UNITED BY OUR DIFFERENCE

WSP

RAPPORT

Miljöövervakning av ytvatten i Stockholm Stad – sammanställning för år 2009

Miljöförvaltningen, Stockholm Stad

2010-02-11

Upprättad av: Ann Helén Österås, John Sternbeck

RAPPORT

Miljöövervakning av ytvatten i Stockholm Stad – sammanställning för år 2009 Miljöförvaltningen, Stockholm Stad

Kund

Miljöanalysenheten
Miljöförvaltningen, Stockholm Stad
Box 8136
104 20 Stockholm

Konsult

WSP Environmental
121 88 Stockholm-Globen
Besök: Arenavägen 7
Tel: +46 8 688 60 00
Fax: +46 8 688 69 22
WSP Sverige AB
Org nr: 556057-4880
Styrelsens säte: Stockholm
www.wspgroup.se

Kontaktpersoner

Uppdragsansvarig: Ann Helén Österås, 08-688 67 38

Specialist och kvalitetsgranskare: John Sternbeck, 08-688 63 19

Foto framsida: Årstaviken, Magnus Sannebro

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

Innehåll

1. Inledning 4

2. Mätprogram 2009 4

3. Metodbeskrivning 5

3.1. Provtagning och provberedning 5

3.2. Analyser 6

3.3. Särskilda händelser/avvikelser 6

4. Resultat och utvärdering 7

4.1. Metaller i ytvatten 7

4.1.1. Årstadal 7

4.1.2. Blockhusudden 9

4.1.3. Drevviken 10

4.1.4. Sammanfattning metaller i ytvatten 12

4.2. Alkylfenoler i ytvatten 13

5. Kontrollmål 14

6. Osäkerheter och felkällor 17

7. Referenser 18

Bilaga 1. Rapporteringsgränser för analyser 19

Bilaga 2. Protokoll för avvikande provhantering för alkylfenolprover 20

Bilaga 3. Sammanställning metallanalyser ytvatten 21

Bilaga 4. Sammanställning alkylfenolanalyser ytvatten 24

1. Inledning

Under år 2009 startade Stockholms miljöförvaltning ett miljöövervakningsprogram för ytvatten i Stockholm. Underlag till programmets utformning togs fram av WSP (2008). Programmet syftar till att kunna påvisa långsiktiga förändringar i miljötillståndet samt belysa risksituationen Miljöövervakningsprogrammet har två delar:

> Delprogram I – tidstrendsanalys från månatlig analys av metaller och alkylfenoler i ytvatten i tre lokaler och årlig provtagning av fisk för analys av prioriterade organiska ämnen.
>
> Delprogram II – screening och långsammare förändringar av halter i fisk och sediment.

WSP Environmental har på uppdrag av Stockholms miljöförvaltning sammanställt och utvärderat utförda analyser för år 2009. Resultaten från detta presenteras i denna rapport.

2. Mätprogram 2009

Under år 2009 har delprogram I genomförts, med undantag för analys av prioriterade organiska ämnen i fisk. Analys av fisk var inte möjlig eftersom inte tillräcklig mängd fisk kunde insamlas från samtliga lokaler. Nytt försök görs under år 2010.

Programmets omfattning under år 2009 presenteras i Tabell 1. Det har omfattat månatliga mätningar, från januari till december, av metaller och alkylfenoler i ytvatten från tre lokaler i Stockholm: Årstadal i Mälaren, Blockhusudden i Saltsjön samt Stortorp i sjön Drevviken. Lokalerna och deras koordinater presenteras i tabellen nedan. Metallanalyserna har omfattat både totalhalter och löst fraktion.

Tabell 1. Mätprogrammets omfattning år 2009.

