



Nedfall av tungmetaller och kvicksilver



Resultat från mätningarna vid Mjölsta
i Stockholms län åren 1993-2001

Nedfall av tungmetaller och kvicksilver

Resultat från mätningarna vid Mjölsta
i Stockholms län åren 1993-2001

Annika Svensson
IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Göteborg, 7 november 2002

Utgivningsår: 2003

ISBN: 91-7281-096-3

Förord

Länsstyrelsen driver sedan 1993 en mätstation för nedfall av tungmetaller och kvicksilver vid en skogsyta i Mjölsta i norra delen av Stockholms län. Mätningen är en del av det regionala miljöövervakningsprogrammet, och sker i form av insamling av nederbörd med åtföljande analys. Mätningen bekostas av statliga miljöövervakningsmedel.

I rapporten beskrivs resultaten från mätningarna åren 1993 till 2001. Utvärderingen har gjorts av IVL Svenska Miljöinstitutet AB. Tungmetallanalyserna är gjorda av NILU, Norsk institutt for luftforskning, och kvicksilveranalyserna av IVL i Göteborg. Inom den nationella miljöövervakningen mäts och analyseras nedfallet enligt samma metodik.

Av rapporten framgår att mellanårsvariationerna, både när det gäller halten i nederbörden och nedfallet till marken, är stora. Jämfört med mätvärden från de nationella bakgrundsstationerna kan de flesta av resultaten från mätningen placeras in i den nord-sydliga gradient som råder över Sverige. Mätvärdena för krom, men även för nickel, zink och koppar, avviker mest från mönstret genom att vissa år vara högre än vid de övriga stationerna i Sverige.

Rapporten finns även på Länsstyrelsens hemsida <http://www.ab.lst.se> under Publikationer. Kontaktperson på Länsstyrelsen är Lennart Ljungqvist, Miljöinformationsenheten.

Stockholm i maj 2003



Lars Nyberg
Miljö- och planeringsdirektör

Innehållsförteckning

| | |
|---|-----------|
| Förord | 3 |
| Sammanfattning | 7 |
| English summary | 8 |
| 1 Inledning | 9 |
| 1.1 Metaller och kvicksilver i luft och nederbörd | 9 |
| 1.1.1 Källor..... | 9 |
| 1.1.2 Transport- och depositionsprocesser..... | 10 |
| 1.2 Mätprogram..... | 11 |
| 1.2.1 Mätningarnas omfattning | 11 |
| 1.2.2 Mätstationernas läge | 11 |
| 1.2.3 Provtagnings- och analysmetoder | 11 |
| 2 Resultat | 13 |
| 2.1 Tungmetaller | 13 |
| 2.1.1 Tungmetaller i nederbörd..... | 13 |
| 2.1.2 Jämförelse mellan tungmetaller i nederbörd och i kron dropp | 16 |
| 2.2 Kvicksilver i nederbörd..... | 17 |
| 2.3 Samvariation mellan metallerna..... | 18 |
| 3 Jämförelse mellan Mjölsta och nationella bakgrundsstationer | 20 |
| 3.1 Tungmetaller | 20 |
| 3.2 Kvicksilver | 26 |
| 4 Hälsa- och miljöeffekter | 28 |
| 4.1 Ämnesvis redovisning | 28 |
| 5 Kommentarer och slutsatser | 32 |
| 5.1 Halter och depositioner i Mjölsta..... | 32 |
| 5.2 Halter och depositioner i Mjölsta jämfört med nationella bakgrundstationer | 32 |
| 5.3 Gränsvärden och bedömningsgrunder för hälsa och miljö | 33 |
| Referenser | 35 |

Sammanfattning

Tungmetaller och kvicksilver i nederbörd har sedan oktober 1992 uppmätts i Mjölsta i Norrtälje kommun på uppdrag av Länsstyrelsen i Stockholms län. I denna rapport har resultaten från 1993-2001 sammanställts och utvärderats. Resultaten från Mjölsta har även jämförts med resultat från den nationella provtagningen av metaller i nederbörd.

Mellanårsvariationerna av många metaller är stora och eventuella trender kan därför vara svåra att se. Halter och depositioner av arsenik i nederbörd visar tendenser till minskning under mätperioden, medan halten och depositionen av zink tycks ha ökat något. Årsmedelhalterna av kadmium, kobolt och bly har varit relativt konstanta under hela perioden.

Jämfört med nationella bakgrundsstationer har halterna av speciellt krom, men även nickel, zink och koppar, varit något förhöjda under hela mätperioden eller under delar av perioden. Årsmedelhalter och depositioner av mangan och vanadin har varit jämförelsevis låga.

I kapitel 4 ges en generell beskrivning av hälso- och miljöeffekter av metallerna i undersökningen. För vissa metaller finns gränsvärden för halter i bland annat luft, vatten, mark och sediment. Gränsvärden för människors hälsa anges ofta som halter i dricksvatten eller som högsta tolererbara veckointag av metallen. Naturligtvis finns en koppling mellan depositionen av metaller och halter i miljön, men det är svårt att dra några direkta slutsatser mellan resultaten från mätningarna i Mjölsta och befintliga gränsvärden.

English summary

Levels of heavy metals in precipitation at Mjölsta, Stockholm county

Heavy metals and mercury in precipitation have been sampled and analyzed at one site in Stockholm county, Mjölsta, since 1992. The site is situated in the municipality of Norrtälje in the northern part of Stockholm county. This report compiles and evaluates the levels of heavy metals in samples taken in Mjölsta from 1993 – 2001, and compares them with results from the national environmental monitoring programme.

The concentrations of many metals in precipitation vary greatly between years, so it is often difficult to identify specific trends. The concentration and deposition of arsenic (As) in precipitation at Mjölsta showed a tendency to decrease from 1993 – 2001, while the concentration and deposition of zinc (Zn) seemed to increase. The average concentrations of cadmium (Cd), cobalt (Co) and lead (Pb) remained relatively stable throughout the sampling period.

In comparison with levels of heavy metals in precipitation at Swedish national reference sites, concentrations of chromium (Cr) in particular, but also those of nickel (Ni), zinc (Zn) and copper (Cu) were somewhat higher at Mjölsta. The annual mean concentration and deposition of manganese (Mn) and vanadium (V) at Mjölsta were relatively low.

The report describes some of the general effects of heavy metals on human health and the environment. For some of the heavy metals, environmental norms have been defined in terms of concentrations in air, water, soil and sediment. Exposure norms for human health are usually defined in terms of concentrations of heavy metals in drinking water. There is likely to be a connection between the deposition of metals in precipitation and the levels of these metals in the environment, but it is difficult to correlate the results of the measurements at Mjölsta with the environmental and exposure norms that are currently in use.

1 Inledning

Tungmetaller och kvicksilver i nederbörd har sedan oktober 1992 uppmätts i Mjölsta i Norrtälje kommun på uppdrag av Länsstyrelsen i Stockholms län. Mätningen ingår i det regionala miljöövervakningsprogrammet. Efter tio års mätningar är det av stort intresse att sammanställa, utvärdera och jämföra samtliga mätresultat.

Syftet med rapporten är:

- att sammanställa mätresultaten från oktober 1992 till och med december 2001,
- att jämföra mätresultaten från Mjölsta med motsvarande data från bakgrundsstationer inom den nationella miljöövervakningen,
- att diskutera haltnivåer och trender samt eventuella faktorer som kan ha påverkat detta och
- att översiktligt behandla eventuella hälso- och miljöeffekter som nedfallet av tungmetaller och kvicksilver i Stockholms län kan orsaka.

Under en kortare period, februari 1994 till och med januari 1995 genomfördes även mätningar av tungmetaller i krondropp. En jämförelse mellan krondroppsmätningarna och mätningarna på öppet fält gjordes i en tidigare rapport (Munthe och Kindbom, 1995), vilken kort sammanfattas här.

Intern referensgrupp till föreliggande rapport har utgjorts av Karin Kindbom, John Sternbeck och Ingvar Wängberg på IVL.

1.1 Metaller och kvicksilver i luft och nederbörd

De svenska emissionerna av tungmetaller har minskat kraftigt jämfört med de relativt höga utsläppen under 1970-talet. Detta beror främst på den svenska industrins åtgärder för att minska sina emissioner och på att biltrafikens blyutsläpp upphört. Den långväga transporten från Europa är numera ansvarig för den största delen av tungmetalldepositionen i Sverige, speciellt vad gäller kadmium, bly, zink, kvicksilver och vanadin. Lokala källor kan naturligtvis vara mer betydande i till exempel städer eller nära vissa industrier. Den storskaliga spridningen och depositionen av metaller är dock oftast av störst betydelse för metallbelastningen på skogsmark och många sjöar.

Kvicksilver förekommer i många olika former, varav metylkvicksilver är den mest giftiga. Naturvårdsverkets mål är att stegvis minska och begränsa användandet av kvicksilver för att så småningom eliminera läckaget till omgivningen.

1.1.1 Källor

Emissioner av tungmetaller förknippas oftast med industriprocesser som utvecklar höga temperaturer, till exempel inom metallindustrin samt vid förbränning av kol och avfall. Vissa metaller härrör från en specifik industri eller process, medan andra kan emitteras från flera olika typer av källor. Dessutom sprids många metaller genom naturliga processer såsom erosion av berg och jord eller via biogena partiklar. De största källorna

för de metaller som ingår i mätprogrammet vid Mjölsta presenteras i Tabell 1 (Nriagu 1989 och Rühling 1996). Förutom de källor som angivits i Tabell 1 kan även andra källor ha betydelse i ett lokalt perspektiv.

Tabell 1 De viktigaste emissionskällorna för de metaller som mäts vid Mjölsta.

| Metall | Förkortning | Källor |
|-------------|-------------|--|
| Arsenik | As | Naturliga processer, kolförbränning samt gruv-,metall- och elektronikindustri träskyddsmedel. |
| Bly | Pb | Trafik genom förbränning av blyhaltigt bränsle, batterier, kablar, ammunition, färgpigment och lödningsmaterial. |
| Järn | Fe | Erosion av jordskorpan, järn- och stålindustri och gruvdrift. |
| Kadmium | Cd | Fosfatgödningsmedel innehållande kadmium, nickel/kadmium-batterier, pigment i plaster, förbränning av fossila bränslen och avfall samt metallindustri. |
| Kobolt | Co | Metallindustri, smältverk och erosion av jordskorpan. |
| Koppar | Cu | Metallindustri, förbränning av fossila bränslen, erosion av jordskorpan och biogena emissioner. |
| Krom | Cr | Järn- och stålindustri, förbränning av kol och erosion av jordskorpan |
| Mangan | Mn | Erosion av jordskorpan. |
| Nickel | Ni | Förbränning av olja och kol, stålindustri och smältverk. |
| Vanadin | V | Förbränning av olja och kol samt stålindustri och raffinaderier. |
| Zink | Zn | Metallindustri och förbränning av olja. |
| Kvicksilver | Hg | Förbränning av kol och avfall, klor-alkali industri och användning av amalgam inom tandvården. |

1.1.2 Transport- och depositionsprocesser

Kvicksilver förekommer i luft framför allt i elementär form (Hg^0) i gasfas medan de andra metallerna framförallt föreligger i oxiderade former adsorberade på eller direkt bundna till partiklar. I en del fall förekommer flyktiga metallorganiska föreningar men de utgör en liten del av den totalt lufttransporterade metallmängden.

Metallerna deponeras till vegetation och mark både via våta och torra processer. Våtdeposition innebär att partiklarna tvättas ut från luften med nederbörd, antingen inne i molnen, eller direkt av fallande regn eller snö. Hur effektivt partiklarna tvättas ut är beroende på partiklarnas fysikaliska egenskaper såsom till exempel storlek och vattenlöslighet.

