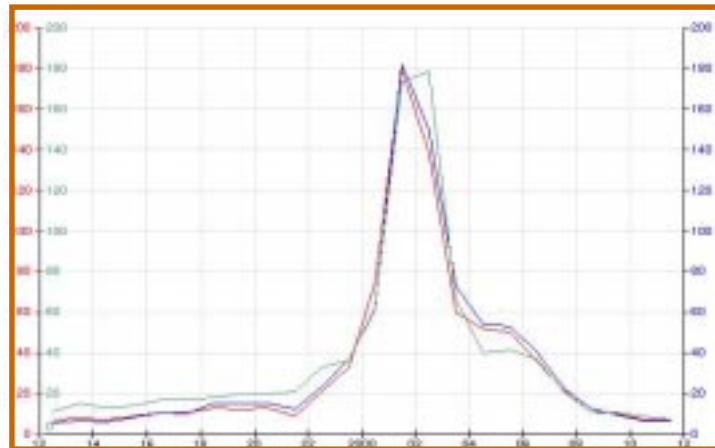


Förhöjda halter av metaller i luften



MÄTNING I STOCKHOLM UNDER
MILLENNIESKIFTET

Förhöjda halter av metaller i luften

-

MÄTNING I STOCKHOLM UNDER MILLENNIESKIFTET

Rapporten är sammanställd av Lars Burman Stockholms Luft- och Bulleranalys, på uppdrag av avdelningen för miljöskydd på Miljöförvaltningen i Stockholms stad. Från SLB-analys har också Christer Johansson och Billy Sjövall medverkat.

Innehållsförteckning

Sammanfattning

1. Inledning	s.5
2. Bakgrund	s.6
3. Spridning av luftföroreningar från fyrverkerier.....	s.7
4. Resultat av mätningar kring millennieskiftet.....	s.7
4.1 Meteorologi.....	s.7
4.2 Halter av inandningsbara partiklar.....	s.7
4.3 Halter av tungmetaller	s.8
4.4 Halter av övriga metaller samt några icke-metaller	s.11
5. Utsläppsmängder i Stockholms stad under millennieskiftet	s.14

Bilagor: Provtagnings- och analysmetoder

Sammanfattning

I rapporten redovisas resultatet av mätningar av metaller i luft samt beräkningar av metallutsläpp vid millennieskiftet i Stockholm.

Under millennieskiftet registrerades kraftigt förhöjda halter av inandningsbara partiklar vid Miljöförvaltningens fasta mätstationer på Södermalm. Partiklarna, som mestadels var mindre än 2,5 µm (miljondels meter), innehöll bl a tungmetaller.

Provtagning av metaller samt några sk icke-metaller gjordes under perioden 22 december – 13 januari i taknivå på Södermalm (Rosenlundsgatan 60). De största förhöjningarna under millennieskiftet kunde ses för halterna av tungmetallerna vanadin, krom, nickel samt strontium och titan, vilka samtliga var ca 400-500 gånger högre än normala nivåer. Halterna av mangan och molybden var förhöjda ca 200-300 gånger. Halterna av bly, koppar och kobolt var förhöjda ca 80-90 gånger, kadmium och arsenik ca 20 gånger. Halterna av kvicksilver, kalcium, selen, brom, kisel och fosfor var inte förhöjda under millennieskiftet.

De högsta halterna, uppmätta som 10 timmars medelvärde, under millennieskiftet erhöles för kalium ca 20 000 ng/m³, järn, ca 12 000 ng/m³, svavel ca 8 000 ng/m³, klor ca 6 000 ng/m³, krom ca 3 400 ng/m³ samt mangan 2 200 ng/m³ (ng = miljarddels gram).

För Stockholms stad beräknas att ca 32 ton fyrverkerier (pyroteknisk sats) avfyrades under millennieskiftet. Av detta kom ca 8 ton från stadens eget fyrverkeri vid Stockholms ström. Utifrån analyser av fyrverkeriföretaget Hansson Pyrotech, avseende ett antal fyrverkeripjäders metallinnehåll, har de totala metallutsläppen i Stockholm under millennieskiftet beräknats. De största utsläppen förekom för kalium, ca 5,5 ton, aluminium, ca 1,6 ton, barium, ca 1,3 ton och magnesium, ca 1,0 ton. I stadens officiella fyrverkeri fick bl a inte bly förekomma. De privata fyrverkeriavskjutningarna beräknas ändå ha bidragit till utsläpp av ca 275 kg bly under millennieskiftet.

Utsläppen av koppar har beräknats till ca 250 kg. I jämförelse med det normala nedfallet som torr- och våtdeponeras via luft respektive nederbörd i Stockholms stad medförde millennieskiftet relativt stora utsläpp av bly och koppar. En stor del av metallutsläppen i Stockholm deponeras dock utanför stadens gränser.