Provlokal	Koordinater (WGS 84)	Matris	Ämnen	Frekvens
Årstadal, Mälaren	N 59°18,439 O 18°02,239	Ytvatten	Metaller	12 ggr/år
		Ytvatten	Alkylfenoler	12 ggr/år
Blockhusudden, Saltsjön	N 59°19,139 O 18°09,196	Ytvatten	Metaller	12 ggr/år
		Ytvatten	Alkylfenoler	12 ggr/år
Stortorp, Drevviken	N 59°14,747 O 18°07,311	Ytvatten	Metaller	12 ggr/år
		Ytvatten	Alkylfenoler	12 ggr/år

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

3. Metodbeskrivning

Provtagning av ytvatten har utförts av Eurofins och analyser utfördes av ALS Scandinavia AB. I nedanstående underkapitel redovisas uppgifter om provtagning och analyser som erhållits från dessa parter.

3.1. Provtagning och provberedning

Under år 2009 provtog Eurofins ytvatten en gång per månad vid de tre lokalerna Årstadal, Blockhusudden och Drevviken. Datum för provtagning vid respektive lokal redovisas i Tabell 2.

Tabell 2. Provtagningsdatum under år 2009 för respektive lokal.

Månad	Årstadal	Blockhusudden	Drevviken
Jan	19	19	20
Feb	26	26	18
Mars	16	16	17
April	6	14	22
Maj	5	19	11
Juni	9	10	8
Juli	7	14	22
Aug	4	19	12
Sept	22	15	9
Okt	20	13	19
Nov	9	11	16
Dec	1	2	8

Samtliga prover är tagna på 0,5 meters djup med Ruttner- eller Limnoshämtare. Vid samtliga provtagningar användes fyra flaskor, två 1-liters glasflaskor samt två plastflaskor/rör.

Glasflaskorna som användes för provtagning av ytvatten till analyser av alkylfenoler var huvudsakligen pyrexflaskor, dock användes en annan typ av glasflaskor under en period. Flaskorna fylldes till ca 700-800 ml per flaska för att undvika frostsprängning vid frysning. Flaskorna förpackades i en plastpåse samt i de flesta fall ett skyddande konvolut efter provtagningen, varefter de förvarades i frys.

Ytvattenprov för metallanalyser provtogs med en metallfri hämtare och överfördes till plastflaskor (ej syradiskade). Prov för analys av totalhalter av metaller konserverades med suprapur koncentrerad salpetersyra (1 ml syra till 100 ml prov), medan prov för analys av löst fraktion metaller filtrerades på lab direkt efter provtagning innan konservering. Efter konservering förvarades proverna i kyl. Filtren som användes vid filtrering var Gelman:s ion chrom (Acrodisc 0,45 µm). De första ml av prov som filtrerades samlades inte upp.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

3.2. Analyser

Analyser av metaller och alkylfenoler i ytvatten har utförts hos ALS Scandinavia AB under december 2009 och januari 2010. ALS hämtade proverna hos Eurofins. Rapporteringsgränser för samtliga analyser redovisas i bilaga 1. Rapporteringsgränserna är högre för totala metallhalter än för löst metall.

Metallanalyser i ytvattenprov utfördes med högupplösande ICP-MS enligt metod EPA 200.8. Metoden är ackrediterad. För analys av totalhalter blandades 20 ml ofiltrerat prov med 2 ml ultraren salpetersyra. Provet uppslöts därefter i slutna teflonkärl under värme och tryck i mikrovågsugn.

Alkylfenolanalyser i ytvattenprov utfördes med GC/MS efter tillsats av intern standard. Innan analys surgjordes proven varefter de extraherades med aceton och diklormetan.

3.3. Särskilda händelser/avvikelser

Ytvattenprover för bestämning av alkylfenoler frystes ner för samlad analys av samtliga prov vid avslutad provtagning i december. Nedfrysning av proverna i glasflaskor visade sig problematiskt trots minskad volym för att undvika frostsprängning.

Vid handhavande av proverna hos Eurofins har de rapporterat att två flaskor fryst sönder, en flaska för Årstadal 090119 respektive Blockhusudden 090119. Dessa prov tinades i glasbägare i rumstemperatur, dekanterades till nya flaskor som sedan frystes in.