Torrdeposition innebär att gaser och partiklar direkt från luften deponeras på en yta. För stora partiklar ($>2 \mu m$) är gravitationen en viktig transportprocess medan diffusion och advektion (vindrörelser) är av större betydelse för de mindre partiklarna. För kvicksilver är dessutom atmosfärisk oxidation av Hg^0 till vattenlösliga former av betydelse, på så sätt att de bildade vattenlösliga formerna lättare tvättas ur luften och våtdeponeras och även lättare adsorberas på olika ytor (torrdeponeras). Depositionen av kvicksilver påverkas därför även av förekomsten av reaktiva gaser, som till exempel ozon (O_3), OH-radikaler etc., vilka medverkar i den atmosfärskemiska omvandlingen av kvicksilver.

Resultat från provtagning av nederbörd, vilken sker på en öppen yta, så kallad öppet fält, motsvarar i de flesta fall våtdepositionen till ett område. Vid krondroppsprovtagning mäts summan av våtdeposition och den andel av torrdeposition som fastnat på vegetationen och därefter sköljs ned av nederbörden. I den totala depositionen av en komponent till skogsmark ingår förutom våtdeposition och torrdeposition även deposition via förnafall det vill säga nedfallande barr, kottar, kvistar m.m.

1.2 Mätprogram

1.2.1 Mätningarnas omfattning

Månadsvisa mätningar av tungmetaller och kvicksilver i nederbörd vid Mjölsta påbörjades i november 1992 och pågår fortfarande. Dessutom mättes tungmetaller i krondropp i granskog under perioden februari 1994 till och med januari 1995. I denna rapport sammanställs resultat från januari 1993 till och med december 2001.

1.2.2 Mätstationernas läge

Mjölsta är beläget i Norrtälje kommun i Stockholms län (Skogsyta 54, Fasterna-Mjölsta). Det geografiska läget presenteras i Figur 1 tillsammans med de stationer inom den nationella övervakningen där mätningar av tungmetaller och kvicksilver sker. Mätstationerna Arup, Vavihill, Rörvik, Gårdsjön (ersatte Svartedalen 1995), Aspvreten och Bredkälén ingår i den nationella miljöövervakningen. Stationerna är placerade så att resultaten därifrån skall representera bakgrundshalter av tungmetaller och kvicksilver i regionen. Lokal inverkan på halter och depositioner skall vara så liten som möjligt.

1.2.3 Provtagnings- och analysmetoder

I bilaga 1 i den tidigare rapporten, Munthe och Kindbom 1995; ges en utförlig beskrivning av provtagning, provhantering och analysteknik. Nedan följer en sammanfattning av bilaga 1.

Tungmetaller i nederbörd

Nederbördsprover från Mjölsta i Stockholms län analyseras med avseende på arsenik (As), bly (Pb), järn (Fe), kadmium (Cd), kobolt (Co), koppar (Cu), krom (Cr), mangan (Mn), nickel, (Ni), vanadin (V) och zink (Zn). Mätningarna av järn avslutades 1997.



Figur 1. Det geografiska läget för mätstationen vid Mjölsta samt de nationella mätstationerna inom Luft- och nederbördskemiska nätet

Provtagningen sker med tre parallella, öppna insamlingskärl, vilka analyseras separat, för att minska risken för avvikande resultat på grund av kontaminering och för att få resultat med god kvalitet. Kärlen är placerade på ett öppet fält cirka 1,5 meter ovanför marken.

Rengöringen på laboratoriet av trattar, kärl, provflaskor och annan utrustning mellan provtagningstillfällena är mycket noggrann för att undvika oönskad tillförsel av metaller. Metallhalterna mäts med masspektrometer med en plasmajonkälla (IPC-MS). Under juli 1997 flyttades analyserna av proverna till ett nytt laboratorium. Detta medförde att detektionsgränserna ändrades något jämfört med bilaga 1 i den tidigare rapporten. De detektionsgränser som är aktuella i dagsläget redovisas i Tabell 2 nedan.

Tabell 2 Detektionsgränser för analys av metaller sedan juli 1997.

| Metall | Detektionsgräns (µg/l) |
|---------|----------------------------|
| Arsenik | 0,1 |
| Bly | 0,01 |
| Järn | Analyserna avslutades 1997 |
| Kadmium | 0,01 |
| Kobolt | 0,005 |
| Koppar | 0,05 |
| Krom | 0,1 |
| Mangan | 0,05 |
| Nickel | 0,05 |
| Vanadin | 0,01 |
| Zink | 0,05 |

Kvicksilver i nederbörd

Nederbörden samlas in i öppna provtagningskärl, så kallade bulkprovtagare. Vid stationerna inom den nationella miljöövervakningen finns tre provtagare uppställda och vid Mjölsta finns två. Proven samlas in i 500 millilitersflaskor som mellan provtillfällena syratvättas på laboratoriet.

Kvicksilvret detekteras med atomär fluorescens. Den absoluta detektionsgränsen för metoden är cirka 1 pg (10^{-12} g) och lägsta detekterbara halt i nederbörd är 0,06 ng/l.

2 Resultat

Viktade årsmedelhalter och årsdepositioner av tungmetaller och kvicksilver redovisas i kapitlet som figurer. Dessutom redovisas samtliga årsmedelvärden i tabellform i bilaga 1. Inom ramen för rapporten finns inte utrymme för noggrannare statistiska undersökningar av materialet. Dock har ett enklare test på eventuella samvariationer mellan metallerna genomförts i avsnitt 2.3.

2.1 Tungmetaller

2.1.1 Tungmetaller i nederbörd

I Figur 2 redovisas viktade årsmedelhalter av tungmetaller i den vänstra kolumnen och årsdepositionen i den högra. Depositionen i figurerna och texten representerar den våta delen av depositionen, våtdepositionen. Metallerna har i figurerna delats in i grupper efter storleksordning på halter och depositioner.

Kadmium

Årsmedelhalten av kadmium har under hela mätperioden varit runt eller strax över 0,05 µg/l. Halterna av kadmium har således varit relativt stabila under perioden. Kurvan över årsmedelhalterna är mycket lik haltkurvan för kobolt, vilket kan tyda på ett samband mellan halterna av de båda metallerna, se även avsnitt 2.3. Årsdepositionen av kadmium i Mjölsta har generellt varit mellan 20 och 40 µg/m².

Kobolt

Inga större förändringar av årsmedelhalten kan upptäckas mellan åren. Årsmedelhalterna har varit runt 0,02 µg/l samtliga år. Årsdepositionen har varit mellan cirka 5 och 15 µg/m².

Arsenik

Storleken på årsmedelhalten av arsenik har varierat mer än kadmium och kobolt som visas i samma figur. Årsmedelhalterna har varit mellan 0,30 och 0,13 µg/l. En tendens till minskade halter är synlig i figuren. Halterna av arsenik i nederbörd har minskat på samtliga stationer inom den nationella övervakningen under åren 1989-1998 (Kindbom, Svensson, Sjöberg, Pihl Karlsson, 2001). Även årsdepositionen av arsenik i Mjölsta verkar ha minskat från depositioner över 100 µg/m² i början av mätperioden till halter mellan 60 och 90 µg/m² under de senaste fem åren.

Krom

Årsmedelhalterna av krom har varierat mellan en lägsta halt på 0,2 µg/l år 2001 och en högsta på 0,9 µg/l år 1999. Årsdepositionen har varit mellan 100 och 320 µg/m². Den högsta årsdepositionen, 320 µg/m², uppmättes 1993, vilken påverkades av att nederbörden (Figur 3) var högre 1993 än 1999 då den högsta årsmedelhalten registrerades.

Nickel

Både årsmedelhalterna och årsdepositionerna av nickel har varierat mellan åren. Halterna har varit mellan 0,2-0,4 µg/l och depositionen mellan cirka 90-240 µg/m².

Vanadin

Bortsett från år 1993 då årsmedelhalten av vanadin var över 1 µg/l, har halterna varit runt 0,5 µg/l under hela mätperioden. Årsdepositionen år 1993 var cirka 690 µg/m², medan depositionen varit runt 200 µg/m² övriga år.

Bly

När blyfri bensin infördes minskade halterna av bly i nederbörden över hela Sverige. Denna nedgång skedde dock innan 1993, vilket gör att den inte syns under mätperioden i Mjölsta. Under 1993 till 2000 har årsmedelhalterna av bly i Mjölsta varit runt 2 µg/l. År 2001 uppmättes de lägsta halterna hittills, vilket resulterade i en årsmedelhalt på 1,5 µg/l. Under perioden 1989 till 1998 har årsmedelhalterna av bly minskat med en hög statistisk säkerhet på två av stationerna inom den nationella miljöövervakningen, Svartedalen/Gårdsjön i Bohuslän och Breckälven i Jämtland, (Kindbom, Svensson, Sjöberg, Pihl Karlsson, 2001). Eftersom halterna av bly i Mjölsta varit relativt konstanta har depositionsmängderna påverkats mer av mängden nederbörd under åren än av halterna. Årsdepositionen har varit mellan 700-1320 µg/m².

Koppar

Årsmedelhalter och depositioner av koppar saknas under 1995, 1996 och 1997 på grund av kontamineringsproblem. De resterande årsmedelhalterna har legat mellan 1,2-4,5 µg/l, där den lägsta halten uppmättes 2001. Årsdepositionen har minskat stadigt under de senaste fyra åren från cirka 1 800 till 590 µg/m². Detta beror på en kombination av minskade halter och en låg årsnederbörd 1998, då halten var något högre än året innan.

Mangan

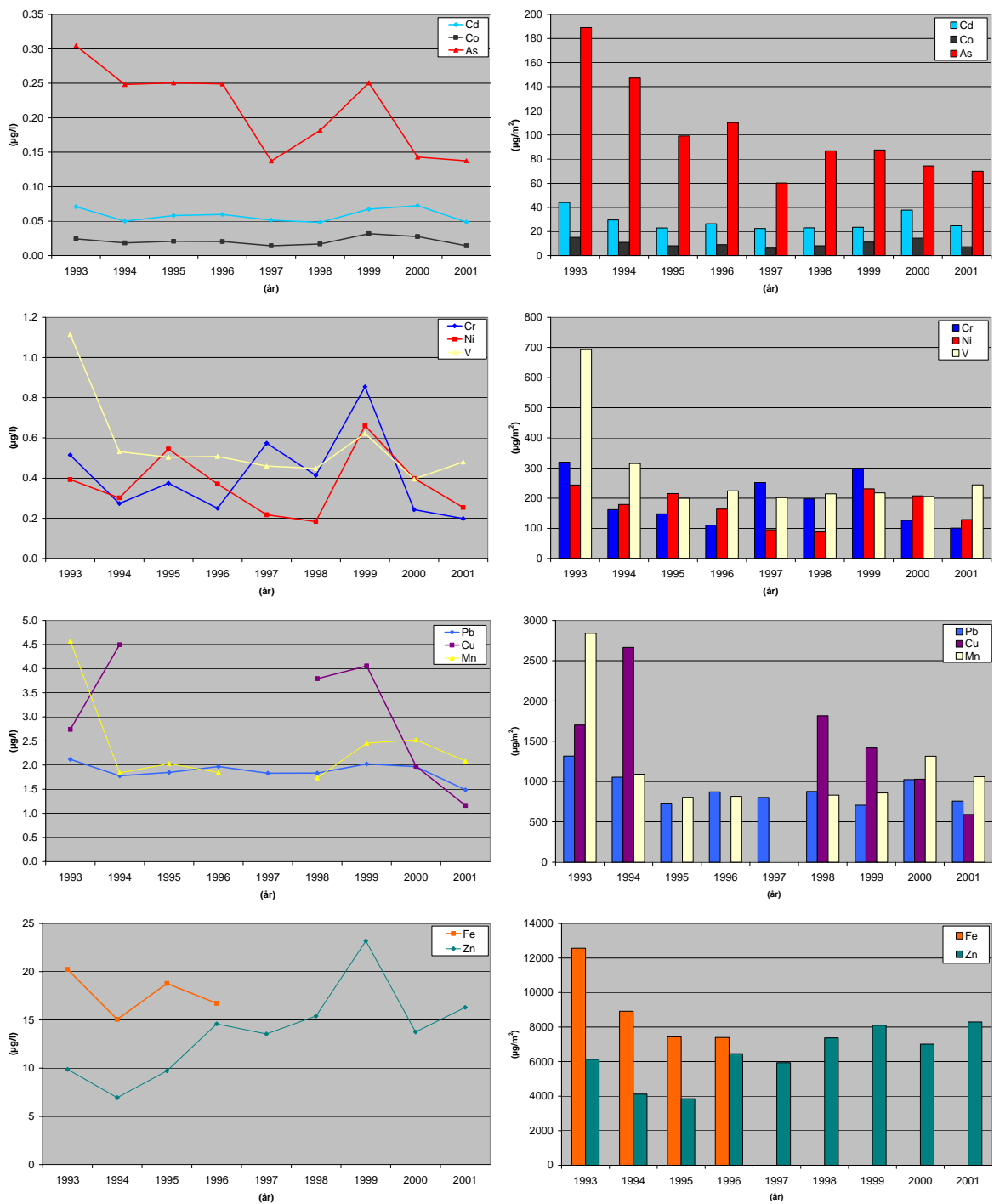
Bortsett från en relativt hög årsmedelhalt 1993 på 4,6 µg/l har medelhalterna varit mellan 1,5-2,5 µg/l under mätperioden. Följdaktligen var även depositionen hög 1993 (2 840 µg/m²), medan den övriga år varit mellan 800-1 400 µg/m².