Miljöförvaltningens mätningar av halter i luften under millennieskiftet tyder på att utsläppen av vissa tungmetaller kan vara större än vad beräkningarna utifrån Hansson Pyrotechs analys visar. Det gäller främst kobolt, men även kadmium, krom, mangan, nickel och arsenik. Överensstämmelsen mellan mätningarna och beräkningarna är dock god för bl a bly och koppar.

1. Inledning

Denna utredning är gjord av Stockholms Luft- och Bulleranalys på uppdrag av avdelningen för miljöskydd, båda vid Miljöförvaltningen i Stockholm. Tidigare utredningar om fyrverkeriers miljöpåverkan (1996 och 1997) var inriktade på Vattenfestivalen i Stockholm. I samband med millennieskiftet och dess fyrverkerihausse har återigen fyrverkeriernas miljöpåverkan aktualiserats.

Syftet med utredningen är att övervaka och utvärdera halter av luftföroreningar och flöden av metaller i staden med tanke på hälsa och miljö. Fyrverkerierna ger upphov till kortvarigt förhöjda halter av stoftpartiklar i luften. Stoftpartiklarna innehåller bl a tungmetaller. Miljöförvaltningens två fasta mätstationer på Södermalm registrerar kontinuerligt halterna av inandningsbara partiklar i stockholmsluften. Vid och omkring millennieskiftet har dessa mätningar kompletterats med provtagningar och analyser av metaller. Analyserna av kvicksilver har gjorts vid Institutet för Luftvårdsforskning, IVL. Övriga metaller (samt några s k icke-metaller) har analyserats vid Lunds Universitet (Fysiska institutionen). De båda har också bistått med utrustning för provtagningen.

Förbränningen av fyrverkerier sker vid mycket hög temperatur (2000-3000 °C). Vid förbränningen bildas gasformiga föreningar som t ex svavel- och kväveoxider samt partikulära metallföreningar. De flesta metallerna i luften förekommer i partikulär form som oxider adsorberade på eller direkt bundna till partiklarna. Kviksilver i luften förekommer främst i s k elementär form i gasfas.

De metaller som förknippas med hälso- och miljöproblem är främst tungmetallerna kvicksilver, bly, kadmium, krom, koppar, och zink. Kviksilver tillsammans med kadmium och bly intar en särställning bland metallerna eftersom de kan lagras i biologiska organismer som djur och människor. Metaller kan inte brytas ned och är därför miljö- och hälsofarliga redan vid låga koncentrationer i luften. Genom det ständiga nedfallet sker en anrikning av metaller i mark och sediment. I Stockholm har man funnit förhöjda halter av tungmetaller i markens och sedimentens ytskikt.

2. Bakgrund

I Sverige importeras stora mängder fyrverkerier varje år. Ca 90 % av fyrverkerierna importeras från Kina. Man brukar dela upp fyrverkerier i dels *konsumentfyrverkerier* och dels *evenemangsfyrverkerier*. Det förra domineras helt av kinesiska fyrverkeriartiklar. I ett evenemangsfyrverkeri kan, uppemot hälften av pjäserna komma från europeiska tillverkare. Kinesiska fyrverkeriartiklar är enligt branschen i regel mer förorenade än de europeiska, som på sin renhet ger klarare färger. Försäljningen av både konsument- och evenemangsfyrverkerier ökade kraftigt under 1990-talet. År 1990 köpte konsumenterna i Sverige fyrverkerier för ca 90 Mkr vilket kan jämföras med ca 230 Mkr under 1998. Dessutom har pjäsernas priser sjunkit kraftigt.

Till millennieskiftet köpte konsumenterna i Sverige fyrverkerier för ca 400 Mkr. Även omfattningen av evenemangsfyrverkerier ökade då de flesta av landets kommuner arrangerade millenniefyrverkerier. I Stockholm avfyrades i stadens eget fyrverkeri *ca 8 ton eller 12 000 pjäser*. Det är ungefär fyra gånger större än ett av Vattenfestivalens fyrverkerier. Miljöförvaltningen har för det officiella fyrverkeriet ställt villkoret att bly, kadmium och kvicksilver inte får förekomma.



Figur 1. Stadens millenniefyrverkeri, vilket sköts av ifrån fyra pontoner i Stockholms ström – en vid Kungliga slottet, en vid Skeppsholmen och två vid Viking Lines terminal.