Hos ALS uppstod problem med sprickande flaskor vid upptining av proverna för alkylfenolanalyserna. Diffusionstäta påsar sattes som skydd runt de flaskor som riskerade att spricka. Flaskorna fick tina långsamt. Prover från samtliga flaskor utom en räddades. Ett protokoll upprättas hos ALS med volymer och kommentarer om vilka flaskor som spruckit, även de som spruckit och återfrysts hos Eurofins. Detta redovisas i bilaga 2.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

4. Resultat och utvärdering

Resultaten från analyser av metaller och alkylfenoler redovisas i bilaga 3 och 4. I nedanstående underkapitel redovisas en statistisk sammanställning av data och en utvärdering mot jämförvärden.

Vid den statistiska sammanställningen har värden under rapporteringsgränsen ansatts till halva rapporteringsgränsen. För ämnen med > 5 värden/lokal över rapporteringsgränsen har årsmedelvärde samt variationskoefficient (CV[1]) beräknats. För övriga analyser anges endast min- och max-värden samt antal värden > rapporteringsgränsen. Ett Spearman korrelationstest har använts för att titta på samvariationen mellan ämnena inom respektive lokal. Signifikansnivån är satt vid 5%.

Totalhalter av metaller har jämförts mot halter i Riddarfjärden (www.ma.slu.se), som kan betraktas som en regional referenslokal. Dessa referenshalter är redovisade som genomsnittlig medelhalt under perioden 2000-2006, vilket innebär att medelhalterna enskilda år kan vara både högre och lägre än dessa värden.

Den lösta fraktionen av metaller och totalhalten av alkylfenoler har jämförts mot miljökvalitetsnormer (MKN) för ytvatten (EU direktiv 2008/105/EG). För de ämnen där MKN saknas har svenska förslag till gränsvärden använts (Naturvårdsverket, 2008). Miljökvalitetsnormerna anges både för årsmedelvärde (AA) och högsta acceptabla halt (MAC).

4.1. Metaller i ytvatten

I detta kapitel redovisas och utvärderas resultaten från metallanalyser i ytvatten, först uppdelat på respektive lokal i kapitel 4.1.1 till 4.1.3 och därefter som en sammanfattning i kapitel 4.1.4.

4.1.1. Årstadal

En statistisk sammanställning av totalhalter av metaller respektive lösta fraktionen metaller vid Årstadal för år 2009 redovisas i Tabell 3 och Tabell 4.

Alla analyserade metaller påträffades i lösta halter över rapporteringsgränsen i samtliga prov. Koppar och nickel påträffades i totalhalter över rapporteringsgränsen i samtliga prov, zink i 8 av 12 prov och bly i 2 av 12 prov. Kadmium och krom uppträdde inte i totalhalter över rapporteringsgränsen i något prov.

Variationen i både lösta och totalhalter av metaller är stor, framförallt för totalhalten av zink samt lösta fraktionen av kadmium och zink som alla har ett CV > 100%.

Andelen av metaller i löst fraktion har utvärderats för koppar, nickel och zink. För koppar och nickel så utgör andelen löst fraktion ca 98 respektive 97 % av den totala halten. För

[1] Variationskoefficienten beräknas som standardavvikelse dividerat med medelvärde. Ett högt värde visar att variabiliteten mellan enskilda prov är hög, och indikerar att data inte är normalfördelade.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

zink så utgör den lösta halten mer än 100 % av den totala halten, vilket indikerar att proverna kontaminerats med zink.

Tabell 3. Statistisk sammanställning av totalhalter av metaller i ytvatten vid Årstadal jämfört med halter i Riddarfjärden.

		Uppmätta halter					Jämförvärden
Ämnen	**Rapp.gr. (µg/l)**	**Antal > rapp.gr.**	**Min (µg/l)**	**Max (µg/l)**	**Medel (µg/l)**	**CV (%)**	**Medelhalt Riddarfjärden[1] (µg/l)**
Kadmium	0,05	0	<0,05	-	-	-	0,010
Krom	0,9	0	<0,9	-	-	-	0,56
Koppar	1	12	2,6	12	4,6	58	4,5
Nickel	0,6	12	2,3	12	3,6	76	3
Bly	0,6	2	<0,6	0,76	-	-	0,97
Zink	4	8	<4	47	9,8	140	5,1

[1] Referenshalterna är redovisade som genomsnittlig medelhalt under perioden 2000-2006, vilket innebär att medelhalterna enskilda år kan vara både högre och lägre än dessa värden.

