



rappport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Har belastningen av metaller,
PAH eller PCB i Stockholms
vattendrag förändrats under
perioden 1997-2002?

Magnus Rahmberg Christian Junestedt John Sternbeck

B 1582

Maj 2004



Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitel/Project title
Telefonnr/Telephone 08 598 563 00	Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor Stockholms Miljöförvaltning
Rapportförfattare/author Magnus Rahmberg Christian Junestedt John Sternbeck	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Har belastningen av metaller, PAH eller PCB i Stockholms vattendrag förändrats under perioden 1997-2002?	
Sammanfattning/Summary <p>Ytsediment från Stockholm, insamlade under 1997 respektive 2002, jämförs avseende förekomsten av 10 metaller, PAH och PCB. Den statistiska signifikansen av eventuella för området generella trender undersöks. Lokalerna har indelats i två grupper: sjöar (n=13) och centrala Stockholm (n=7).</p> <p>I sjöarna föreligger en statistiskt signifikant minskning av kvicksilver (ca 11%) och bly (ca 17%), samt en viss ökning av kobolt (ca 10%). Σ7-PCB förefaller ha minskat generellt i sjöarna, men minskningarna i Sicklasjön och Råcksta Träsk kan betraktas som avvikande stora. Om statistiska tester genomförs utan en eller båda av dessa lokaler kan ingen generell statistiskt signifikant minskning av PCB påvisas med en signifikansnivå på 95%.</p> <p>I centrala Stockholm föreligger en signifikant minskning av kadmium (ca 25%) och PCB (ca 40%). PAH uppvisar inte någon generell förändring i vare sig sjöarna eller i centrala Stockholm.</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords sediment, metaller, PAH, PCB, trender	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B1582	
Rapporten beställs via /The report can be ordered via Hemsida: www.ivl.se , e-mail: publicationservice@ivl.se , fax: 08-598 563 82 eller via IVL, Box 210 60, 100 31 Stockholm.	

Sammanfattning

Ytsediment från Stockholm, insamlade under 1997 respektive 2002, jämförs avseende förekomsten av 10 metaller, PAH och PCB. Den statistiska signifikansen av eventuella för området generella trender undersöks. Lokalerna har indelats i två grupper: sjöar (n=13) och centrala Stockholm (n=7).

I sjöarna föreligger en statistiskt signifikant minskning av kvicksilver (ca 11%) och bly (ca 17%), samt en viss ökning av kobolt (ca 10%). Σ7-PCB förefaller ha minskat generellt i sjöarna, men minskningarna i Sicklasjön och Råcksta Träsk kan betraktas som avvikande stora. Om statistiska tester genomförs utan en eller båda av dessa lokaler kan ingen generell statistiskt signifikant minskning av PCB påvisas med en signifikansnivå på 95%.

I centrala Stockholm föreligger en signifikant minskning av kadmium (ca 25%) och PCB (ca 40%). PAH uppvisar inte någon generell förändring i vare sig sjöarna eller i centrala Stockholm.

Innehållsförteckning

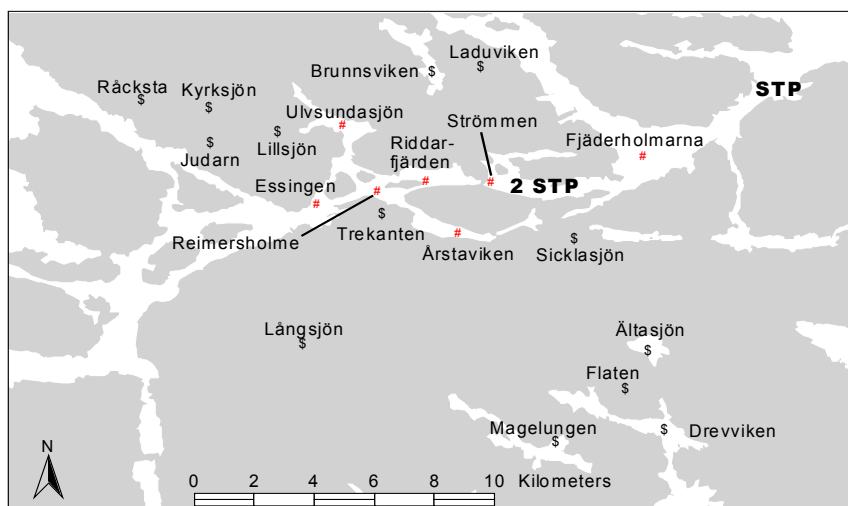
Sammanfattning.....	1
1 Bakgrund.....	3
2 Metodik.....	4
3 Resultat och diskussion.....	5
3.1 Metaller.....	5
3.1.1 Sjöar.....	5
3.1.2 Centrala Stockholm.....	7
3.2 PAH.....	9
3.3 PCB.....	10
3.3.1 PCB-halter, sjöar.....	11
3.3.2 PCB, centrala Stockholm.....	12
4 Slutsatser.....	13
5 Referenser.....	13