3. Spridning av luftföroreningar från fyrverkerier

För stora (evenemangsfyrverkerier) kommer vindens riktning att spela en stor roll för vilka luftföroreningshalter som registreras. Områden som ligger i vindriktningen från fyrverkeriet drabbas av högre halter av luftföroreningar än områden på motsatt sida, även om båda ligger på samma avstånd från fyrverkeriet. Utsläppets höjd över marken har också stor betydelse för spridningen. Fyrverkerier bränns mestadels av på relativt hög höjd vilket ger lägre luftföroreningshalter ju närmare marken man kommer. Södermalm får högre halter av luftföroreningar, då vinden ligger på, än andra delar av innerstaden just med tanke på att området ligger högre och därmed närmare utsläppskällan. De största pjäserna i stadens officiella fyrverkeri detonerade på 400 meters höjd. Större delen av fyrverkeriet sprängdes dock av på drygt 100 meters höjd. Vindstyrkan har också betydelse för luftföroreningshalterna. Svaga vindar ger lägre utspädning.

Förekomsten av (privata) konsumentfyrverkerier följer sannolikt befolkningens geografiska fördelning. Stockholmsregionen bidrar därigenom till en relativt stor miljöpåverkan i form av luftföroreningar och sedermera upplagring av metaller i mark och sediment.

Konsumentfyrverkeriernas bidrag till luftföroreningshalterna på en bestämd plats är dock inte lika beroende av vindriktningen som evenemangsfyrverkerierna. Det beror på att utsläppen är geografiskt mer utspridda samt att varje enskilt utsläpp är ungefär lika stort. Detta leder dock till att luftföroreningshalterna höjs generellt över staden. Konsumentfyrverkerier sprängs också av på lägre höjd än evenemangsfyrverkerier.

4. Resultat av mätningar kring millennieskiftet

4.1 Meteorologi

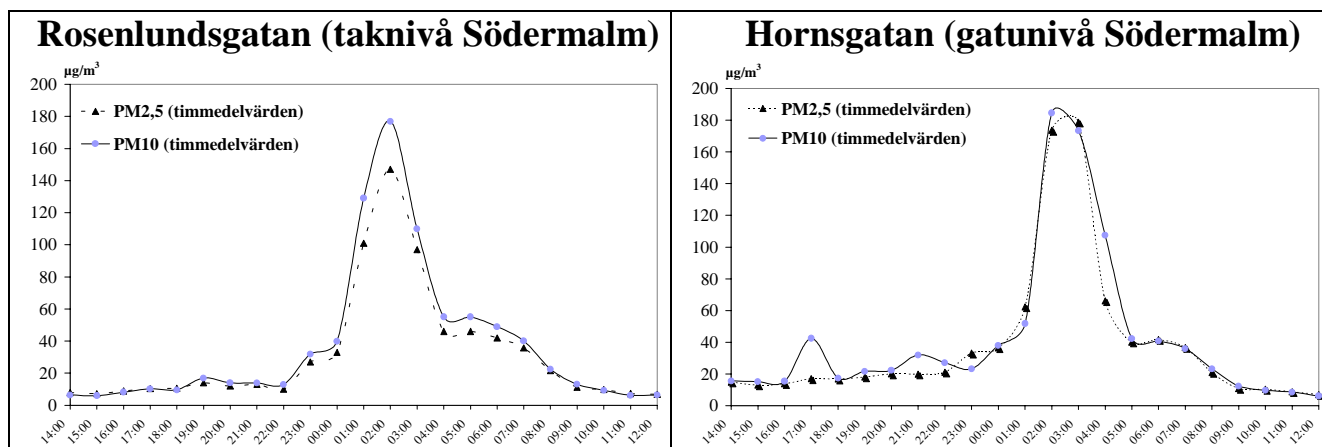
Meteorologiska parametrar är erhållna från mätstationer belägna i taknivå på Södermalm (Rosenlundsgatan 60 och Torkel Knutssonsgatan 20). Vid millennieskiftet erhöles följande timmedelvärden:

Timme	20 m ovan taknivå			100 m ovan taknivå	
	Temperatur (°C)	Vindriktning	Vindhastighet (m/s)	Vindriktning	Vindhastighet (m/s)
Kl. 19-20	-9,5	V	2,3	NV	3,5
Kl. 20-21	-9,8	V	1,8	NV	2,9
Kl. 21-22	-9,0	V	1,5	V	2,1
Kl. 22-23	-9,8	V	1,4	V	1,8
Kl. 23-24	-10,0	SV	1,3	SV	2,2
Kl. 00-01	-9,8	SV	1,1	SV	2,7
Kl. 01-02	-8,8	SV	0,5	SV	2,9
Kl. 02-03	-7,9	SO	0,0	SV	3,0
Kl. 03-04	-7,0	-	-	SV	3,1
Kl. 04-05	-6,2	-	-	S	2,1

Natten mot Nyårsdagen var kall, omkring 10 minusgrader. Timmarna efter midnatt var vindarna relativt svaga, vilket minskade utspädningen av luftföroreningar. Vindarna var då sydvästliga för att senare vrida till syd och sydost. Det mesta av röken från stadens eget fyrverkeri rörde sig förmodligen bort från mätstationerna på Södermalm. Det går dock inte att helt utesluta att mätningarna på Södermalm kan ha påverkats av stadens eget fyrverkeri, p g a de svaga vindarna som förekom efter midnatt (främst på lägre höjder).