Tabell 4. Statistik sammanställning av halten löst metall i ytvatten vid Årstadal jämfört med miljökvalitetsnormer för ytvatten.

		Uppmätta halter					Jämförvärde	
Ämnen	**Rapp.gr.**	**Antal > rapp.gr.**	**Min (µg/l)**	**Max (µg/l)**	**Medel (µg/l)**	**CV (%)**	**AA-MKN[1] (µg/l)**	**MAC-MKN[1] (µg/l)**
Kadmium	0,002	12	0,0021	0,10	0,015	177	0,08	0,45
Krom	0,01	12	0,064	0,37	0,17	53	(3)	-
Koppar	0,1	12	2,8	15	4,4	75	(4)	-
Nickel	0,05	12	2,4	14	3,6	92	20	-
Bly	0,01	12	0,062	0,38	0,16	67	7,2	-
Zink	0,2	12	4,8	58	13	123	(8)	-

[1] AA MKN avser årsmedelvärdet och MAC MKN avser maximala acceptabla koncentrationen. Jämförvärden som anges inom parentes har inte status som MKN.

Årsmedelvärden av totala metallhalter vid Årstadal ligger i samma storleksordning som i Riddarfjärden. Lösta halter av kadmium, nickel och bly ligger med marginal under sina respektive miljökvalitetsnormer (MKN) för ytvatten. Årsmedelhalten för krom ligger under, halten av koppar i nivå med och zink något över föreslaget gränsvärde för ytvatten. Årsmedelhalten av löst zink ska bedömas med försiktighet eftersom det finns indikationer på att proverna kontaminerats.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

Totalhalterna av koppar och nickel samvarierar med varandra och lösta halten av nästan samtliga metaller samvarierar med varandra. Totalhalterna av koppar och nickel samvarierar även med flertalet lösta halter av metaller förutom zink, medan totalhalten av zink endast samvarierar med totalhalten av koppar och löst kadmium och bly.

4.1.2. Blockhusudden

I Tabell 5 och Tabell 6 redovisas en statistisk sammanställning av totalhalter av metaller respektive lösta fraktionen metaller vid Blockhusudden under år 2009.

Alla analyserade lösta metaller påträffades i halter över rapporteringsgränsen i samtliga prov. Koppar och nickel påträffades i totalhalter över rapporteringsgränsen i samtliga prov, zink i 8 av 12 prov och bly i 3 av 12 prov. Kadmium och krom uppträdde inte i totalhalter över rapporteringsgränsen i något prov.

Variationen i totalhalter av koppar, nickel och zink samt lösta halten av nickel är stor med ett CV runt 80-90%. Variationen i lösta halten av övriga metaller är något mindre, framförallt för koppar och krom som endast har ett CV på 36 %.

Andelen av metaller i löst fraktion har utvärderats för koppar, nickel och zink. För koppar och nickel så utgör andelen löst fraktion ca 91 respektive 97 % av den totala halten. För zink utgör den lösta halten mer än 100 % av den totala halten, vilket indikerar att proverna kontaminerats med zink.

Tabell 5. Statistisk sammanställning av totalhalter av metaller i ytvatten vid Blockhusudden jämfört med halter i Riddarfjärden.