1 Bakgrund

Under 1997 genomfördes en studie av 10 metaller, PAH och PCB i sediment från närmare 100 stationer från Stockholmsområdet (Östlund et al., 1998). Studien visade att belastningen av Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, PAH och PCB var hög i centrala Stockholm. Samma ämnen påverkade också många sjöar, även om det förelåg stora variationer mellan olika sjöar. Metallerna As, Co, Mn och Ni uppvisade inga tecken på omfattande mänsklig påverkan. Genom datering av sedimenten i vissa lokaler från centrala Stockholm kunde tidstrender i belastningen studeras. Det framkom att belastningen av Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, PAH och PCB minskade under perioden ca 1970-ca 1985, men att minskningen därefter ofta avstannat. Särskilt tydlig minskning observerades för Cd (Sternbeck och Östlund, 2001; Östlund et al., 1998).

Under 2002 återbesöktes 20 av dessa lokaler, 13 i sjöar och 7 i centrala Stockholm (Figur 1). Härvid analyserades ett större antal ämnen, däribland de som studerades 1997, i sedimentens översta 2 cm. Detta intervall bedömdes i flertalet lokaler representera sediment som pålagrats sedan 1997, men i vissa sjöar föreligger ett visst överlapp. I studien jämfördes även vissa ämnen med halterna från 1997, men någon utförlig statistisk behandling genomfördes inte (Sternbeck et al., 2003).

I denna studie görs för 10 metaller, PAH och PCB en statistisk jämförelse av halterna 1997 och 2002, i syfte att identifiera om generella, statistiskt signifikanta trender föreligger.



Figur 1. De studerade stationerna. Beteckningen STP visar läget för de stora avlopprensningens utlopp.

2 Metodik

En vanlig metod vid test av trender mellan två olika observationer är parvis t-test. T-testet förutsätter att de data man testar är normalfördelade samt att variansen är relativt lika. Det är inte alltid fördelningen är känd för den population som ska studeras vilket innebär att normaliteten måste studeras. Vanligtvis vid ett stort antal prov (>30) kan dessa anses vara normalfördelade men vid mindre antal prov är det befogat att studera fördelning. I vårt fall är antalet observationer inom grupperna relativt låga, 13 respektive 7 stycken.

Ett alternativ till t-testet är Wilcoxons parvisa test som är ett icke parametriskt test vilket innebär att det inte förutsätter normalfördelning. Wilcoxons test förutsätter inte heller att variansen behöver vara lika mellan de studerade paren. En förutsättning är dock att det går att rangordna observationerna.

Vid tester där två olika populationer jämförs antas en grundhypotes, H_0 , att det inte är någon skillnad mellan populationerna. H_0 väljs i vårt fall till: $\mu_1 - \mu_2 = 0$. Där μ_1 och μ_2 är medelvärdet för vald analysparameter från 2002 respektive 1997.

Den alternativa hypotesen, H_1 , är att; $\mu_1 > \mu_2$ eller $\mu_1 < \mu_2$.