4.2 Halter av inandningsbara partiklar

Under millennieskiftet registrerades kraftigt förhöjda halter av inandningsbara partiklar i stockholmsluften. Mätstationerna som gav utslag är båda belägna på Södermalm; i taknivå på Rosenlundsgatan samt i gatunivå på Hornsgatan. Partiklarna registrerades som medelvärde under en timme i två olika storleksintervall, PM 10 och PM2,5, vilka omfattar partiklar mindre än 10 respektive 2,5 µm (µm =miljondels meter).



Förhöjningen av halterna av inandningsbara partiklar började efter kl. 22 på kvällen beroende på ökad biltrafik samt att en del fyrverkerier avfyrades i förväg. Efter midnatt uppstod höga halter av inandningsbara partiklar vid mätstationerna på Södermalm. Både på Rosenlundsgatan och Hornsgatan registrerades ca $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ som maximum för PM10 (kl. 01-02). Maximum för PM2,5 var ca $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ på Rosenlundsgatan och ca $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ på Hornsgatan (kl. 01-02 respektive kl. 02-03).

Halterna av PM2,5 på respektive mätplats låg något under PM10-halterna. Detta tyder på att merparten av partiklarna från fyrverkerier är mindre än $2,5 \mu\text{m}$. Ur hälsosynpunkt, t ex luftvägsbesvär, är de minsta partiklarna farligast eftersom de kan hålla sig svävande i luften länge samt kan tränga långt ned i luftvägarna.

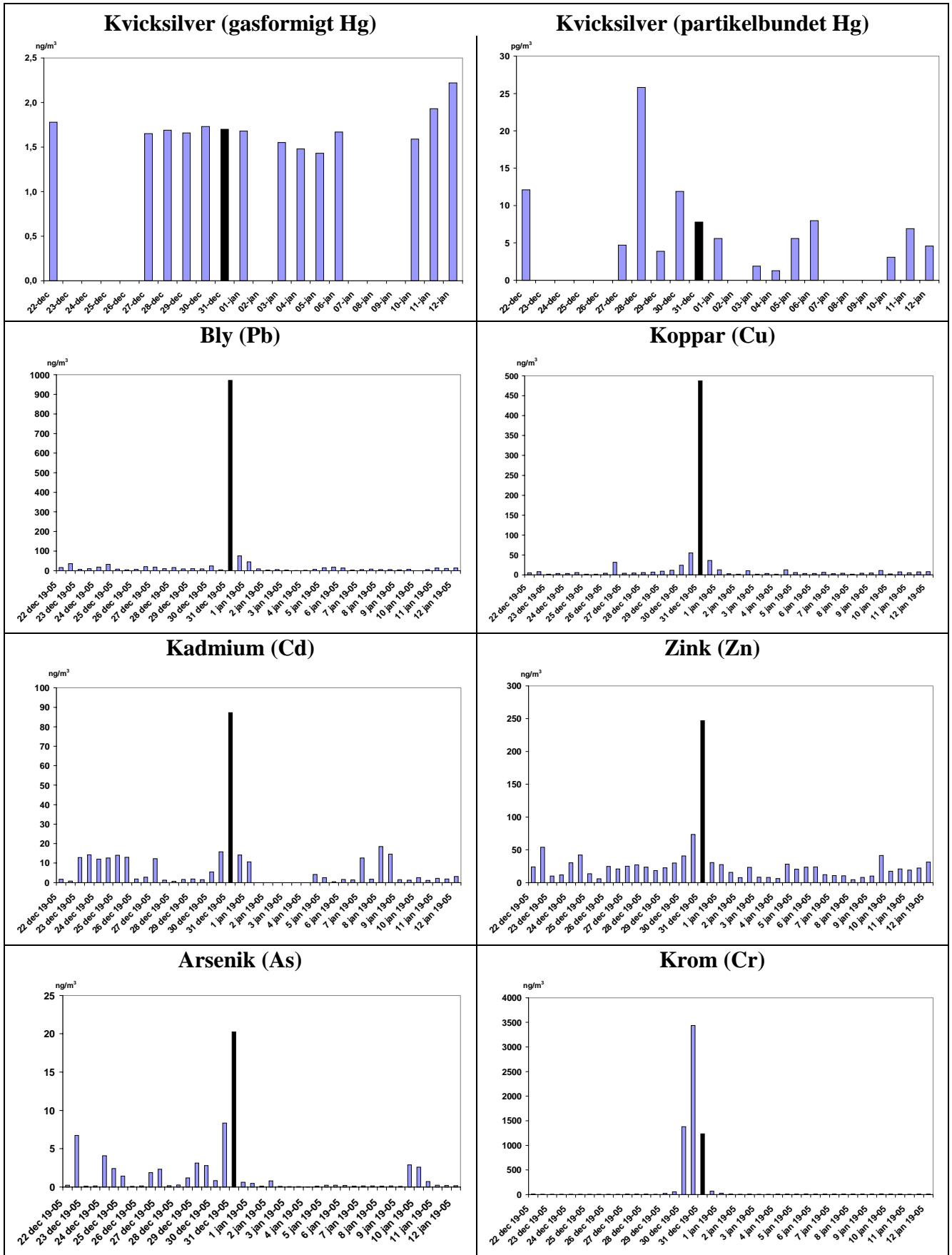
I jämförelse med årsmedelvärdet för 1999 (normalvärde) var förhöjningen av PM2,5-halterna *ca 13 gånger i gatunivå* (Hornsgatan) samt *ca 15 gånger i taknivå* (Rosenlundsgatan). Den uppmätta halten av PM2,5 på Rosenlundsgatan var 2,5 gånger högre än 1999 års högsta timmedelvärde.