Järn

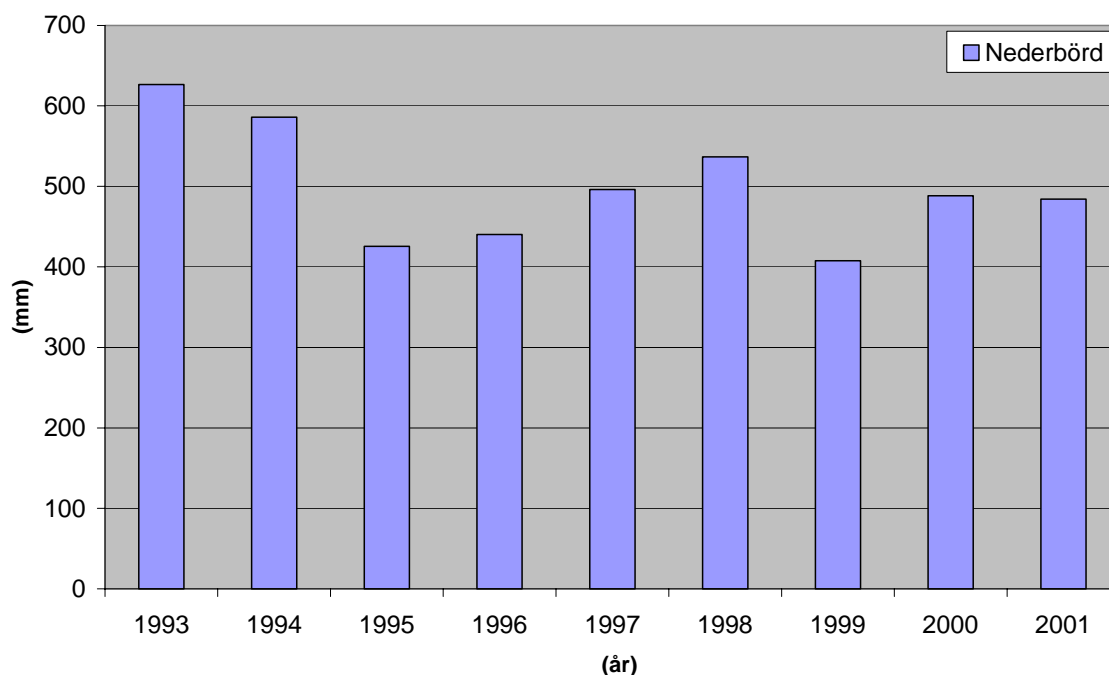
Mätningar av järn i nederbörd utfördes endast under 1993-1996. Under perioden var årsmedelhalterna runt 18 µg/l och årsdepositionen runt 9 000 µg/m².

Zink

Årsmedelhalterna av zink verkar ha ökat något under mätperioden. Under 1993-1997 var samtliga årsmedelhalter under 15 µg/l. Åren 1998-2001 har samtliga medelhalter utom halten år 2000 (14 µg/l) varit högre än 15 µg/l. Även depositionen tycks ha ökat då årsdepositioner över 7 000 µg/m² endast uppmätts under de senaste fyra åren.



Figur 2 Viktade årsmedelkoncentrationer ($\mu\text{g/l}$) och våtdeposition ($\mu\text{g/m}^2$) av tungmetaller vid Mjölsta i Stockholms län 1993-2001.



Figur 3 Nederbördsmängd (mm) i Mjölsta i Stockholms län 1993-2001.

2.1.2 Jämförelse mellan tungmetaller i nederbörd och i krondropp

Parallellt med nederbördsmätningarna av tungmetaller på öppet fält uppmättes även månadshalter av tungmetaller (ej kvicksilver) i krondropp under perioden februari 1994 till och med januari 1995.

Månadsvariationerna i koncentration av tungmetaller i krondropp följde i stort sett samma mönster som koncentrationerna från insamlingen på öppet fält. Generellt var dock halterna i krondropsproverna avsevärt högre än halterna i nederbördsproverna från öppet fält. En av orsakerna till de högre halterna är att metaller även adsorberas till trädkronor som torrdeposition. När nederbörden sköljer trädkronorna bidrar såväl våtdeponerade samt torrdeponerade metaller till de koncentrationer som samlas in i krondroppet under trädkronorna. En annan orsak är att nederbörd som faller på vegetation avdunstar, vilket medför att de metaller som våtdeponerats i trädkronorna får en högre koncentration än metaller som deponeras direkt på öppet fält.

Den totala depositionen av tungmetaller via krondropp respektive våtdeposition på öppet fält under hela perioden presenteras i Tabell 3. Med undantag av bly, krom, nickel och zink var depositionen av tungmetaller i krondropp högre än den på öppet fält.

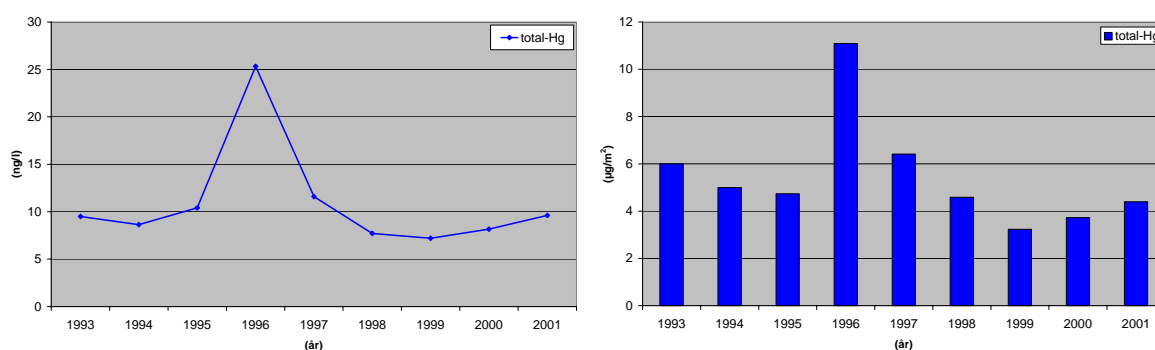
Tabell 3 Deposition av tungmetaller ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) via kron dropp respektive deposition på öppet fält vid Mjölsta under perioden februari 1994 till och med januari 1995. Dessutom redovisas anrikningsfaktorn, uppmätt våtdeposition i skog dividerat med uppmätt våtdeposition på öppet fält, för samtliga metaller.

| Deposition | As | Pb | Fe | Cd | Co | Cu | Cr | Mn | Ni | V | Zn |
|-------------------|-----|-----|--------|------|------|-------|-----|--------|-----|-----|-------|
| Kron dropp | 129 | 722 | 22 000 | 49,0 | 43,7 | 5 980 | 157 | 71 100 | 194 | 311 | 1 930 |
| Öppet fält | 128 | 920 | 8 540 | 29,0 | 10,1 | 2 700 | 168 | 1 060 | 251 | 251 | 3 510 |
| Anrikningsfaktorn | 1,0 | 0,8 | 2,6 | 1,7 | 4,3 | 2,2 | 0,9 | 67 | 0,8 | 1,2 | 0,5 |

En anrikningsfaktor, uppmätt våtdeposition i skog dividerat med uppmätt våtdeposition på öppet fält, beräknades för samtliga metaller för att undersöka hur betydelsefull torrdepositionen till vegetationen kan vara jämfört med våtdepositionen. Arsenik, bly, krom, nickel och vanadin uppvisade en liten eller obefintlig påverkan från torrdeposition medan torrdeposition visade sig kunna spela stor roll för depositionen av järn, kadmium, kobolt och koppar. Anrikningsfaktorn för zink var låg, vilket sannolikt beror på att metallen tas upp av vegetationen genom adsorption på till exempel barrytor och grenar. Den höga kvoten för mangan beror troligtvis på att mangan cirkulerar internt i träden och via läckage bidrar till höga halter i kron dropp.

2.2 Kvicksilver i nederbörd

I Figur 4 redovisas viktade årsmedelhalter av kvicksilver i nederbörd respektive årsdeposition. Årsmedelhalterna av kvicksilver har under perioden varit mellan 7-12 ng/l bortsett från år 1996 då medelhalten var 25 ng/l. Den höga årsmedelhalten 1996 beror på höga månadshalter i maj, juni och juli på 55, 51 respektive 80 ng/l. Dessa månadshalter kan vara förhöjda på grund av kontamination av pollen och/eller insekter, vilket inte är ovanligt under sommarmånaderna. Följdaktligen var även årsdepositionen hög under 1996, 11 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Övriga år har depositionen varit mellan 3-6,5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$.



Figur 4 Viktade årsmedelkoncentrationer (ng/l) och våtdeposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) av kvicksilver vid Mjölsta i Stockholms län 1993-2001.

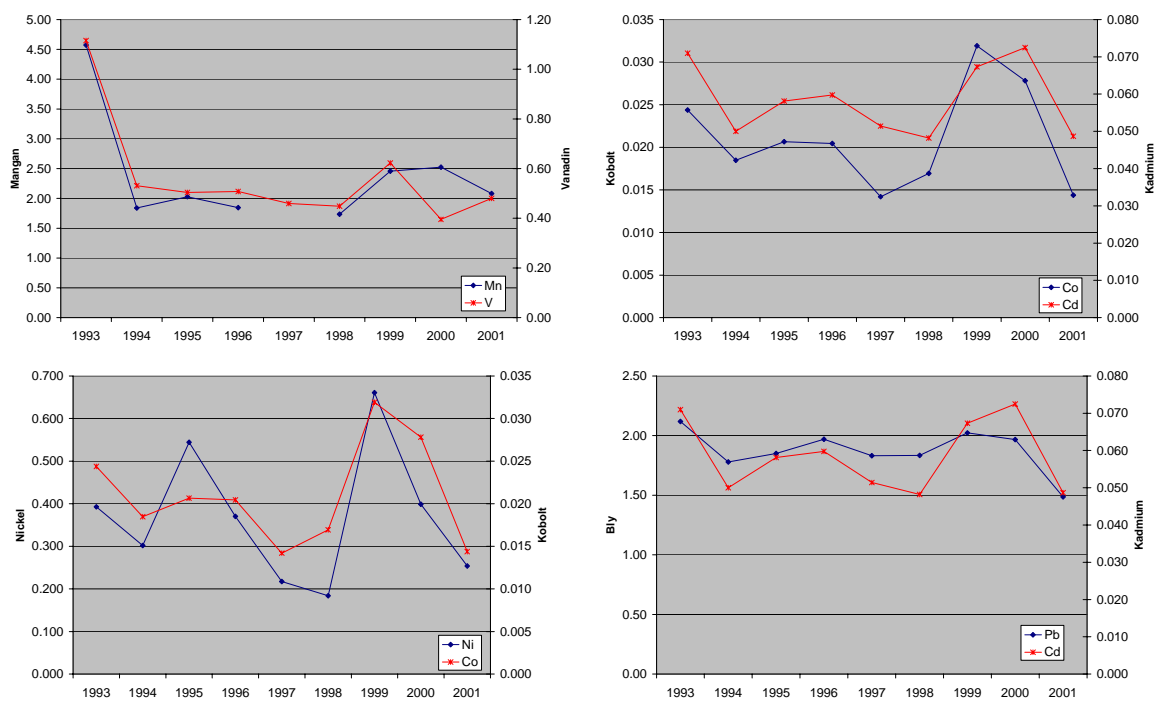
2.3 Samvariation mellan metallerna

För att kunna identifiera till exempel källor för de olika metallerna i undersökningen är det av intresse att undersöka om några av metallerna har samvarierat under tidsperioden. En första, enkel test har här gjorts för att se om några av metallerna har likartade mellanårsvariationer. Testen ger en indikation om vilka metaller som följer samma trender, men den ger inga slutgiltiga svar. För att säkerställa en eventuell samvariation bör den parvisa relationen mellan metallerna undersökas mera noggrant, både gällande månadshalter och årsmedelvärden.