			Uppmätta halter				Jämförvärde
Ämnen	**Rapp.gr. (µg/l)**	**Antal > rapp.gr.**	**Min (µg/l)**	**Max (µg/l)**	**Medel (µg/l)**	**CV (%)**	**Medelhalt Riddarfjärden[1] (µg/l)**
Kadmium	0,05	0	<0,05	-	-	-	0,010
Krom	0,9	0	<0,9	-	-	-	0,56
Koppar	1	12	2,2	18	5,0	90	4,5
Nickel	0,6	12	1,7	13	3,4	93	3
Bly	0,6	3	<0,6	1,5	-	-	0,97
Zink	4	8	<4	19	8,9	81	5,1

[1] Referenshalterna är redovisade som genomsnittlig medelhalt under perioden 2000-2006, vilket innebär att medelhalterna enskilda år kan vara både högre och lägre än dessa värden.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

Tabell 6. Statistik sammanställning av halten löst metall i ytvatten vid Blockhusudden jämfört med miljökvalitetsnormer för ytvatten.

			Uppmätta halter				Jämförvärde	
Ämnen	Rapp.gr.	Antal > rapp.gr.	Min (µg/l)	Max (µg/l)	Medel (µg/l)	CV (%)	AA-MKN[1] (µg/l)	MAC-MKN[1] (µg/l)
Kadmium	0,002	12	0,0021	0,034	0,014	64	0,08	0,45
Krom	0,01	12	0,090	0,29	0,15	36	(3)	-
Koppar	0,1	12	2,4	5,8	3,4	36	(4)	-
Nickel	0,05	12	1,9	12	3,1	91	20	-
Bly	0,01	12	0,055	0,29	0,15	55	7,2	-
Zink	0,2	12	5,1	25	11	57	(8)	-

[1] AA MKN avser årsmedelvärdet och MAC MKN avser maximala acceptabla koncentrationen. Jämförvärden som anges inom parentes har inte status som MKN.

Årsmedelvärden av totala metallhalter vid Blockshusudden ligger i samma storleksordning som i Riddarfjärden och i Årstadal. Lösta halter av kadmium, nickel och bly ligger med marginal under sina respektive miljökvalitetsnormer (MKN) för ytvatten. Årsmedelhalten för krom ligger under, halten av koppar i nivå med och zink något över föreslaget gränsvärde för ytvatten. Årsmedelhalten av löst zink ska ses med försiktighet eftersom det finns indikationer på att proverna kontaminerats.

Totalhalterna av koppar och nickel samvarierar med varandra och lösta halten av nästan samtliga metaller samvarierar med varandra. Totalhalterna av koppar och nickel samvarierar även med flertalet lösta halter av metaller förutom zink. Totalhalten av zink samvarierar endast med totalhalten av koppar samt löst kadmium och bly.

4.1.3. Drevviken

En statistisk sammanställning av totalhalter av metaller och lösta fraktionen metaller från Drevviken under år 2009 redovisas i Tabell 7 respektive Tabell 8.

Alla analyserade metaller förutom kadmium påträffades i lösta halter över rapporteringsgränsen i samtliga prov. Kadmium påträffades i lösta halter över rapporteringsgränsen i 6 av 12 prov. Nickel påträffades i totalhalter över rapporteringsgränsen i samtliga prov, koppar i 11 av 12 prov, zink i 4 av 12 prov och bly i 1 av 12 prov. Kadmium och krom uppträdde inte i totalhalter över rapporteringsgränsen i något prov.

Variationen i halter är stor för totalhalter av koppar och lösta halter av samtliga metaller utom nickel. Variationen är framförallt stor för lösta halten av kadmium och bly som har ett CV på 120 %.

Andelen av metaller i löst fraktion har utvärderats för koppar, nickel och zink. För nickel så utgör andelen löst fraktion ca 100 % av den totala halten. För koppar och zink så utgör

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

den lösta halten mer än 100 % av den totala halten, vilket indikerar att proverna kontaminerats med dessa ämnen.

Tabell 7. Statistisk sammanställning av totalhalter av metaller i ytvatten från Drevviken jämfört med halter i Riddarfjärden.