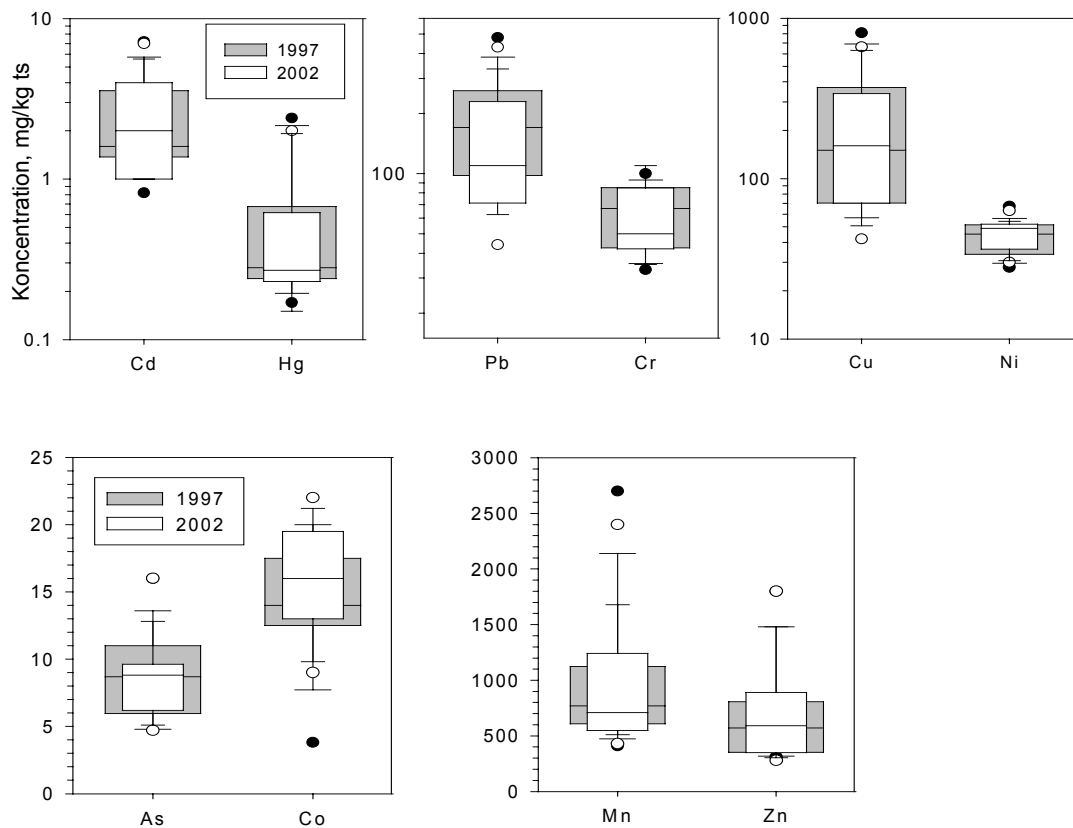
Om H_0 förkastas innebär det att det föreligger en signifikant skillnad mellan åren 1997 och 2002. Denna skillnad kan antingen innebära en ökning eller minskning av halterna från 1997 till 2002. Signifikansnivån för testen valdes till 95 % ($\alpha = 0.05$). På grund av små dataset finns en risk att man statistiskt inte kan detektera reella förändringar. Därför har beräkningar även genomförts med signifikansnivån 90% ($\alpha = 0.10$), vilket alltså innebär en större risk att eventuella slutsatser om säkerställda trender är felaktig.

3 Resultat och diskussion

3.1 Metaller

3.1.1 Sjöar

I Figur 2 visas metallhalter i de 13 sjöarna från analyserna 1997 och 2002. Wilcoxon's parvisa test visar för sjöarna att skillnaden i halter mellan 1997 och 2002 för metallerna Hg, Pb och Co är signifikant, se tabell 1. En lägre signifikansnivå påverkar inte denna slutsats. För Hg och Pb har halterna minskat men för Co har halterna ökat. Den genomsnittliga förändringen för Hg, Pb och Co är -11%, -17 % och + 10%, respektive, i sjöarna.



Figur 2. Metallhalter i sjöarnas ytsediment, 1997 och 2002.

Tabell 1. Wilcoxons parvisa test på metaller från sjöar.