Resultaten från testet redovisas i Tabell 4. Om två metaller följer exakt samma trend ger det värdet 1,0 i testen. Om metallerna varierar på rakt motsatt sätt, det vill säga varje gång halten av den ena ökar - sjunker halten av den andra, ger det värdet -1,0. Denna första test ger en indikation om att det kan finnas ett visst samband framförallt mellan halterna av mangan och vanadin, kadmium och kobolt, kobolt och nickel samt kadmium och bly. Årsmedelhalterna av dessa är plottade i Figur 5 med olika skalor för att tydliggöra eventuella liknande årsvariationer. Det ser ut att kunna finnas vissa samband, men som nämndes ovan bör noggrannare analyser utföras innan några slutsatser kan dras. Dock kan nämnas att kadmium och bly båda är flyktiga föreningar som frigörs vid förbränning. En samvariation kan bero på att det största bidraget till halter och deposition kommer från långdistanstransport av de båda metallerna.

Tabell 4 Korrelationen mellan årsmedelhalterna av tungmetaller och kvicksilver i nederbörd i Mjölsta 1993-2001.

| | Nederbörd | Cd | Co | As | Cr | Ni | V | Pb | Mn | Zn | Hg |
|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|----|
| Nederbörd | 1 | | | | | | | | | | |
| Cd | 0,03 | 1 | | | | | | | | | |
| Co | -0,19 | 0,87 | 1 | | | | | | | | |
| As | 0,13 | 0,38 | 0,42 | 1 | | | | | | | |
| Cr | -0,47 | 0,29 | 0,47 | 0,28 | 1 | | | | | | |
| Ni | -0,48 | 0,66 | 0,82 | 0,53 | 0,49 | 1 | | | | | |
| V | 0,45 | 0,48 | 0,31 | 0,71 | 0,35 | 0,24 | 1 | | | | |
| Pb | -0,02 | 0,79 | 0,72 | 0,60 | 0,49 | 0,50 | 0,54 | 1 | | | |
| Mn | 0,47 | 0,67 | 0,41 | 0,47 | 0,34 | 0,20 | 0,92 | 0,57 | 1 | | |
| Zn | -0,65 | 0,15 | 0,38 | -0,25 | 0,53 | 0,32 | -0,19 | 0,03 | -0,15 | 1 | |
| Hg | -0,16 | -0,02 | -0,18 | 0,18 | -0,31 | -0,07 | -0,09 | 0,13 | -0,20 | -0,04 | 1 |



Figur 5 Årsmedelhalterna (mg/l) av mangan och vanadin, kadmium och kobolt, kobolt och nickel samt kadmium och bly plottade i gemensamma diagram fast med olika skalor.

3 Jämförelse mellan Mjölsta och nationella bakgrundsstationer

För att få en uppfattning av storleksordningen på halt och deposition av tungmetaller samt kvicksilver i Mjölsta har resultaten jämförts med resultat från mätningar inom den nationella miljöövervakningen, se Figur 6 och Figur 7. Dessa stationer är placerade så att resultaten därifrån ska representera bakgrunds nivåer av tungmetaller och kvicksilver i respektive region i Sverige.

Storleken på depositionen av flera metaller, till exempel kadmium och bly, påverkas i hög grad av långväga transporter från den Europeiska kontinenten. Förhöjda halter av metaller kan också uppträda i och omkring större städer och tätortsområden samt i närområden till större industrier som till exempel smältverk och stålindustri.

3.1 Tungmetaller

Resultaten från tungmetallmätningarna i Mjölsta har jämförts med resultat från de nationella miljöövervakningsstationerna Bredkälén, Aspvreten, Svartedalen/Gårdsjön och Arup, se stationerna i Figur 1. Av dessa stationer ligger Aspvreten, söder om Stockholm, närmast Mjölsta. Mätningarna av tungmetaller i Aspvreten upphörde efter år 1999.

Arsenik

Mellan 1989 och 1998 minskade årsmedelhalterna av arsenik på samtliga tungmetallstationer inom den nationella miljöövervakningen med hög statistisk säkerhet, (Kindbom, Svensson, Sjöberg, Pihl Karlsson, 2001). Under 1999 och 2000 har minskningen fortsatt eller stannat upp på de flesta stationerna, för att sedan öka igen under 2001. Årsmedelhalterna av arsenik i Mjölsta har generellt varit lägre än halterna i Arup och Aspvreten, utom under 1999 och 2000 då halterna i Mjölsta var högre än de övriga i undersökningen. Årsdepositionen av arsenik i Mjölsta har generellt endast underskridits av depositionen i Bredkälén.

Bly

Som tidigare nämnts, avsnitt 2.1.1, minskade halterna av bly i nederbörd kraftigt efter införandet av blyfri bensin. Den största minskningen av halterna skedde innan 1993, vilket innebär att den inte syns under mätperioden 1993-2001. De högsta årsmedelhalterna och årsdepositionerna av bly har generellt mätts upp i Arup i mellersta Skåne och de lägsta i Bredkälén i Jämtlands län. Fram till och med 1997 hade Mjölsta lägre årsmedelhalter än samtliga stationer utom Bredkälén. Därefter har halterna i Arup och Svartedalen/Gårdsjön minskat medan halterna i Mjölsta varit relativt oförändrade, vilket medfört att de tre stationerna sedan 1998 legat på mer jämförbara nivåer. Årsdepositionen av bly har endast varit lägre i Bredkälén. Både halter och depositioner av bly har från 1993 fram till och med 1999 (då mätningarna i Aspvreten upphörde) varit lägre i Mjölsta jämfört med Aspvreten söder om Stockholm.

Järn

Mätningar av järnhalter i nederbörd pågick 1993-1996. Under perioden var halter och depositioner generellt lägre i Mjölsta än på den närmast jämförbara stationen, Aspvreten.

Kadmium

Kadmiumhalterna i Mjölsta har generellt varit högre än halterna i Bredkålen och lägre än de i Aspvreten. I övrigt har haltnivåerna mellan stationerna varit mycket fluktuerande under perioden. Årsdepositionen har, med undantag av 1993, endast varit lägre i Bredkålen.

Kobolt

Även kobolthalterna har varit mycket fluktuerande under mätperioden. Bortsett från 1999 och 2000, då årsmedelhalterna i Mjölsta var de högsta i jämförelsen, har halterna i Mjölsta varit ungefär mitt i haltspannet mellan 0,005 och 0,035 µg/m³.

Koppar

På grund av ett långt mätuppehåll i serien av kopparhalter i nederbörd är det svårt att utläsa något från dessa mätningar. Årsmedelhalter och årsdepositioner i Mjölsta har dock varit bland de högre under de år som resultat finns från mätningarna.

Krom

Både halter och depositioner av krom har varit relativt höga i Mjölsta under mätperioden. Under samtliga år utom 1996 och 2001 var halten högst bland de fem (fyra) mätstationerna.

Mangan

Till skillnad mot övriga metaller uppmäts ofta de högsta halterna av mangan på den nordligaste stationen, Bredkålen. Detta kan ha sin förklaring i att den största källan till mangan är erosion av jordskorpan. Den antropogena påverkan, som bidrar till halterna av övriga metaller, har ofta en avtagande gradient i syd-nordlig riktning. Detta beror bland annat på den långväga transporten från Europa som har störst påverkan i södra Sverige. Både halter och depositioner av mangan har varit relativt låga i Mjölsta under mätperioden.

Nickel

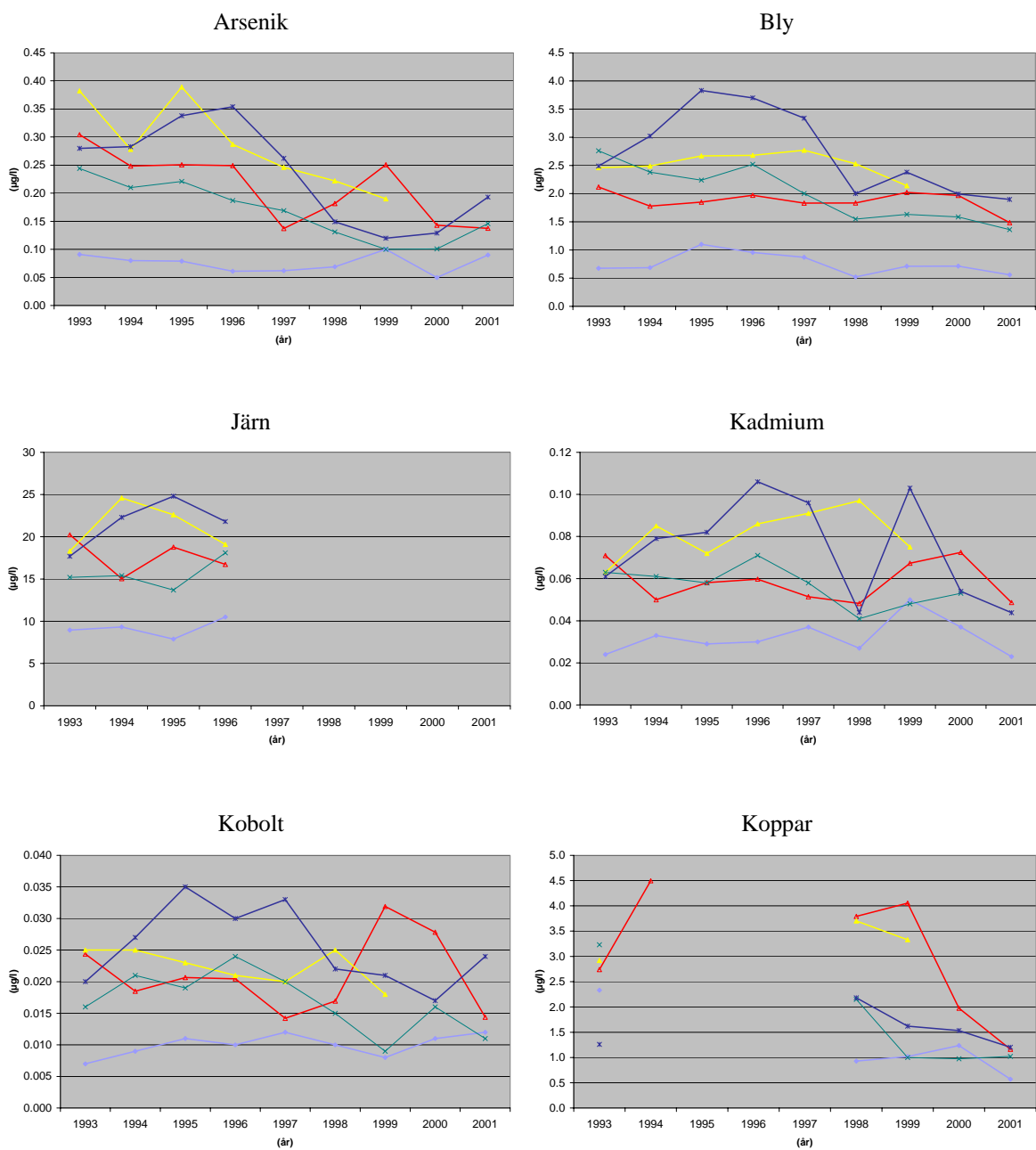
Storleksordningen av halter och depositioner av nickel har varierat mellan stationerna under hela mätperioden, med undantag av Bredkålen där både halter och depositioner generellt varit lägst.