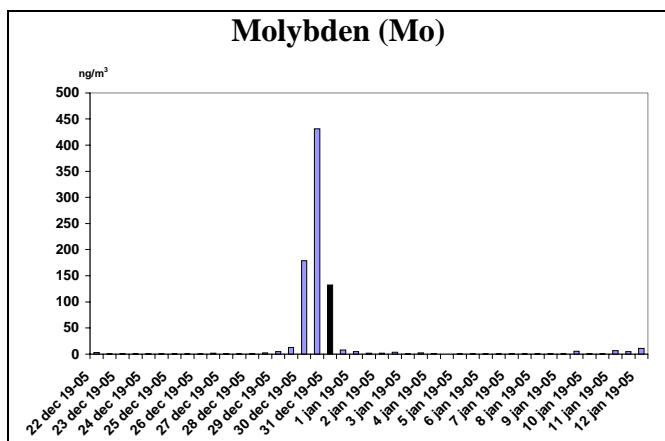
4.3 Halter av tungmetaller

Provtagning och analys gjordes 22 december – 13 januari av tungmetallerna¹ kvicksilver, bly, koppar, kadmium, zink, arsenik, krom, vanadin, mangan, kobolt, nickel, järn, silver, germanium och gallium och molybden. Provtagningen gjordes i taknivå på Södermalm (Rosenlundsgatan 60). Provtagnings- och analysmetoder redovisas i bilaga.

Under provtagningsperioden gjordes 15 st provtagningar av gasformigt respektive partikelbundet kvicksilver samt 43 st provtagningar av övriga metaller. För kvicksilver avses i diagrammen som följer medelvärdet för lufthalten under *24 timmar*; med start och stopp kl 12.00 (mitt på dagen). För övriga metaller avses medelvärdet under *10 timmar*; kl 19-05 eller kl. 07-17. I diagrammen är resultatet för perioden omkring midnatt på nyårsafton markerat med svartad stapel. I många fall har analysvärdena varit under detektionsgränsen.

¹ Med tungmetall avses här metaller med en densitet $>5 \text{ gram}/\text{cm}^3$