		Uppmätta halter					Jämförvärde
Ämnen	**Rapp.gr. (µg/l)**	**Antal > rapp.gr.**	**Min (µg/l)**	**Max (µg/l)**	**Medel (µg/l)**	**CV (%)**	**Medelhalt Riddarfjärden[1] (µg/l)**
Kadmium	0,05	0	<0,05	-	-	-	0,010
Krom	0,9	0	<0,9	-	-	-	0,56
Koppar	1	11	0,5	6	2,4	71	4,5
Nickel	0,6	12	1,6	4	2,3	26	3
Bly	0,6	1	<0,6	0,9	-	-	0,97
Zink	4	4	<4	28	-	-	5,1

[1] Referenshalterna är redovisade som genomsnittlig medelhalt under perioden 2000-2006, vilket innebär att medelhalterna enskilda år kan vara både högre och lägre än dessa värden.

Tabell 8. Statistik sammanställning av lösta halten av metaller i ytvatten från Drevviken jämfört med miljökvalitetsnormer för ytvatten.

		Uppmätta halter					Jämförvärde	
Ämnen	**Rapp.gr.**	**Antal > rapp.gr.**	**Min (µg/l)**	**Max (µg/l)**	**Medel (µg/l)**	**CV (%)**	**AA-MKN[1] (µg/l)**	**MAC-MKN[1] (µg/l)**
Kadmium	0,002	6	<0,002	0,022	0,0062	120	0,08	0,45
Krom	0,01	12	0,019	0,30	0,13	77	(3)	-
Koppar	0,1	12	1,2	7,1	3,1	66	(4)	-
Nickel	0,05	12	1,6	3,7	2,4	27	20	-
Bly	0,01	12	0,018	0,60	0,15	120	7,2	-
Zink	0,2	12	1,7	34	10	88	(8)	-

[1] AA MKN avser årsmedelvärdet och MAC MKN avser maximala acceptabla koncentrationen. Jämförvärden som anges inom parentes har inte status som MKN.

Årsmedelvärden av totala metallhalter i Drevviken ligger i samma storleksordning som i Riddarfjärden. Lösta halter av kadmium, nickel och bly ligger med marginal under sina respektive miljökvalitetsnormer (MKN) för ytvatten. Årsmedelhalten för krom ligger under, halten av koppar i nivå med och zink något över föreslaget gränsvärde för ytvatten. Årsmedelhalten av lösta fraktionen av zink och koppar ska ses med försiktighet eftersom det finns indikationer på att proverna kontaminerats.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

Totalhalterna av koppar och nickel samvarierar med varandra och lösta halten av de flesta metaller samvarierar med varandra. Totalhalterna av koppar och nickel samvarierar även med flertalet lösta halter av metaller förutom zink. Totalhalten av zink samvarierar inte med någon annan metall, varken lösta eller totalhalter.

4.1.4. Sammanfattning metaller i ytvatten

Nedan följer en kort sammanfattning av utvärderingen av analysdata från Årstadal, Blockhusudden och Drevviken:

- Samtliga prov för lösta halter tycks ha kontaminerats med zink och för Drevviken även med koppar.
- Variationen i totalhalter och lösta halter av metaller är i de flesta fall mycket stor.
- Årsmedelvärden av totala halter av koppar, nickel och zink från de tre lokalerna ligger i samma storleksordning som i Riddarfjärden.
- Lösta halter av kadmium, nickel och bly från de tre lokalerna ligger med marginal under sina respektive miljökvalitetsnormer för ytvatten.
- Lösta halter av krom ligger under, koppar i nivå med och zink något över föreslaget gränsvärde för ytvatten i de tre lokalerna.
- Generellt är medelhalterna i Årstadal och Blockhusudden likartade, medan löst kadmium samt total koppar och nickel är något lägre i Drevviken.
- Totalhalter och lösta halter av metaller samvarierar i de flesta fall med varandra i respektive lokal, undantag gäller dock för zink.
- Rapporteringsgränsen för totalhalter av kadmium och krom är för hög för att detektera dessa ämnen.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

4.2. Alkylfenoler i ytvatten

I Tabell 9 redovisas en statistisk sammanställning av uppmätta totalhalter av alkylfenoler i ytvatten från de tre lokalerna. Rapporteringsgränsen för alkylfenolerna ligger minst en faktor 10 under miljökvalitetsnormerna.