Metall	Giltiga par	Z	Z _{kritisk} ($\alpha=0,05$)	Z _{kritisk} ($\alpha=0,10$)
Cd	12	0,67	1,96	1,64
Hg	13	2,59	1,96	1,64
Pb	13	3,18	1,96	1,64
Cr	13	0,56	1,96	1,64
Cu	13	1,50	1,96	1,64
Zn	13	0,36	1,96	1,64
As	13	0,71	1,96	1,64
Co	13	2,04	1,96	1,64
Mn	13	0,17	1,96	1,64
Ni	13	0,91	1,96	1,64

Halterna av kobolt i de sjöar där mätningar tidigare genomförts på sediment som avsatts från 1920-talet och framåt har inte uppvisat några tydliga trender (Östlund et al., 1998). Den ökning som registreras mellan 1997 och 2002 är statistiskt säkerställd, men halterna är fortfarande inte märkbart höga jämfört med en förväntad geologiskt betingad halt. Ökningen skulle kunna vara diagenetiskt betingad, dvs bero på t.ex. redoxförändringar som skett i sedimenten, snarare än att tillförseln av Co till sedimenten ökat under den senaste femårsperioden.

Kviksilver och bly hör till de grupper av ämnen som berörts av omfattande användningsbegränsningar och som även påverkas av effektivare reningsteknik. Detta skulle kunna förklara att halterna minskat signifikant i sjöarnas sediment mellan åren 1997 och 2002.

Vad gäller Hg så utmärker sig Sicklasjön, Brunnsviken och Trekanten genom förhöjda halter jämfört med resterande sjöar. Graden av förändring mellan 1997 och 2002 uppvisar dock inget samband med halterna i sig. Minskningen är alltså generell och tyder på allmänt minskande belastning av Hg.

Två av de undersökta sjöarnas sediment skiljer sig avsevärt från de övriga vid en jämförelse av uppmätta blyhalter för perioden 1997-2002. I Långsjön och Flaten hade halten av bly i sedimenten minskat med 42 respektive 56 %, jämfört med övriga sjöar som i medelhalt minskat med 17 %. Den generella minskningen tillskrivs i första hand införandet av blyfri bensin. Bly i bensin utfasades redan under 1994 men en direkt respons i sedimenten kan inte förväntas p.g.a. att de analyserade proven representerar ett visst tidsintervall samt fördröjd utlakning från avrinningsområdena. Den markanta minskningen i Långsjön och Flaten, som inte är några typiskt trafikpåverkade sjöar, är så pass stor att den inte enbart torde kunna relateras till den blyfria bensinen.

Bly i Långsjön

En rad åtgärder för att förbättra syreförehållandet i Långsjön har genomförts under åren 1997-2002. En av åtgärderna var att Långsjön decimeringsfiskades genom trålning under 1998. Sammanlagt togs 2 ton fisk bort, främst småmört. Rent hypotetiskt kan en sådan åtgärd ha stört sedimenten och på så vis inverkat på den senare sedimentanalysen. Den gängse metoden vid decimeringsfiske med trål sker med ett nät till vilket ett antal stänger fästa i nederkant på det samma dras genom vattnet för att undvika att anordningen fastnar i bottenvegetationen. Ojämnheten i botten tillsammans med stängernas kontakt med densamma skulle emellertid kunna medföra att en viss omblandning av sedimentet sker och således påverkar halten av olika föreningar. Rimligen bör en sådan effekt även påverka andra föroreningar. I övrigt finns ingen dokumenterad åtgärd under perioden 1997-2002 som kan relateras till den kraftiga minskningen av blyinnehållet i sedimentet.

Bly i Flaten

År 2000 behandlades sedimentytan och bottenvattnet i Flaten på större djup än 6 m med aluminiumklorid ($AlCl_3$) för att fastlägga fosfor och förhindra utläckage av näringsämnen ifrån sedimenten. Vid provtagningen år 2002 syntes i intervallet 2-4 cm ett lager av aluminiumkloriden. Den noterade kraftiga minskningen av blyinnehållet i sedimenten i Flaten är troligen direkt orsakad av behandlingen, genom minskad uppvirvling av äldre, mer kontaminerade sediment. Även krom uppvisar en starkt avtagande halt i Flaten.

Med anledning av den stora avvikelserna för dessa två sjöar genomfördes ytterligare statistiska beräkningar med hjälp av Wilcoxon's parvisa test. I de nya beräkningarna utslöts Långsjön och Flaten var för sig och tillsammans för att se om den tidigare påvisade signifikanta minskningen kvarstod. I alla tre fallen var minskningen av bly bland sjöarna fortfarande signifikant, men något lägre minskningsgrad (ca 15%).