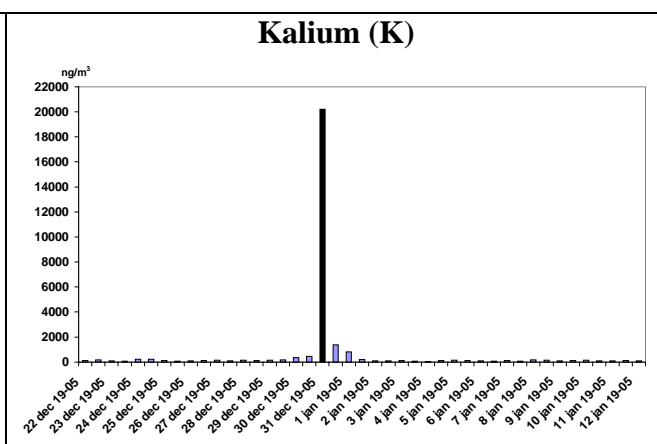
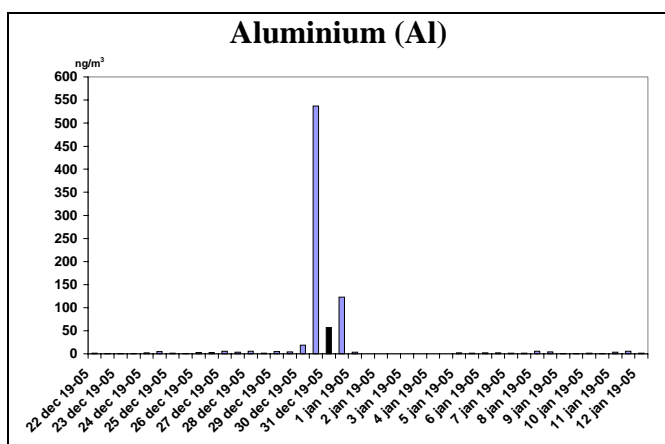
För samtliga tungmetaller ovan, förutom kvicksilver, kan förhöjda halter ses omkring millennieskiftet. De högsta halterna av tungmetaller har erhållits för järn, ca 12 000 ng/m³, krom ca 3 400 ng/m³ samt mangan 2 200 ng/m³ (nanogram = miljarddels gram). Det högsta värdet för dessa tre metaller noterades kl. 07-17 på nyårsafton (halterna var även förhöjda kl. 19-05). Förklaringen till detta är förmodligen att folk har skjutit av fyrverkerier i förväg alldeles i närheten av mätplatsen på Södermalm.

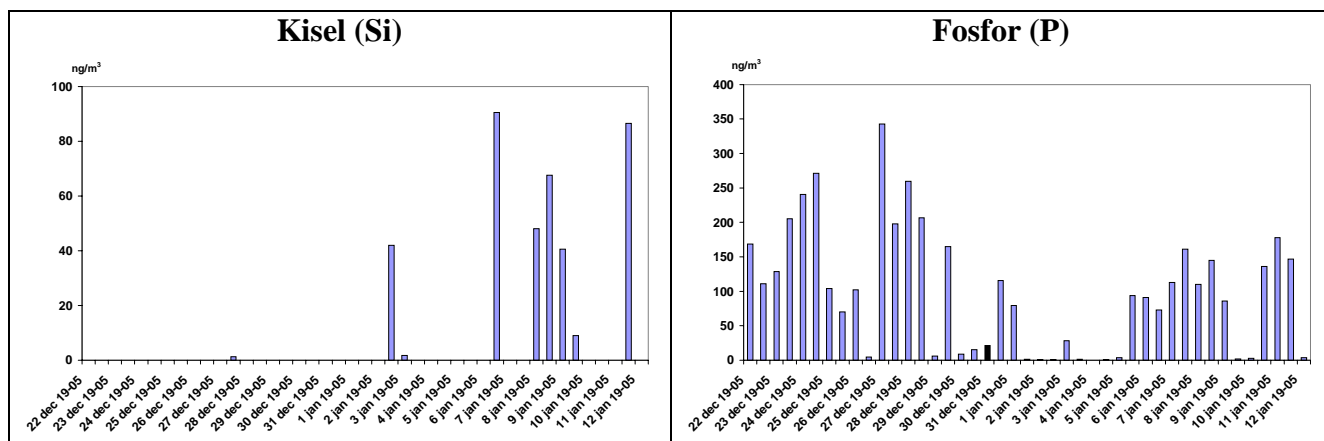
De största förhöjningarna kan ses för halterna av vanadin, krom och nickel, vilka var ca 400-500 gånger högre än normala lufthalter (ej påverkade av fyrverkerier). Därefter följer mangan och molybden där förhöjningen var ca 200-300 gånger.

Förhöjningarna av halterna av bly och koppar och kobolt under millennieskiftet var ca 80-90 gånger och för kadmium och arsenik ca 20 gånger.

4.4 Halter av övriga metaller samt några icke-metaller

Övriga ämnen som har analyserats är metallerna aluminium, kalium, kalcium, titan, rubidium och strontium samt s k icke-metallerna svavel, klor, selen, brom, kisel och fosfor. Det var samma provtagningsplats och provtagningsperiod som för tungmetallerna. Varje prov avser således medelvärdet under 10 timmar; kl 19-05 eller kl. 07-17. I diagrammen är resultatet för perioden omkring midnatt på nyårsafton markerat med svärtad stapel. I många fall har analysvärdena varit långt under detektionsgränsen. Provtagnings- och analysmetoder redovisas i bilaga.





