. IMM-rapport 2/94.
2. Naturvårdsverket; Metaller i stad och land - kretslopp och kritisk belastning. Lägesrapport 1996 (nr 4677).
3. Martinsson, Hansson, Lannefors; Southern Scandinavian aerosol composition and elemental size distribution characteristics dependence on air-mass history. Atmos Environ 18(10): 2167-2182.
4. Statens naturvårdsverk; Metallerna och miljön. Rapport 4135 1993.
5. Statistiska centralbyrån och Naturvårdsverket; Metallutsläpp till luft från olika källor 1995 (<http://www.scb.se/scbswe/mhtm/miljoutslmet1.htm>)
6. Länsstyrelsen i Stockholms län; Deposition av kvicksilver och tungmetaller vid en skogsyta i Stockholms län. Nr 30 1995.
7. Länsstyrelsen i Stockholms län; Tungmetaller i väggmossa i Stockholms län. Provtagning 1995. Rapport 1997:20.
8. Miljöförvaltningen i Stockholm; Utsläpp och nedfall av metaller under Vattenfestivalens fyrverkerier. 1997-05-16.
9. Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning; Nationell miljöövervakning av luft- och nederbörds kemi. Göteborg 1997.
10. Miljö- och hälsoskyddsförvaltningen i Stockholm; Depositionen av luftföroreningar till marken i Stockholm genom nederbörd och partikulärt nedfall. Undersökning 1980-81. Rapport 1986-05-05.
11. Miljöförvaltningen i Stockholm; Nedfall av luftföroreningar till marken i Stockholm 1988. Rapport 1991-03-01 (Information Luft).
12. Länsstyrelsen i Stockholms län; Tungmetaller i väggmossa i Stockholms län. Rapport 1992:13.
13. Ruhling, Å; Tungmetallföreningar inom Stor-Stockholmsområdet. Rapport nr 25 från ekologiska tungmetallundersökningar. Lunds universitet 1971.
14. Swietlicki, E. Och Hansson, H-C., 1992; Karakterisering av den atmosfäriska aerosolen vid tre bakgrundsstationer i Södra Sverige. Stockholms inverkan på dess omgivning. Rapport September 1992, Miljöförvaltningen i Stockholm, Box 38 024, 100 64 Stockholm.
15. Ross, H. B., 1990; Trace metal wet deposition in Sweden: Insight gained from daily wet only collection. Atmos. Environ., 24A, 1929-1938.

16. Seinfeld, J. H., 1986;. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. John Wiley and Sons. New York. ISBN 0-471-82857-2.
17. Länsstyrelsen i Stockholms län; Svavel och kvävenedfallet över Stockholms län. Beräkning för året 1994/95. Rapport 1997:08.
18. Miljöförvaltningen i Stockholm; Luften i Stockholm. Rapport för sommarhalvåret 1996.
19. Swietlicki, E., 1989. European source region identification of long range transported ambient aerosol based on PIXE analysis and related techniques. LUTFD2/(TFKF-1015)/(1-139)/(1989), Lunds University, Lund, Sweden, 1989, 139 p.
20. Lin, J-M., Fang, G-C., m fl., 1993. A comparison of dry deposition modeled from size distribution data and measured with a smooth surface for total particle mass, lead, and calcium in Chicago. Atmos. Environ., 27A, 1131-1138.
21. Persson, och Kucera, V. Metallutsläpp orsakade av korrosion och nedbrytning av olika byggnadsmaterial. Korrosionsinstitutet, Stockholm, 1996.
22. Migon, C., Journel, B. Och Nicolas, E., 1997. Measurement of trace metal wet, dry, and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea. Atmos. Environ., 31, 889-896.
23. Miljöförvaltningen, Stockholms stad; Miljö 2000, miljöprogram för Stockholm åren 1996 till och med 2000 (antaget av kommunfullmäktige 1995).

Bilaga 1

Provtagnings- och analysmetoder

Södermalm 1995/96

Mätningen av lufthalter på Södermalm (Rosenlundsgatan) omfattade ca 1 veckas period ungefär varannan vecka under ca ett års tid. Totalt gjordes och analyserades 26 provtagningar. Partikelbundna metaller inklusive partikelbundet kvicksilver samlades in och analyserades på filter. Provtagning på kvicksilver i gasfas gjordes på s k guldfällor.

Mätning av koncentration och deposition av tungmetaller i nederbörd skedde med samma metod som Naturvårdsverket använder i sitt program för miljöövervakning (PMK). Nederbördsprover för analys av kvicksilver insamlades i 2 st öppna s k bulkprovtagare. Utrustningen bestod av tratt, kapillär rör och uppsamlingskärl i glas. Analysen gjordes med atomfluorescensspektrometri (AFS). Provtagningarna för övriga metaller i nederbörd gjordes med 3 st öppna plastbehållare. Mätning med flera provtagare gör att möjligheten att få resultat med god kvalitet ökar, då risken för kontaminering allmänt är relativt stor.