Vanadin

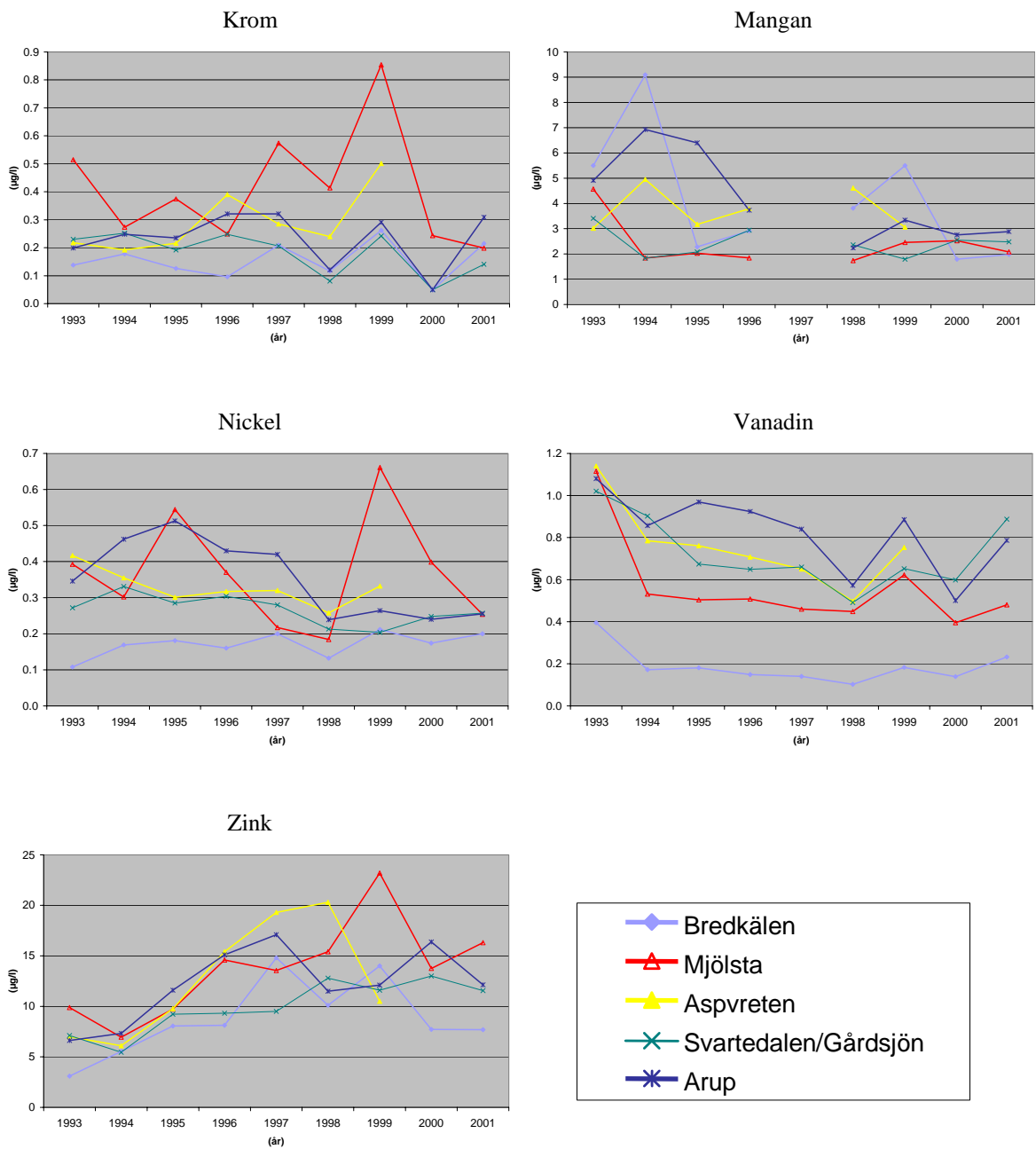
Med undantag av 1993 har årsmedelhalter och årsdepositioner av vanadin i Mjölsta varit högre än i Bredkålen men lägre än de övriga tre (två) stationerna under mätperioden.

Zink

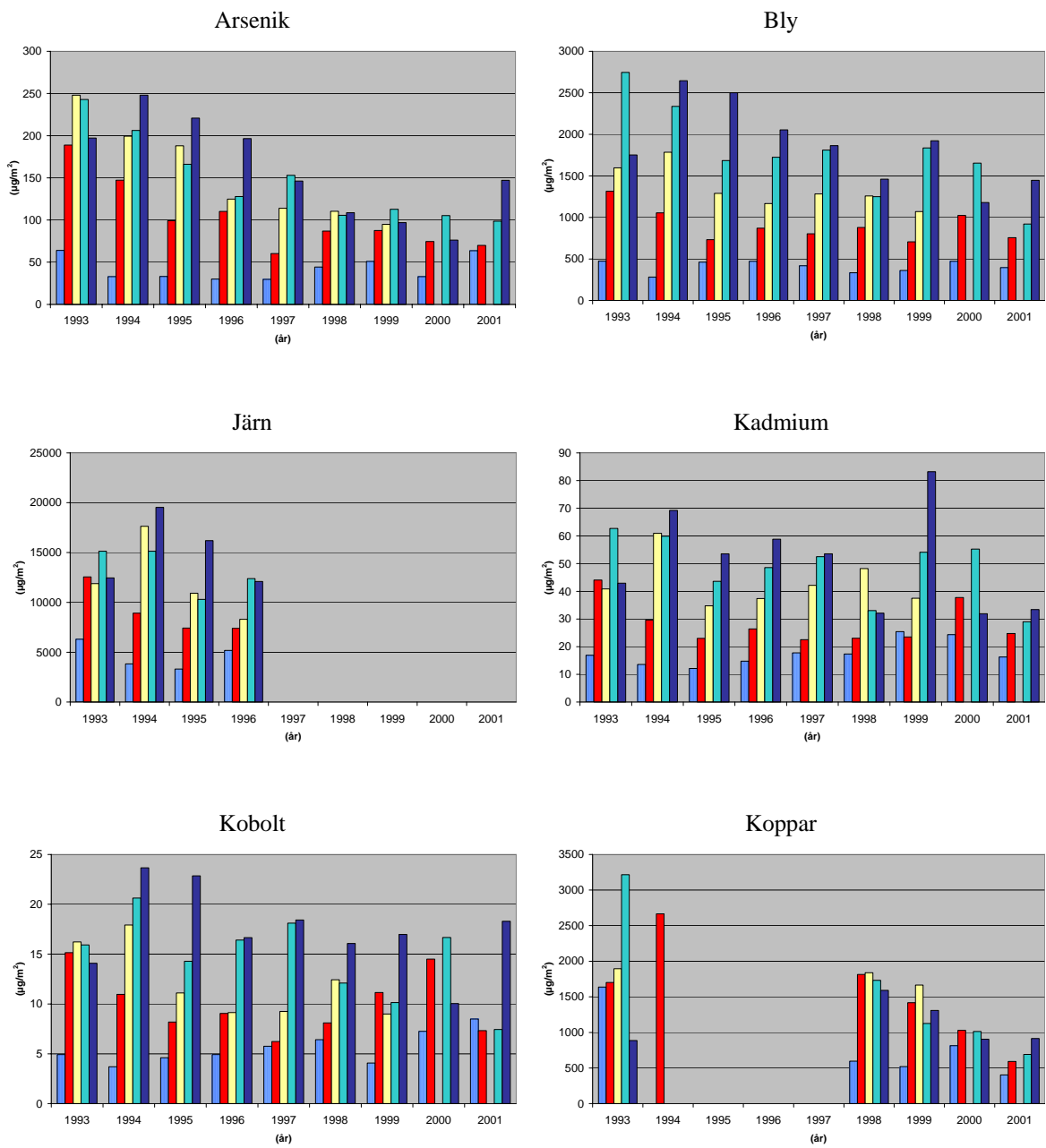
Årsmedelhalterna av zink ser ut att ha ökat på samtliga stationer under mätperioden. Halterna år 2001 är minst 1,5 gång högre år 2001 jämfört med 1993. Även depositionen är högre under den andra delen av mätperioden jämfört med den första.



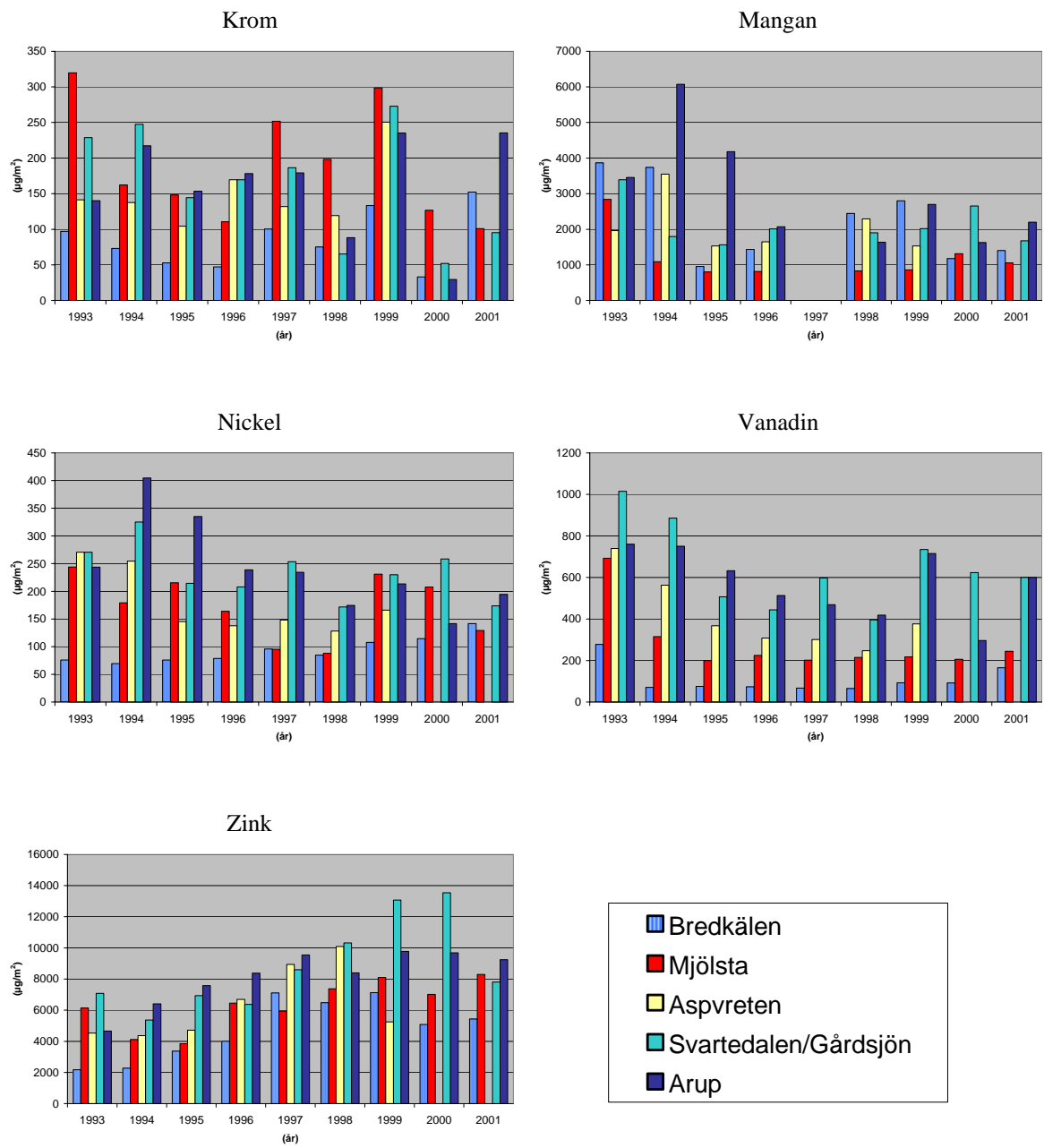
Figur 6a Halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$) av arsenik, bly, järn, kadmium, kobolt och koppar i Mjölsta jämfört med de nationella stationerna.