3.1.2 Centrala Stockholm

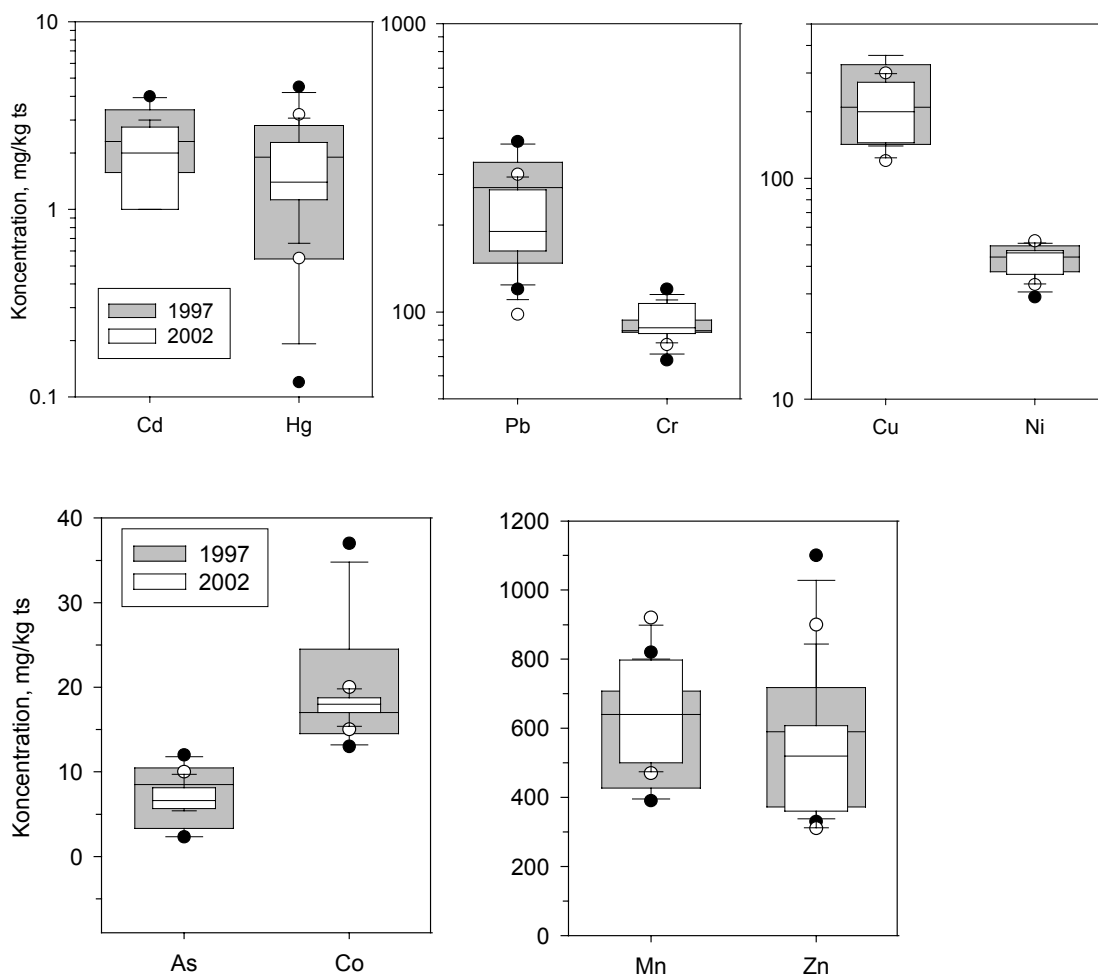
I tabell 2 visas resultatet från den statistiska utvärderingen av metaller i de sju centrala lokalerna. Spridningen av metallhalter visas även i Figur 3. Ingen av metallerna uppvisar någon signifikant skillnad mellan åren. Dock ligger Cd precis på gränsen till att H_0 kan förkastas. Fördelningen för kadmium studerades närmare för att se om den kan antas normalfördelad. Så var fallet och därför utfördes även ett parvis t-test för Cd. Resultaten från det testet visar att man kan förkasta H_0 och att det är en signifikant skillnad mellan 1997 och 2002 för Cd. Samma procedur genomfördes för bly men gav ingen signifikant skillnad. Vid den lägre signifikansnivån (90%) föreligger dock en säkerställd minskning även för bly.