Gubbängen 1989-1996

Mätningen av lufthalter i Gubbängen gjordes veckovis under perioden 1989-1996. Totalt togs och analyserades 182 prover. Metallerna samlades in på filter och analyserades med "Partikelinducerad röntgenemissionsanalys" (PIXE). Metoden bygger på det faktum att röntgenkvanta som är karakteristiska för varje grundämne sänds ut från provets atomer då detta bestrålas av högenergetiska joner. PIXE är en multielementanalysmetod, vilket betyder att flera element kan bestämmas samtidigt i varje prov [19].

Bilaga 2

Uppmätta lufthalter på Södermalm (Rosenlundsgatan)

| | Mätperiod: | | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Zn | Cu | As | Cd | Pb | Hg (gas) | Hg (part) |
|----|------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ |
| 1 | 01-aug | 21-aug | 10,1 | 4,70 | 31,5 | 2136 | 1,40 | 6,90 | 74,3 | 43,7 | 1,64 | 1,02 | 26,2 | - | 32 |
| 2 | 28-aug | 01-sep | 1,36 | - | 2,94 | 174 | 0,16 | - | 10,2 | 3,27 | - | - | 4,95 | 1,18 | 5 |
| 3 | 11-sep | 18-sep | 1,99 | - | 3,63 | 280 | 0,29 | - | 4,24 | 5,20 | 0,57 | - | 3,56 | 3,05 | 3 |
| 4 | 25-sep | 03-okt | - | - | 2,57 | 204 | 0,06 | - | - | 2,85 | - | 0,10 | 1,93 | 1,68 | 5 |
| 5 | 09-okt | 16-okt | 1,57 | - | 4,25 | 273 | 0,16 | - | 22,0 | 8,40 | 0,62 | 0,16 | 7,10 | 1,39 | 11 |
| 6 | 23-okt | 31-okt | 1,76 | - | 3,87 | 124 | 0,13 | 0,09 | 19,3 | 7,03 | 0,95 | 0,20 | 11,1 | 1,56 | 10 |
| 7 | 06-nov | 13-nov | - | - | 5,19 | 313 | 0,25 | 3,09 | 22,2 | 8,10 | 0,54 | 0,14 | 4,42 | 1,30 | 5 |
| 8 | 21-nov | 28-nov | 2,18 | - | 3,28 | - | 0,27 | 3,06 | 29,8 | 4,99 | 0,85 | 0,21 | 10,2 | 1,50 | 12 |
| 9 | 04-dec | 11-dec | 2,88 | - | 5,93 | 356 | 0,24 | 1,97 | 25,5 | 7,62 | 1,04 | 0,29 | 8,60 | 1,93 | 11 |
| 10 | 28-dec | 02-jan | 2,05 | - | 6,96 | 391 | 0,37 | 3,04 | 32,7 | 27,1 | 0,95 | 0,20 | 67,4 | 1,67 | 9 |
| 11 | 15-jan | 22-jan | 3,67 | - | 4,52 | 228 | 0,29 | 2,23 | 19,3 | 4,79 | 0,88 | 1,23 | 8,50 | 1,91 | 5 |
| 12 | 29-jan | 02-feb | - | - | 5,01 | 262 | 0,07 | 0,52 | 16,6 | 7,72 | - | 0,06 | 2,89 | - | 2 |
| 13 | 12-feb | 16-feb | 3,92 | - | 4,28 | 196 | 0,36 | 4,53 | 15,6 | 5,59 | 0,78 | 0,07 | 5,45 | 1,55 | 4 |
| 14 | 26-feb | 04-mar | 1,97 | - | 4,11 | 255 | 0,09 | 0,66 | 16,9 | 4,72 | 1,47 | 0,20 | 9,00 | 1,89 | 11 |
| 15 | 11-mar | 18-mar | 6,49 | - | 9,55 | 581 | 0,27 | 2,75 | 14,1 | 5,53 | 1,20 | - | 9,23 | 1,71 | 6 |
| 16 | 27-mar | 03-apr | 3,47 | - | 5,33 | 324 | 0,51 | 2,02 | 10,9 | 3,51 | 0,81 | 0,14 | 5,22 | 1,78 | 4 |
| 17 | 15-apr | 22-apr | 4,36 | - | 14,9 | 952 | 0,72 | 3,6 | 29,9 | 8,53 | 0,94 | 0,3 | 10,5 | 1,71 | 23 |
| 18 | 29-apr | 06-maj | 1,45 | 2,17 | 5,67 | 222 | 0,09 | - | 12,9 | 8,06 | 1,06 | - | 4,22 | 1,64 | 4 |
| 19 | 20-maj | 28-maj | 2,71 | 3,72 | 5,24 | 339 | 0,25 | - | 9,49 | 6,42 | - | - | 5,19 | 1,61 | 11 |
| 20 | 03-jun | 10-jun | 2,88 | - | 5,23 | 397 | 0,30 | - | 20,4 | - | 0,49 | - | 4,88 | 1,80 | 10 |
| 21 | 18-jun | 25-jun | 1,21 | 2,01 | 2,70 | 175 | 0,12 | - | 9,86 | - | - | - | 2,15 | 1,73 | 5 |
| 22 | 15-jul | 23-jul | 1,70 | 2,62 | 3,08 | 265 | 0,16 | - | 8,30 | 6,31 | - | - | 3,83 | 1,91 | 12 |
| 23 | 02-aug | 09-aug | 2,38 | - | 4,67 | 343 | 0,44 | - | 13,8 | 8,1 | - | - | 7,55 | 1,75 | 7 |
| 24 | 21-aug | 28-aug | 5,66 | - | 8,06 | 436 | 0,32 | - | 14,2 | 6,86 | - | - | 6,39 | 1,82 | 7 |
| 25 | 10-sep | 17-sep | 0,92 | - | 2,67 | 238 | 0,63 | - | 9,8 | 7,14 | - | - | 2,48 | 1,42 | 2 |
| 26 | 30-sep | 07-okt | 1,14 | - | 3,45 | 208 | 1,65 | - | 20,8 | 7,95 | 0,18 | - | 4,12 | 1,44 | 6 |