Figur 6b Halt i nederbörd ($\mu\text{g/l}$) av, krom, mangan, nickel, vanadin och zink i Mjölsta jämfört med de nationella stationerna.



Figur 7a Deposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) av arsenik, bly, järn, kadmium, kobolt och koppar i Mjölsta jämfört med de nationella stationerna.

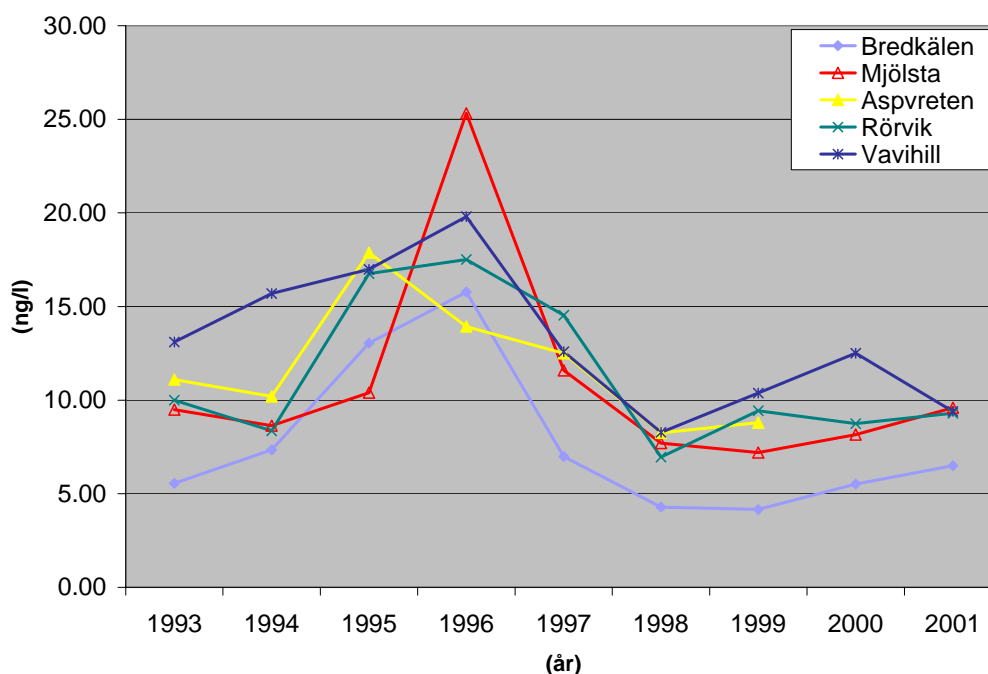


Figur 7b Deposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) av krom, mangan, nickel, vanadin och zink i Mjölsta jämfört med de nationella stationerna.

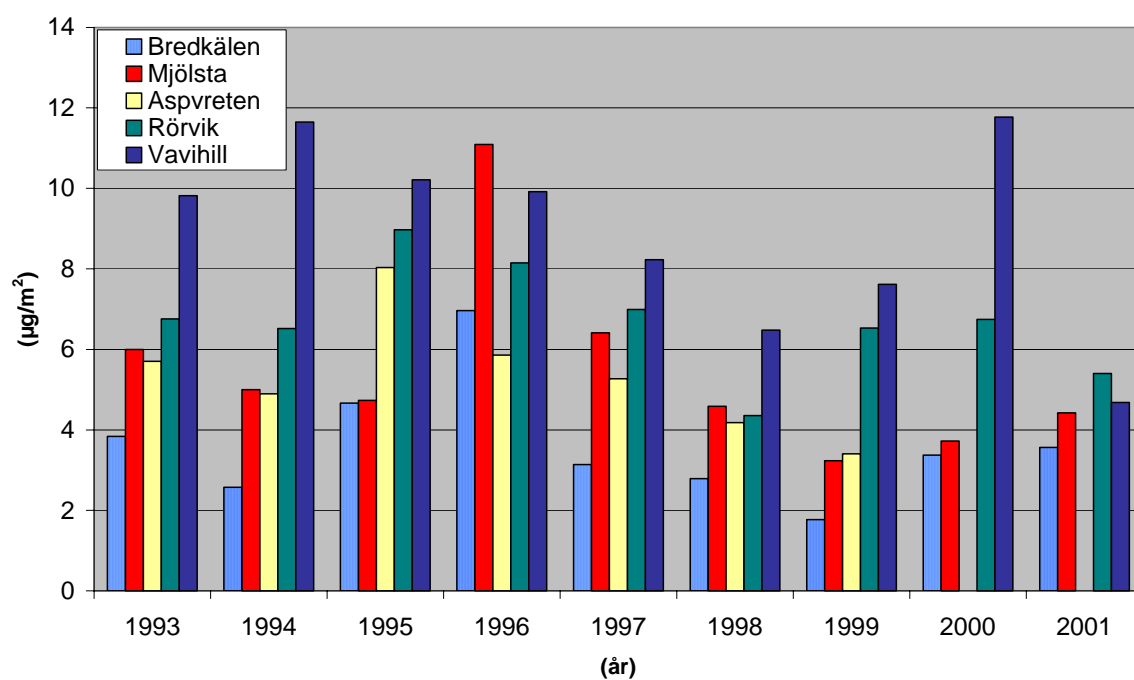
3.2 Kvicksilver

Resultaten från kvicksilvermätningarna i Mjölsta har jämförts med resultat från Bredkålen, Aspvreten, Rörvik och Vavihill, se stationerna i Figur 1. Av dessa stationer ligger Aspvreten, söder om Stockholm, närmast Mjölsta.

Årsmedelhalterna av kvicksilver i nederbörd i Mjölsta har under mätperioden generellt varit lägre eller på jämförbar nivå med halterna i Aspvreten, Rörvik samt Vavihill och högre än halterna i Bredkålen. Undantaget är år 1996 då den högsta halten uppmättes i Mjölsta. Årsmedelhalten i Mjölsta 1996 har påverkats av tre månadshalter som kan vara förhöjda till följd av kontamination, se 2.2. Dock är årsmedelhalterna vid samtliga stationer utom Aspvreten höga under 1996. Med några undantag har våtdepositionen av kvicksilver i Mjölsta varit på jämförbar nivå eller något lägre än depositionen i Rörvik och på jämförbar nivå eller något högre än den i Aspvreten. Våtdepositionen av kvicksilver har generellt varit lägst i Bredkålen och högst i Vavihill.



Figur 8 Årsmedelhalter (ng/l) av kvicksilver i Bredkålen, Mjölsta, Aspvreten, Rörvik och Vavihill 1993-2001.



Figur 9 Årsdeposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) av kvicksilver i Bredkålen, Mjölsta, Aspvreten, Rörvik och Vavihill 1993-2001.

4 Hälsa- och miljöeffekter

Metaller är naturligt förekommande på jorden och flera av dem är livsnödvändiga för alla levande varelser. Människans användning av metaller och fossila bränslen har orsakat en ökad spridning av metaller till naturens ekosystem och vissa metaller förekommer nu i så höga halter att det föreligger en risk för effekter på hälsa och miljö. I många delar av världen har man dock under senaste årtiondet observerat en tendens till avtagande halter av många metaller (Sternbeck och Östlund, 2001). Flera av metallerna har egenskapen att kunna lagras och anrikas i levande vävnad för att bli kvar där under mycket lång tid.

Gränsvärden för miljön finns för till exempel halter i vatten, mark och sediment. Ofta anges gränsvärden för människors hälsa som halter i dricksvatten eller som högsta tolererbara veckointag av metallen. Det är därför inte möjligt att direkt jämföra dessa gränsvärden med halter i nederbörd och våtdepositionen av metallen. Innehållet i detta avsnitt behandlar därför hälso- och miljöeffekterna ur ett generellt perspektiv.

4.1 Ämnesvis redovisning

Arsenik

Naturligt höga halter av arsenik kan förekomma i områden med metallrika bergarter, till exempel skiffrar. Till skillnad mot många andra metaller stiger lösligheten hos arsenik med stigande pH-värde.

Stora utsläpp av arsenik, som till exempel utsläppen till kustvattnet utanför Rönnskärsverken på 1960-talet, orsakar en stark utarmning av faunan. Denna typ av stora direktutsläpp har numera minskat kraftigt eller upphört helt. Metallhalterna i vattnet har minskat och faunan har långsamt återhämtat sig helt eller delvis. Dock har sedimenten i Bottenviken ännu idag tiofalt förhöjda arsenikhalter. I till exempel centrala Stockholm, där sedimenten är starkt förorenade av många ämnen, är arsenikhalterna i stort sett påverkade (Sternbeck och Östlund, 2001).

Arsenik är ett mycket giftigt grundämne med bevisat cancerogena effekter (Fowler et al, 1993). Arsenikkoncentrationen i luft är oftast låg och därmed av liten betydelse för den totala exponeringen. Arsenik i dricksvatten är däremot en hälsofara. Ur ett globalt perspektiv använder flera miljoner människor dricksvatten med så höga koncentrationer av arsenik (>50-100 µg/l) att det är risk för allvarliga hälsoeffekter. I Sverige är arsenikkoncentrationerna betydligt lägre. SGU (Sveriges Geologiska Undersökning) har undersökt arsenikhalter i brunnar i förmodade högriskområden och fann att åtta procent av de borrade och en (1) procent av de grävda brunnarna hade halter över tio µg/l som är gränsvärde för dricksvatten inom EU. I Sverige använder åtta procent av hushållen vatten från borrade brunn och sex procent från grävd brunn.

Bly

Bly är en förorening som förekommer allmänt i miljön i luft, vatten, mark och föda. Bly binds mycket effektivt till humus och lermineral i markens ytskikt, vilket medför förhöjda halter i mark trots att blynedfallet nu har minskat. Enligt Eriksson et al. (1997) är blyhalterna i svensk åkermark förhöjda, men stora haltvariationer beror också på naturliga orsaker. Höga blyhalter i marken kan medföra att mikroorganismer eller smådjur i marken tar skada. Bly blir mer lösligt om pH-värdet i marken sjunker, men jämfört med andra metaller är bly ändå en av de metaller som binds allra starkast till partiklar, vilket minskar biotillgängligheten i till exempel mark.

Den största exponeringen hos människor är genom mat och dryck, till exempel njure, lever, champinjoner, vallmofrön, skaldjur och vin. Redan vid mycket låga doser kan bly ge skador på nervsystemet. Effekter på hjärnans utveckling på grund av blyexponering har uppmärksamats hos foster och barn. Andra effekter är hämmad blodbildning, nedsatt hörsel, njurpåverkan och minskad skelettillväxt hos barn.