Den genomsnittliga förändringen för Cd i centrala Stockholm är – 25%. Det måste betonas att den statistiska bedömningen baseras på mycket få prov och att den analytiska precisionen var något lägre år 2002 jämfört med 1997 års analys. För att utesluta att skillnaden i känslighet för kadmiumanalyserna påverkat resultaten avrundades de uppmätta värdena från 1997 och en ny statistisk behandling med Wilcoxons parvisa test genomfördes. Resultatet från testet visade att signifikansen kvarstod även efter avrundningen. Tidigare studier med daterade sediment visade också att Cd var den metall som uppvisade starkast avtagande trender i centrala Stockholm (Sternbeck och Östlund, 2001).

För kvicksilver förefaller halten vid Reimersholme ökat från 0.12 till 1.2 mg/kg TS. Värdet från 1998 var anmärkningsvärt lågt och en ny statistisk test har även genomförts utan Reimersholme. Detta förändrar inte slutsatsen att ingen signifikant skillnad kan identifieras.

Tabell 2. Wilcoxons parvisa test på metaller från centrala Stockholm. Observera att Cd enligt parvis t-test uppvisar en signifikant nedgång för $\alpha=0.05$.

Metall	Giltiga par	Z	Z _{kritisk} ($\alpha=0.05$)	Z _{kritisk} ($\alpha=0.10$)
Cd	7	1,94	1,96	1,64
Hg	7	0,85	1,96	1,64
Pb	7	1,89	1,96	1,64
Cr	7	0,17	1,96	1,64
Cu	7	0,94	1,96	1,64
Zn	7	1,35	1,96	1,64
As	7	0,17	1,96	1,64
Co	7	0,10	1,96	1,64
Mn	7	1,35	1,96	1,64
Ni	7	0,34	1,96	1,64



Figur 3. Metallhalter i centrala Stockholm, 1997 och 2002.

3.2 PAH

Haltfördelningen av $\Sigma 16$ -PAH under 1997 och 2002 visas i Figur 4. I flera av sjöarna kunde PAH ej detekteras år 1997. PAH-data för 2002 är framtagna med en känsligare metod, varför fler data finns för detta år. För att öka antalet prov grupperades PAH från både sjöar och centrala Stockholm i samma test. Därutöver testades de centrala lokalerna för sig. Det föreligger ingen statistiskt säkerställd skillnad för PAH för alla lokaler eller enskilt för centrala Stockholm (Tabell 3), varken på 95% eller 90% signifikansnivå.

Tabell 3. PAH.

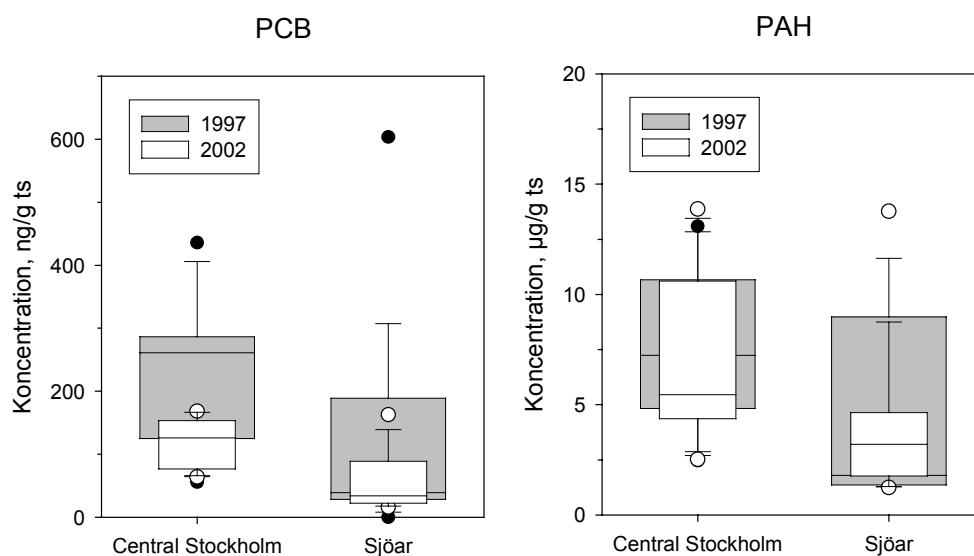
Lokal	Giltiga par	Z	Z _{kritisk} ($\alpha=0.05$)	Z _{kritisk} ($\alpha=0.10$)
Sjöar och centralt	11	0,53	1,96	1,64
Centralt	6	0,31	1,96	1,64