Uppmätta koncentrationer i nederbörd på Södermalm (Rosenlundsgatan)

| | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Zn | Cu* | As | Cd | Pb | Hg (ng/l) nederb. SMHI | | |
|----|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------------------------|------|----|
| | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ng/l | mm | |
| 1 | aug-95 | 1,09 | 0,53 | 9,25 | 293 | 0,30 | 1,50 | 78,5 | 6 | 0,316 | 0,082 | 4,00 | 18,6 | 60 |
| 2 | sep-95 | 0,40 | 0,22 | 3,83 | 92,5 | 0,20 | 0,41 | 28,7 | 3 | 0,132 | 0,046 | 3,04 | 8,57 | 90 |
| 3 | okt-95 | 0,78 | 1,55 | 11,4 | 721 | 0,82 | 5,68 | 78,9 | 54 | 0,342 | 0,139 | 5,70 | 22,8 | 34 |
| 4 | nov-95 | 0,88 | 0,67 | 6,70 | 285 | 0,45 | 1,93 | 48,6 | 22 | 0,226 | 0,080 | 2,81 | 18,7 | 40 |
| 5 | dec-95 | 2,51 | 1,51 | 24,3 | 289 | 1,97 | 6,99 | 230 | 438 | 0,492 | 0,449 | 9,12 | 22,8 | 11 |
| 6 | jan-96 | 14,4 | 2,17 | 19,9 | 497 | 1,67 | 8,10 | 123 | 150 | 4,02 | 1,34 | 44,9 | 12,9 | 8 |
| 7 | feb-96 | 2,76 | 2,70 | 24,3 | 425 | 1,55 | 5,95 | 355 | 413 | 0,766 | 0,626 | 12,4 | 54,8 | 15 |
| 8 | mar-96 | 3,86 | 3,19 | 32,1 | 1766 | 1,45 | 2,91 | 74,5 | 92 | 0,476 | 0,200 | 7,04 | 75,1 | 28 |
| 9 | apr-96 | 9,38 | 7,35 | 99,3 | 4161 | 5,99 | 7,84 | 261 | 338 | 1,03 | 0,750 | 24,0 | 52,5 | 8 |
| 10 | maj-96 | 0,91 | 0,49 | 9,31 | 329 | 0,39 | 0,90 | 14,3 | 56 | 0,226 | 0,115 | 5,57 | 57,5 | 50 |
| 11 | jun-96 | 1,50 | 1,46 | 21,6 | 579 | 0,72 | 1,85 | 140 | 53 | 0,221 | 0,151 | 8,37 | 29,8 | 20 |
| 12 | jul-96 | 0,50 | 0,16 | 75,8 | 4,37 | 0,21 | 0,48 | 42,1 | 10 | 0,206 | 0,040 | 2,83 | - | 69 |

* de högsta Cu-värdena förefaller vara orimligt höga (se vidare diskussion i rapporten)