Livsmedelsverkets hälsogränsvärde för otjänligt dricksvatten är satt till en blyhalt på tio $\mu\text{g/l}$. De blodblyhalter som uppmätts hos gravida kvinnor och barn i förskoleåldern är mycket nära de nivåer där hälsoeffekter börjar uppträda. Det är därför av största vikt att blyanvändningen och därmed blyexponeringen i samhället minskar. FAO/WHO:s angivna "högsta tolererbara veckointag" (PTWI) för barn är 25 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvikt och för vuxna 50 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvikt.

Järn

Järn förekommer naturligt i höga halter, flera procent i geologiskt material. Att identifiera en antropogen påverkan kan därför vara svårt och järn anses sällan vara ett miljöproblem. Vissa studier kopplar dock ihop järn i luftpartiklar med partiklars hälsoeffekter.

Kadmium

Tillförsel av kadmium skiljer sig åt i tätorter och till exempel skogsmark (Hedlund et al. 1997). På skogsmark sker tillförseln nästan uteslutande via deposition från luften medan tätortsmarken också tillförs stora mängder genom diffusa utsläpp från konsumtionsvaror. Kadmium tillförs jordbruksmark från bland annat konstgödsel och rötslam. I åkermark kan redan låga kadmiumkoncentrationer vara skadligt för människan genom att metallen överförs från mark till grödor. Kadmium är relativt rörligt i marken och rörligheten blir ännu högre om pH sänks, vilket innebär en risk för stigande halter i sjöar och vattendrag vid markförsurning.

I högre doser eller koncentrationer är kadmium giftigt för alla former av liv. Metallen har en stor benägenhet att anrikas hos till exempel vissa blöt- och kräftdjur, i njure och lever hos många ryggradsdjur samt i rot- eller barkvävnad hos vissa kärlväxter.

Den största källan till kadmiumexponering hos människor är rökning och kost. Rökare har 4-5 gånger högre kadmiumhalt i blod och 1,5-5 gånger högre i njurbarken jämfört med ickerökare. Hos den ickerökande befolkningen är kosten, till exempel skaldjur, inälvsmat, kakao och vissa svampar, den största källan. Kadmium ansamlas i njurarna och det är där som skador först uppträder. Halten byggs upp under lång tid och

effekterna på njurfunktionerna syns oftast under den senare delen av livet. Det finns även studier som visar att skelettskador kan uppkomma vid relativt måttlig kadmium-exponering.

Livsmedelsverkets hälsogränsvärdet för kadmium i dricksvatten är ett (1) $\mu\text{g/l}$. Vid en halt på 5 $\mu\text{g/l}$ är vattnet direkt otjänligt. WHO och FAO fastställde på 70-talet ett högsta tolererbara veckointag av kadmium till 7 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvikt. Med nuvarande kunskaper anser IMM att denna gräns bör ses över och troligtvis sänkas. Under 2001 införde EU gränsvärde för kadmium i livsmedel. Gränsvärdet för till exempel spannmål är 0,1 mg/kg utom för kli, groddar, vetekorn och ris där gränsvärdet ligger på 0,2 mg/kg.

Kobolt

Kobolt diskuteras sällan i miljösammanhang. Störst miljöpåverkan torde föreligga nära vissa smältverk.

Koppar

Koppar är en livsnödvändig metall för alla livsformer men toxiska effekter kan uppstå vid ökad exponering (Sternbeck, 2000). Biotillgängligheten i naturliga vatten minskar genom att koppar binds till organiska föreningar. Metallen binds effektivt till markens ytskikt men blir mer rörlig vid sjunkande pH-värde. Koppar är skadligt för olika typer av mikroorganismer, speciellt bakterier och alger, och används därför i vissa bekämpningsmedel.

Människan är mindre känslig för förhöjda kopparhalter jämfört med lägre organismer. Enligt Livsmedelsverket är halter i dricksvatten över 2 mg/l klassificerade som tjänligt med hälsomässig anmärkning.

Krom

Krom förekommer naturligt i två oxidationstal, Cr (VI) och Cr (III), varav den förstnämnda är cancerogen och dessutom mycket löslig.

Mangan

Naturliga variationer i förekomsten av mangan avspeglas bland annat i halter i luft och nederbörd, medan antropogen påverkan sällan diskuteras. I bland annat USA har man i bensin haft ett organiskt manganadditiv som lett till ökad manganexponering via inhalation av små partiklar. I lungorna kan mangan ha toxiska effekter. Detta additiv har dock inte förekommit i Sverige. I ekosystemen torde naturliga variationer orsaka betydligt större haltvariationer än vad utsläpp gör.

Nickel

Nickel är en relativt löslig metall som är toxisk mot bland annat alger. Nickel är en av de fyra metaller som prioriteras inom vattendirektivet. I sediment från centrala Stockholm syns dock ingen markant antropogen påverkan (Sternbeck och Östlund, 2001).

Vanadin

Förhöjda vanadinhalter kopplas vanligen ihop med partiklar från oljeförbränning. Vanadin är essentiell för åtminstone vissa organismer, men har även toxiska effekter vid högre exponering (Sternbeck och Östlund, 1999).

Zink

Människan tål relativt höga halter av zink och metallen är livsnödvändig för flertalet organismer. Även de flesta andra organismer har system för att skydda sig mot förhöjda zinkhalter. Zink är en löslig metall som är lätttrörlig i marken. Lösligheten hos zink i mark stiger markant med sjunkande pH-värde, vilket innebär att försurning kan leda till förhöjda zinkhalter i grundvattnet.

Kvicksilver

Kvicksilver är en toxisk metall och användandet av kvicksilver i samhället håller på att minska. Spår från tidigare användning finns dock kvar på flera ställen i landet. Till exempel släppte massindustrin ut stora mängder kvicksilver i sitt avloppsvatten fram till 1960-talet. Fisk från dessa områden innehöll så stora mängder kvicksilver att den inte fick säljas. Utsläppen har numera minskat men botten sedimenten utanför kustnära anläggningar förblev förorenade långt efter det att utsläppen minskat eller upphört och vissa områden var svartlistade fram till början av 1990-talet.

Eftersom kvicksilver binds mycket effektivt till det organiska materialet i markens ytskikt finns betydande mängder kvicksilver även lagrat i marken. Vid låga pH-halter, till exempel i samband med försurning, frigörs kvicksilvret från marken och läcker ut till sjöar och vattendrag, där det kan tas upp av fisk och andra levande organismer. Mindre mängder kvicksilver omvandlas i naturen till metylkvicksilver, som har egenskapen att det anrikas i biologiskt material och halterna kan öka högre upp i näringskedjan. För människan är det i längden skadligt att äta fisk med höga kvicksilverhalter, bland annat eftersom metylkvicksilver kan passera blod-hjärnbarriären.

Konsumtion av fisk som innehåller höga halter av metyl-kvicksilver kan medföra skador på centrala nervsystemet. Det generella gränsvärdet för kvicksilver i fisk är 0,5 mg/kg. För ett antal namngivna arter, bland annat gädda, ål, hälleflundra, marulk och tonfisk, har gränsvärdet satts till 1 mg/kg. Gravida kvinnor bör avstå från att äta gädda, aborre, gös, lake, ål och stor hälleflundra. Övriga personer bör inte konsumera dessa fiskarter mer än en gång per vecka.

5 Kommentarer och slutsatser

Mellanårsvariationerna är mycket höga för en del av metallerna i undersökningen, vilket försvårar upptäckten av eventuella trender i årsmedelhalterna. I en trendanalys (Kindbom, Svensson, Sjöberg, Pihl Karlsson, 2001) av bland annat metallhalter i nederbörd från fyra svenska bakgrundstationer under åren 1986-1998 upptäcktes statistiskt signifikanta minskningar för vissa av metallhalterna. Arsenik hade minskat på samtliga fyra stationer, bly på tre av stationerna samt kadmium och bly på två av stationerna. För övriga metaller syntes inga statistiskt säkerställda trender.

5.1 Halter och depositioner i Mjölsta

Inom ramen för detta projekt rymdes inte några noggranna statistiska utvärderingar. Dock kan mycket information hämtas genom att studera figurer över årsmedelhalter och årsdepositioner. I Mjölsta har årsmedelhalterna av kadmium, kobolt och bly varit relativt konstanta under perioden 1993-2001. Årsmedelhalter och årsdepositioner av arsenik visar tendenser till att ha minskat under perioden. Vad gäller zink verkar både halter och depositioner ha ökat något sedan mätningarna startade. Övriga metaller, krom, nickel, vanadin, koppar, mangan, uppvisar stora mellanårsvariationer och inga trender kan utläsas ur figurerna. Järn mättes endast under fyra år, 1993-1996.

5.2 Halter och depositioner i Mjölsta jämfört med nationella bakgrundstationer

Halter och depositioner av de flesta metaller, med undantag av mangan, uppvisar en avtagande gradient i syd-nordlig riktning. Om halterna i Mjölsta är relativt opåverkade av lokala källor och således representerar bakgrundshalter för området bör de alltså vara något lägre än halterna i Arup och något högre än de i Bredkälén. Det är också av intresse att jämföra halter och depositioner i Mjölsta med resultat från det närbelägna Aspvreten.

Årsmedelhalter och årsdepositioner av krom har under perioden varit höga i Mjölsta jämfört med de nationella bakgrundstationerna. Detta tyder på någon form av lokal påverkan. Även årsmedelhalterna av nickel, zink och koppar har under flera år varit relativt höga jämfört med Arup och Aspvreten. Det ska observeras att det inte finns några kopparresultat från åren mellan 1995-1997.

Årsmedelhalterna av bly var jämförelsevis låga i Mjölsta fram tills 1997. Från 1998 har blyhalterna i Arup och Svartedalen minskat något medan halterna i Mjölsta varit relativt konstanta, vilket medfört att halterna varit på mer jämförbara nivåer i slutet av perioden. Detta mönster är mindre tydligt för depositionen.

Årsmedelhalter och årsdepositioner av mangan och vanadin har under hela perioden varit låga i Mjölsta. Halterna av arsenik, järn, kadmium och kobolt i Mjölsta har generellt varit högre än Bredkälén men lägre än halterna i Arup och Aspvreten.

5.3 Gränsvärden och bedömningsgrunder för hälsa och miljö

Gränsvärden för metaller till skydd av människors hälsa anges ofta som halter i dricksvatten eller som högsta tolererbara veckointag. En direkt jämförelse mellan befintliga gränsvärden och halter i nederbörd eller våtdeposition av metallen är svår att göra.

Naturvårdsverket har gett ut en serie rapporter om bedömningsgrunder för mark och vatten i Sverige. I ”Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag” (NV 1999) finns en indelning av metallhalter i vatten i fem olika klasser, se Tabell 5. Tillståndsklass 1 är avsedd att motsvara förhållanden i områden som helt undgått mänsklig påverkan. Metallhalter i klass 2 är i de flesta fall förhöjda genom lokala utsläpp eller genom långväga atmosfärisk spridning. Om en metallhalt är inom klass 3, eller högre, rekommenderas uppföljande biologiska undersökningar.

Metaller som är i fokus inom bland annat EU vad gäller miljö- och hälsopåverkan är arsenik, bly, kadmium och kvicksilver. Nedan görs en jämförelse mellan dessa fyra metallers halter i nederbörd i Mjölsta och befintliga bedömningsgrunder och gränsvärden. Att utifrån halter i nederbörd göra en direkt koppling till hälso- och miljöeffekter är dock inte möjligt, eftersom gränsvärden och bedömningsgrunder gäller dricksvatten samt sjöar och vattendrag.

Arsenik

Halter och deposition av arsenik i Mjölsta visar tendenser till minskning under perioden 1993-2001. Vid jämförelse med de nationella bakgrundstationerna finns det inget som tyder på att halter av arsenik i nederbörd skulle vara förhöjda i Mjölsta. Arsenikhalten i nederbörd i Mjölsta har sedan mätningarnas start varit cirka 0,1-0,3 µg/l. Då halter av arsenik i sjöar och vattendrag är < 0,4 µg/l anses det enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder vara en mycket låg halt. Livsmedelsverkets hälsogränsvärde för otjänligt dricksvatten är 10 µg As/l. Halterna i nederbörd i Mjölsta är alltså drygt en hundradel av hälsogränsvärdet för dricksvatten. Halter i nederbörd och halter i dricksvatten är dock inte direkt jämförbara med avseende på människors hälsa.