3.3 PCB

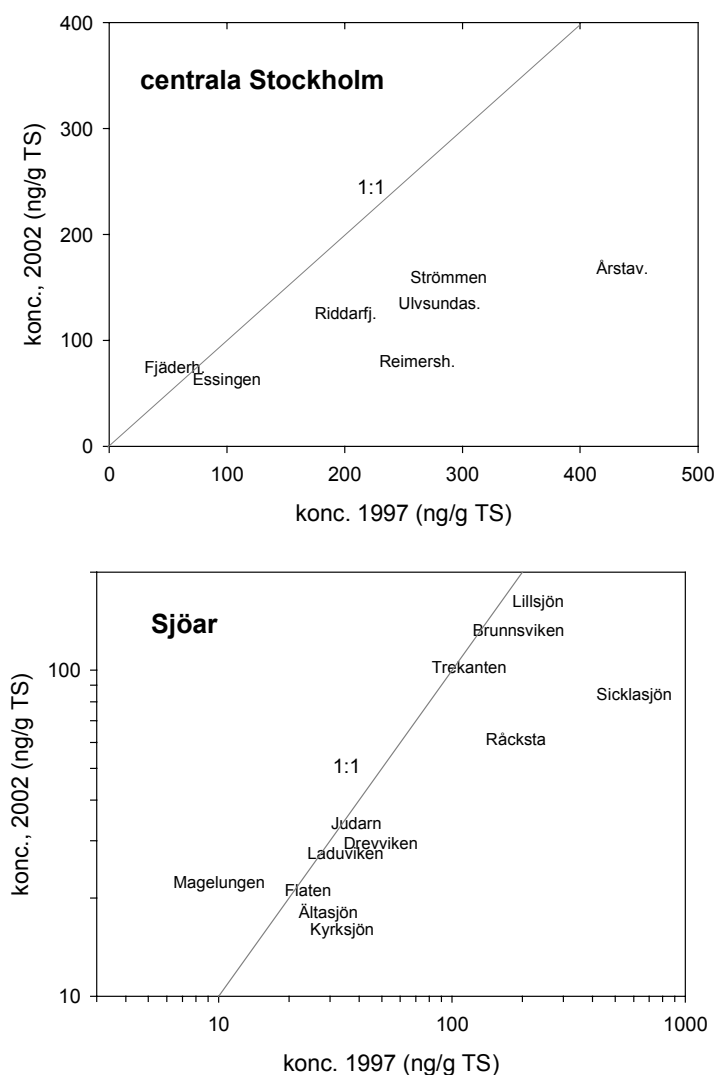
Haltfördelningen av $\Sigma 7$ -PCB under 1997 och 2002 visas i Figur 4. Förändringen vid varje lokal framgår av Figur 5. Halterna i sjöarna och centrala Stockholm uppvisar en statistiskt signifikant minskning med ca 30 % respektive 40 %, om alla lokaler tas med i testen (tabell 4). Det är uppenbarligen stor skillnad mellan lokalerna (Figur 5) varför det kan misstänkas att minskningen inte är generell. I det följande diskuteras detta i mer detalj.

Tabell 4. PCB.

Lokal	Giltiga par	Z	Z _{kritisk} ($\alpha=0.05$)	Z _{kritisk} ($\alpha=0.10$)
Sjöar	13	2,2	1,96	1,64
Centralt	7	2,2	1,96	1,64



Figur 4. Halter av PCB och PAH i centrala Stockholm resp. i sjöar, 1997 och 2002.



Figur 5. Halter av summa-7-PCB år 1997 och 2002. Obs att skalorna är logaritmiska för sjöarna.