De högsta halterna har erhållits för kalium, ca 20 000 ng/m³, svavel ca 8 000 ng/m³ samt klor ca 6 000 ng/m³. Det högsta värdet för dessa ämnen noterades från kl. 19 på Nyårsafton till kl. 05 på Nyårsdagen.

De största förhöjningarna kan ses för halterna av strontium och titan vilka båda var ca 400-500 gånger högre än normal lufthalt (opåverkat av fyrverkerier). Därefter följer aluminium och kalium med ca 250 respektive 150 gånger högre halt än normalt. Det högsta värdet för aluminium och rubidium noterades mellan kl. 07-17 på nyårsafton.

Av fyrverkerierna opåverkade lufthalter kan noteras för kalcium, selen, brom kisel och fosfor.

5. Utsläppsmängder i Stockholms stad under millennieskiftet

Utifrån uppgifter från Sprängämnesinspektionen och fyrverkeribranschen uppskattas att vanliga konsumenter fyrade av ca 300 ton pyroteknik i riket under millennieskiftet (ca 50 % mer än vid ett vanligt årsskifte). För Stockholms stad motsvarar det ca 25 ton pyroteknik. Till detta kommer sedan stadens eget fyrverkeri med en pyroteknisk sats på ca 8 ton.

Miljöförvaltningen i Göteborg har genom fyrverkeriföretaget Hansson Pyrotech AB analyserat metallinnehåll i konsumentfyrverkerier (Fyrverkeriers miljöpåverkan - En undersökning av metaller i fyrverkerier PM 1999:1). Undersökningen gjordes på den pyrotekniska satsen i 6 st på marknaden representativa fyrverkeripjäser.

Utifrån uppgifterna ovan har utsläppsmängder under millennieskiftet beräknats för Stockholms stad. Enligt fyrverkeribranschen skiljer sig inte de ingående komponenterna avsevärt mellan konsument- och evenemangsfyrverkerier, förutom för bly. Som tidigare nämdes fick dock pjäserna i stadens eget fyrverkeri varken innehålla bly, kadmium eller kvicksilver. I beräkningarna nedan finns därför dessa utsläpp inte med. En jämförelse har också gjorts med det normala nedfallet i Stockholms stad (våt- och torrdeposition), vilket är erhållet från SLB-rapporten "Tungmetaller i nederbörd på Södermalm. Mätning under december -98 t o m maj -99".

Ämne:	Beräknade utsläpp i Stockholms stad under millennieskiftet:			Normalt nedfall i Stockholms stad (kg/månad)
	Konsument-fyrverkerier (kg)	Stadens eget fyrverkeri (kg)	Totalt utsläpp (kg)	
Aluminium	1200	384	1584	-
Arsenik	0,50	0,16	0,66	3
Barium	975	312	1287	-
Bly	275	-*	275	54
Bor	1,25	0,40	1,65	-
Fosfor	1,71	0,55	2,26	-
Järn	55	18	73	-
Kadmium	0,23	-*	0,23	1,7
Kalcium	38	12	50	-
Kalium	4175	1336	5511	-
Kobolt	0,038	0,012	0,050	5,4
Koppar	192	62	254	45
Krom	6,2	2,0	8,2	12
Kvicksilver	0,008	-*	0,008	0,20
Magnesium	725	232	957	-
Mangan	5,5	1,8	7,3	162
Nickel	3,8	1,2	5,0	18
Strontium	73	23	96	-
Zink	33	10	43	460

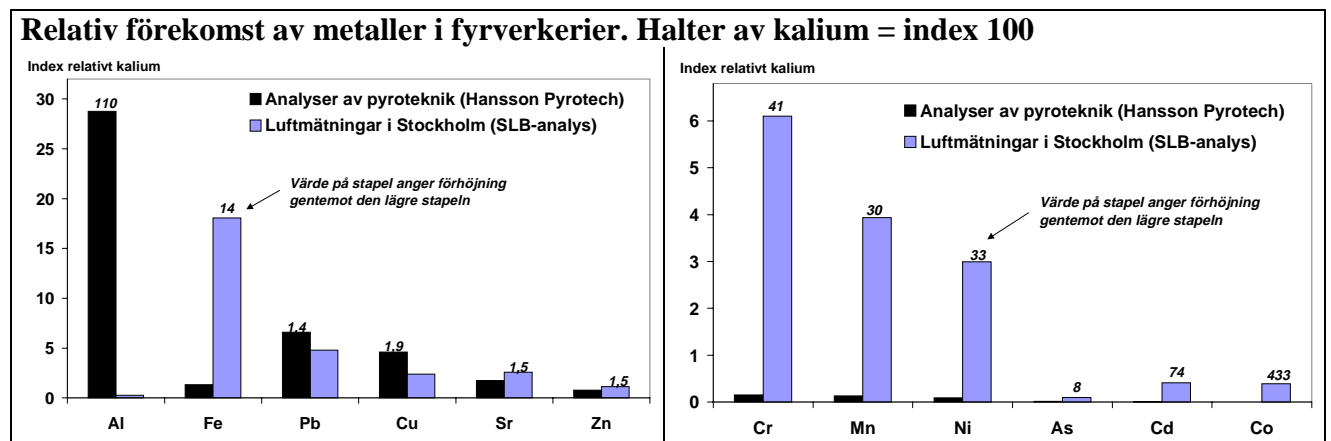
*fick ej förekomma enligt krav från Miljöförvaltningen i Stockholm,.