Bly

Blyhalterna i Mjölsta har varit relativt konstanta under hela mätperioden. Halterna av bly i Mjölsta är jämförbara med halterna på bakgrundstationer i södra Sverige. Blyanvändningen i samhället har tidigare varit mycket hög, men i och med att blyfri bensin infördes har användningen minskat. Trots detta är det enligt FAO/WHO:s rekommendationer viktigt att ytterligare minska användandet. Blyhalten i nederbörd i Mjölsta har sedan mätningarnas start varit cirka 2 µg/l. En blyhalt på 1-3 µg/l i sjöar och vattendrag är enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder en måttligt hög halt, se Tabell 5. Livsmedelsverkets hälsogränsvärde för otjänligt dricksvatten är 10 µg Pb/l. Halterna i nederbörd i Mjölsta uppgår till en femtedel av hälsogränsvärdet för dricksvatten.

Kadmium

Halterna av kadmium i Mjölsta har varit på jämförbar nivå med de i Svartedalen/Gårdsjön under mätperioden. Både halter och deposition har varit lägre i Mjölsta jämfört med Aspvreten 1993-1999 då mätningarna i Aspvreten avslutades. Årsmedelhalterna av kadmium i nederbörd i Mjölsta har under mätperioden varit cirka

0,06 µg/l, vilket motsvarar en låg halt i sjöar och vattendrag enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder. Livsmedelsverkets hälsogränsvärde för otjänligt dricksvatten är 5 µg Cd/l. Halten i nederbörd i Mjölsta är alltså en hundradel av hälsogränsvärdet för dricksvatten.

Nickel

Både årsmedelhalter och årsdepositioner av nickel i Mjölsta har varit något högre eller på jämförbar nivå med de i Aspvreten och Arup, speciellt under den sista delen av mätperioden. Nickel är en av de metaller som prioriteras inom EU:s nya ramdirektiv för vatten eftersom metallen bland annat är toxisk mot alger. Halten i nederbörd i Mjölsta har varierat mellan 0,1-0,7 µg/l som årsmedel, vilket motsvarar en mycket låg halt i Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag. Det finns inga gränsvärden för nickel i dricksvatten.

Tabell 5 Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för halter av metaller i sjöar och vattendrag (NV 1999).

| Metall | Klass 1 | Klass 2 | Klass 3 | Klass 4 | Klass 5 |
|---------------|-----------------|----------------|-------------------|----------------|-----------------|
| (µg/l) | Mycket låg halt | Låg halt | Måttligt hög halt | Hög halt | Mycket hög halt |
| Arsenik | <0,4 | 0,4-5 | 5-15 | 15-75 | >75 |
| Bly | <0,2 | 0,2-1 | 1-3 | 3-15 | >15 |
| Kadmium | <0,01 | 0,01-0,1 | 0,1-0,3 | 0,3-1,5 | >1,5 |
| Nickel | <0,7 | 0,7-15 | 15-45 | 45-225 | >225 |

Referenser

Eriksson J, Andersson A och Andersson R. (1997): Tillståndet i svensk åkermark. Naturvårdsverkets rapport 4778.

Fowler B.A, Yamauchi H, Conner E.A. och Akkerman M. (1993): Cancer risks for humans from exposure to the semiconductor metals. *Scand. J. Work Environ. Health* 19, s 101-103.

Hedlund B, Eriksson J, Petersson-Grawé och Öborn I. (1997): Kadmium-tillstånd och trender. Naturvårdsverket, SLU och Livsmedelsverket. Rapport 4759.

IMM (Institutet för miljömedicin): www.imm.ki.se

Kindbom K, Svensson A, Sjöberg K, Pihl Karlsson G (2001): Trends in air concentration and deposition at background monitoring sites in Sweden. IVL Report B1429.

Munthe J. och Kindbom K. (1995): Deposition av kvicksilver och tungmetaller vid en skogsyta i Stockholms län. Länsstyrelsen i Stockholms län, underlagsmaterial nr 30.

Naturvårdsverket: www.environ.se

Naturvårdsverket (1999): Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag. Rapport 4913.

Nriagu J.O (1989): Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. I: *Control and fate of atmospheric trace metals*. (Pacyna J.M. and Ottar B, Eds.): NATO ASI Series C, Vol 268, Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London.

Rühling, Å. et al. (1996): Atmospheric heavy metal Deposition in Northern Europe 1995. *Nord* 1996:37.

Sternbeck J. (2000): Uppträdande och effekter av koppar i vatten och mark. IVL rapport B1349.

Sternbeck J. och Östlund P. (1999): Nya metaller och metalloider i samhället. IVL rapport B1332.

Sternbeck J. och Östlund P. (2001): Metals in sediments from the Stockholm region: Geographical pollution patterns and time trends. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 1: 151-165.

Resultatsammanställning

Årsmedelhalt ($\mu\text{g/l}$) i nederbörd av tungmetaller på öppet fält i Mjölsta 1993-2001.

| År | Nederbörd | As | Pb | Fe | Cd | Co | Cu | Cr | Mn | Ni | V | Zn |
|------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | mm | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ |
| 1993 | 621 | 0,30 | 2,12 | 20,2 | 0,071 | 0,024 | 2,74 | 0,52 | 4,57 | 0,39 | 1,12 | 9,9 |
| 1994 | 593 | 0,25 | 1,78 | 15,0 | 0,050 | 0,018 | 4,50 | 0,27 | 1,84 | 0,30 | 0,53 | 6,9 |
| 1995 | 396 | 0,25 | 1,85 | 18,8 | 0,058 | 0,021 | | 0,38 | 2,03 | 0,54 | 0,50 | 9,7 |
| 1996 | 442 | 0,25 | 1,97 | 16,7 | 0,060 | 0,020 | | 0,25 | 1,85 | 0,37 | 0,51 | 14,6 |
| 1997 | 439 | 0,14 | 1,83 | | 0,051 | 0,014 | | 0,57 | | 0,22 | 0,46 | 13,5 |
| 1998 | 479 | 0,18 | 1,83 | | 0,048 | 0,017 | 3,79 | 0,41 | 1,74 | 0,18 | 0,45 | 15,4 |
| 1999 | 349 | 0,25 | 2,02 | | 0,067 | 0,032 | 4,05 | 0,85 | 2,46 | 0,66 | 0,62 | 23,2 |
| 2000 | 521 | 0,14 | 1,97 | | 0,072 | 0,028 | 1,98 | 0,24 | 2,52 | 0,40 | 0,40 | 13,8 |
| 2001 | 509 | 0,14 | 1,49 | | 0,049 | 0,014 | 1,16 | 0,20 | 2,08 | 0,25 | 0,48 | 16,3 |

Deposition ($\mu\text{g/m}^2$) av tungmetaller på öppet fält i Mjölsta 1993-2001.

| År | Nederbörd | As | Pb | Fe | Cd | Co | Cu | Cr | Mn | Ni | V | Zn |
|------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | mm | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ | $\mu\text{g/m}^2$ |
| 1993 | 621 | 190 | 1 320 | 12 600 | 44,1 | 15 | 1 700 | 320 | 2 840 | 245 | 695 | 6 140 |
| 1994 | 593 | 145 | 1 050 | 8 920 | 29,6 | 11 | 2 670 | 160 | 1 090 | 180 | 315 | 4 120 |
| 1995 | 396 | 100 | 735 | 7 430 | 23,0 | 8,2 | | 150 | 805 | 215 | 200 | 385 |
| 1996 | 442 | 110 | 870 | 7 400 | 26,4 | 9,1 | | 110 | 815 | 165 | 225 | 6 460 |
| 1997 | 439 | 60 | 800 | | 22,5 | 6,2 | | 250 | | 95 | 200 | 5 940 |
| 1998 | 479 | 87 | 880 | | 23,1 | 8,1 | 1 820 | 200 | 830 | 88 | 215 | 7 370 |
| 1999 | 349 | 88 | 705 | | 23,5 | 11 | 1 420 | 300 | 860 | 230 | 220 | 8 100 |
| 2000 | 521 | 75 | 1 020 | | 37,7 | 15 | 1 030 | 125 | 1 310 | 210 | 205 | 7 010 |
| 2001 | 509 | 70 | 755 | | 24,8 | 7,3 | 592 | 100 | 1 060 | 130 | 245 | 8 300 |

Halt ($\mu\text{g/l}$) i nederbörd och deposition ($\mu\text{g/m}^2$) av kvicksilver på öppet fält i Mjölsta 1993-2001.

| År | Nederbörd | total-Hg | total-Hg |
|------|-----------|----------|-------------------|
| | mm | ng/l | $\mu\text{g/m}^2$ |
| 1993 | 632 | 9,49 | 6,0 |
| 1994 | 579 | 8,63 | 5,0 |
| 1995 | 455 | 10,4 | 4,7 |
| 1996 | 438 | 25,3 | 11 |
| 1997 | 554 | 11,6 | 6,4 |
| 1998 | 595 | 7,71 | 4,6 |
| 1999 | 466 | 7,20 | 3,2 |
| 2000 | 456 | 8,16 | 3,7 |
| 2001 | 459 | 9,59 | 4,4 |

Länsstyrelsens rapportserie

Tidigare utkomna rapporter under 2003

01. Integration i kommunerna - en mångfald av arbetssätt och förutsättningar, *socialavdelningen*
02. Förorenade områden - Färgindustrin, *miljö- och planeringsavdelningen*
03. Luftföroreningar i Stockholms län - Resultat t.o.m. september 2001, (*finns endast som pdf*), *miljö- och planeringsavdelningen*
04. Bostadssubventioner - volymer och bidragsunderlag, helårsöversikt 2002, *socialavdelningen*
05. Skyddsvärda grundområden i Svealands skärgårdar, *miljö- och planeringsavdelningen*
06. Förorenade områden - Bekämpningsmedelstillverkare och sprängämnestillverkare, *miljö- och planeringsavdelningen*
07. Samlad redovisning av förslagen till infrastrukturplaner för Stockholm - Mälarenregionen, *avdelningen för regional utveckling*
08. Förorenade områden - Träimpregneringsbranschen. En inventering av potentiellt förorenade områden i Stockholms län, *miljö- och planeringsavdelningen*
09. Den öppna missbruksvården i Stockholms län - en kartläggning, *socialavdelningen*
10. Besökare i naturreservat - metodstudie och resultat av en enkätundersökning i Stockholms län 2002, *miljö- och planeringsavdelningen*
11. Nedfall av tungmetaller och kvicksilver - resultat från mätningarna vid Mjölsta i Stockholms län åren 1993-2001, *miljö- och planeringsavdelningen*

Denna rapport beskriver resultaten från den regionala miljöövervakning som Länsstyrelsen driver inom programområde luft och som rör nedfallet av tungmetaller och kvicksilver. Mätningarna har pågått sedan 1993 vid en bakgrundsstation i Mjölsta i Norrtälje kommun, och omfattat analys av arsenik, bly, järn, kadmium, kobolt, koppar, krom, mangan, nickel, vanadin och zink samt kvicksilver i nederbörd.

För flertalet tungmetaller är mellanårsvariationen stor och tydliga trender i nedfallet är svåra att se. Jämfört med resultaten från de nationella bakgrundsstationerna kan de flesta resultat från mätningen i Mjölsta placeras in i den nord-sydliga gradient som finns över Sverige, där de nordliga punkterna har lägre värden och de sydliga högre. Nedfallet av krom avviker mest från mönstret genom att mätpunkten vissa år har ett högre nedfall än de andra stationerna i Sverige. Nedfallet av kvicksilver stämmer de flesta åren in i den nord-sydliga gradienten över Sverige.