3.3.1 PCB-halter, sjöar

Den minskning som skett under perioden 1997-2002 är anmärkningsvärt stor sett ur ett längre tidsperspektiv. Två av de sjöar som undersökts (Sicklasjön och Räcksta Träsk) stod för en klart större haltreduktion jämfört med övriga stationer (Figur 4), där $\Sigma 7$ -PCB hade sjunkit med 86 respektive 68 %. Därför genomfördes ytterligare statistiska beräkningar (Wilcoxon's parvisa test) där Sicklasjön och Räcksta träsk uteslöts var för sig och tillsammans för att se om den tidigare påvisade signifikanta minskningen kvarstod. Då dessa lokaler undantas från testen, enskilt eller i par, kvarstår inte den statistiskt säkerställda minskningen vid 95% signifikansnivå, men däremot vid 90% signifikansnivå.

PCB i Sicklasjön

En renovering och ombyggnad av befintliga industrilokaler till bostäder har skett vid Järlasjöns stränder uppströms Sicklasjön. Järlasjön ligger intill högexploaterade områden med bostäder, vägar och industrier och tar emot stora mängder förorenat dagvatten. Flera pumpstationer har katastrofutsläpp till sjön. Omsättningstiden i Sicklasjön är 0,1 år, vilket innebär att tillflödet från Järlasjön och Nackasjöarna är relativt stort. En förändring i tillrinningsområdet torde alltså väl avspeglas i Sicklasjöns sediment.

PCB i Räcksta Träsk

I den norra delen av Räcksta träsk muddrades delar av kanalen som går in mot dagvattenledningen under sommaren år 1997, dvs efter den första provtagningen. Enligt uppgift från Miljöförvaltningen i Stockholm har ingen muddring skett i själva sjön mellan åren 1997 och 2002. Muddringen som genomfördes i kanalen till sjön kan möjligen ha påverkat provtagningspunkten oavsiktligt. I övrigt har inga kända åtgärder dokumenterats som kan förklara den kraftiga reduktionen av PCB i sedimenten.

3.3.2 PCB, centrala Stockholm

Den kraftiga minskningen av PCB som skett i centrala Stockholm mellan 1997 och 2002 kan såvitt vi känner till ej tillskrivas någon specifik åtgärd för någon av provtagningspunkterna. Konstateras kan dock att signifikansen av reduktionen har säkerställts statistiskt. Det är mindre skillnad mellan de centrala lokalerna vad avser procentuell minskning, jämfört med i sjöarna. Störst minskning uppvisar Reimersholme (69%). Om denna station undantas från den statistiska testen kvarstår ändå den signifikanta minskningen. Även Årstaviken uppvisar en markant minskning, vilket överensstämmer med långsiktiga tidstrender vid denna station (Östlund m fl. ,1998).

4 Slutsatser

Statistiskt säkerställda avtagande halter endast kan påvisas för ämnen som är förbjudna (PCB) eller vars användning omfattas av kraftiga begränsningar (Cd, Hg, Pb). Inget ämne uppvisar en minskning i både sjöar och centrala Stockholm vid en signifikansnivå på 95%. Vid 90% signifikansnivå är dock trenderna för PCB giltiga i hela området. Dessa restriktioner gällde redan vid tidpunkten för den första provtagningen. Resultaten kan därför ses som exempel på att det för persistenta ämnen tar lång tid att påverka halter i miljön genom restriktioner i användningen. I vattenmiljön och framförallt i sediment sker förändringar relativt långsamt p.g.a. långsam sedimentpåbyggnad samt omlagring av tidigare avsatta föroreningar.

5 Referenser

- Sternbeck J. and Östlund P. (2001) Trace metals in sediments from the Stockholm region: geographical pollution patterns and time trends. *Water, Air, Soil Poll. Focus* 1, pp. 151-165.
- Sternbeck J., Brorström-Lundén E, Remberger M., Kaj L., Palm A, Junedahl E. and Cato I. (2003) WFD priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL B1538.
- Östlund P., Sternbeck J. and Brorström-Lundén E. (1998) Metaller, PAH, PCB och totalkolväten i sediment runt Stockholm: flöden och halter. IVL B 1297.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

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

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

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

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

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

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



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

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

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

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

www.ivl.se