De största utsläppen beräknades för kalium, ca 5,5 ton, aluminium, ca 1,6 ton, barium, ca 1,3 ton, och magnesium, ca 1,0 ton. Utsläppen av bly och koppar har beräknats till ca 275 respektive ca 250 kg. I jämförelse med det normala nedfallet som torr- och våtdeponeras via luft respektive nederbörd i Stockholms stad medförde millennieskiftet relativt stora utsläpp av bly och koppar. Utsläppen av bly och koppar i staden under millennieskiftet motsvarar det normala nedfallet av dessa ämnen i staden

under ca ett halvår. Det ska dock sägas att nedfallet i Stockholms stad till stor del härrör från utsläpp utanför staden, och att en stor del av utsläppen här deponeras utanför stadens gränser.

En annan intressant jämförelse är att studera hur analysresultatet för den pyrotekniska satsen skiljer sig från de uppmätta halterna i stockholmsluften under millennieskiftet. Jämförelsen har endast kunnat göras för de metaller som är gemensamma för de båda undersökningarna. Referensnivå är halterna av kalium. Både i Hansson Pyrotechs analys och i SLB-analys luftmätning hade kalium de klart högsta halterna. Det beror på att kalium är en viktig beståndsdel i svartkrut, som i sin tur utgör ca 40 % av den pyrotekniska satsen i fyrverkerier.

Från SLB-analys mätresultat kl.19-05 på nyårsafton (Södermalm) har de normala halterna under perioden 22 dec-13 jan (ej påverkade av fyrverkerier) för respektive ämne subtraherats.



Hansson Pyrotechs analyser visar på mycket högre halter av aluminium. Överrensstämningen är relativt bra för bly, zink, strontium och koppar.

SLB-analys luftmätningar tyder på en större relativ förekomst av främst kobolt, men även av kadmium, krom, mangan, nickel och arsenik. Det skulle kunna betyda att utsläppen av dessa metaller är större än vad utsläppsberäkningarna utifrån Hansson Pyrotechs analys visar. Jämförelsen får dock betraktas som grov då den inte tar hänsyn till att utspädningen i luften kan vara olika för olika metaller beroende på storleken på partiklarna, vilken bl a påverkas av förbränningstemperaturen.

Provtagning- och analysmetoder

Totalt partikulärt kvicksilver (TPM)

Partikelfällan består av ett litet kvartsfiberfilter inmonterat i ett kvartsglasrör. Partiklarna som deponeras på filtret analyseras genom uppvärmning till 700 °C varvid kvicksilvret reduceras och ångar av. Kvicksilverångan leds direkt till en fluoresensspektrometer för detektion.

TPM-fällan kopplades till en pump (flöde: 4-5 l/min). Start- och stopptid samt volym antecknades.

Totalt gasformigt kvicksilver (TGM)

Luften passerar ett glasrör innehållande kvartssand belagd med guld, en s k guldfälla. Kvicksilver som passerar amalgameras med guldet och mängden kvicksilver som fastnat kan senare mätas genom att fällan värms upp och det kvicksilver som avgår detekteras med en fluoresensspektrometer.

TGM-fällan kopplades till en pump (flöde: ca 0,2 l/min). Start- och stopptid samt volym antecknades.

Referens:

IVL Svenska miljöinstitutet AB

Ingvar Wängberg

Box 470 86

402 58 Göteborg

Övriga ämnen

För samtliga analyserade ämnen, förutom kvicksilver, användes en automatisk filterprovtagare för rökgasmätningar vid namn SAM. Metallerna 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.

Ett typiskt blankprov bestämdes för respektive ämne genom att ta ett medelvärde av de blankprover som analyserades. Från halterna i proven subtraherades blankproven (omräknat till ng).

De blankkorrigerade halterna (i ng) dividerades med den totala volymen för respektive provperiod (i m³). Volymflödena registrerades i en datfil (i liter/minut).

Referens:

Lunds universitet

Erik Swietlicki

Fysiska institutionen (avdelningen för kärnfysik)

Box 118

221 00 Lund