I bilaga 4 redovisas en sammanställning av samtliga alkylfenolanalyser tillsammans med uppgifter om avvikande provhantering. Av denna framgår att alla utom tre av de prov där alkylfenoler påträffades över rapporteringsgränsen var flaskorna trasiga. Uppmätta halter bör därför bedömas med försiktighet, eftersom det inte kan uteslutas att avvikande provhantering kan ha orsakat kontaminering av proverna. Förutsatt att proverna inte kontaminerats så visar resultaten följande:

- Oktylfenol påträffades endast i ett prov från Årstadal och aldrig i övriga provlokaler. Uppmätt halt från Årstadal ligger under miljökvalitetsnormen för årsmedelvärden (AA-MKN).
- Nonylfenol påträffades i flera prov över rapporteringsgränsen: 9 av 12 prov från Årstadal, 2 av 12 från Blockhusudden och 6 av 12 från Drevviken.
- Av de prov där nonylfenol påträffades var det 3 prov från Årstadal som inte hade trasiga flaskor.
- Variationen i halter av nonylfenol är stor (CV>100 %).
- Uppmätta halter av nonylfenol samvarierar inte med halter av metaller i ytvatten.
- Årsmedelhalten av nonylfenol från Årstadal och Drevviken överskrider miljökvalitetsnormen för årsmedelvärden (AA-MKN). Maxhalten av nonylfenol från Årstadal överskrider även miljökvalitetsnormen för högsta acceptabla halt (MAC-MKN).

Tabell 9. Statistik sammanställning av totalhalter av alkylfenoler i ytvatten från Årstadal, Blockhusudden och Drevviken år 2009 jämfört med miljökvalitetsnormer (MKN) för ytvatten.

		Uppmätta halter				Jämförvärde	
Lokal/Ämnen	Antal > rapp.gr.	Min (µg/l)	Max (µg/l)	Medel (µg/l)	CV (%)	AA-MKN[1] (µg/l)	MAC-MKN[1] (µg/l)
Årstadal							
4-tert-oktylfenol	1	<0,01	0,022	-	-	0,1	-
4-nonylfenol	9	<0,02	2,7	0,91	120	0,3	2,0
Blockhusudden							
4-tert-oktylfenol	0	<0,01	-	-	-	0,1	-
4-nonylfenol	2	<0,02	1,1	-	-	0,3	2,0
Drevviken							
4-tert-oktylfenol	0	<0,01	-	-	-	0,1	-
4-nonylfenol	6	<0,02	1,6	0,43	150	0,3	2,0

[1] AA MKN avser årsmedelvärdet och MAC MKN avser maximala acceptabla koncentrationen. Halter som anges inom parentes gäller inte i Sverige.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

5. Kontrollmål

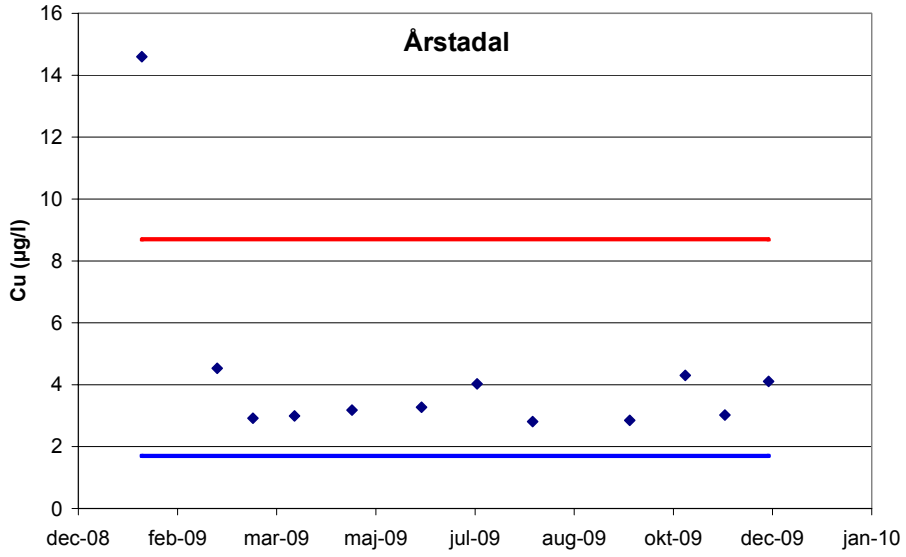
Kontrollmål för enskilda prov har beräknats för lösta halter av metaller enligt WSP (2008), vilka redovisas i Tabell 10. Halterna har antagits vara log-normal fördelade. Kontrollmålen anges som 95:e och 5:e percentilen för en log-normal fördelning och representerar ett troligt haltintervall. Med 12 prov per år är det rimligt att 1 prov per år hamnar utanför intervallet. Om fler prov hamnar utanför intervallet kan detta indikera en förändring. Kontrollmålen används för utvärdering av kommande års mätningar.

För att illustrera haltfördelningen över året samt kontrollmålen redovisas dessa för koppar vid respektive lokal i Figur 1 till Figur 3. Några enskilda prov för vissa metaller har avvikande höga halter, vilket bl.a. kan ses i Figur 1 för koppar vid Årstadal. Liknande anomalier har tidigare observerats i andra mätprogram. Dessa värden skulle kunna betraktas som outliers om det finns befog för att de inte representerar populationen. I dagsläget är det för tidigt att göra denna bedömning och det kan mycket väl vara så att även ”avvikande” höga halter representerar tillståndet i provlokalerna. En utvärdering av eventuella outliers rekommenderas efter 3 års mätningar, då ett större dataunderlag är tillgängligt. Det övre kontrollmålet för koppar vid Årstadal bör tills dess betraktas som ett preliminärt värde.

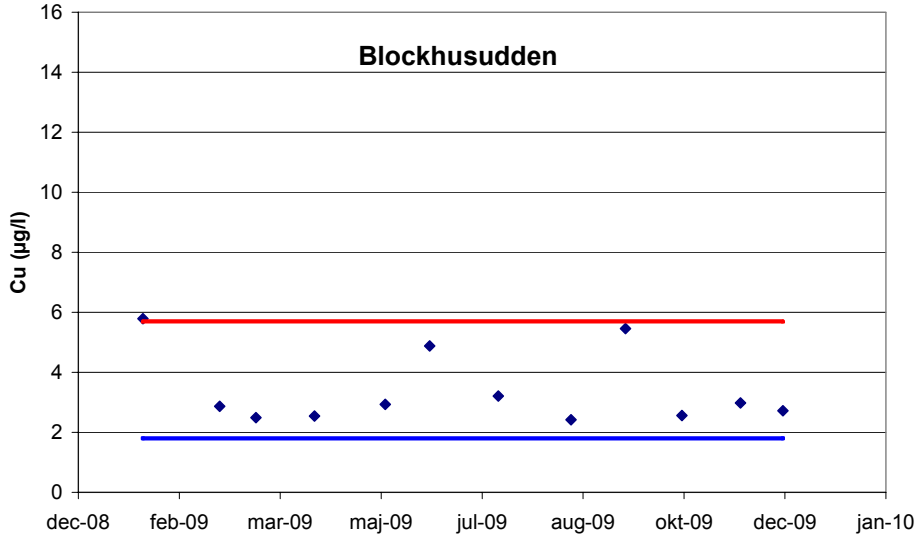
Tabell 10. Kontrollmål för stickprov av lösta halter av metaller i ytvatten vid Årstadal, Blockhusudden och Drevviken.

Kontrollmål	Kadmium	Krom	Koppar	Nickel	Bly	Zink
Årstadal						
95-perc	0,048	0,37	8,7	7,3	0,41	37
5-perc	0,0014	0,063	1,7	1,2	0,046	2,1
Blockhusudden						
95-perc	0,043	0,26	5,7	6,6	0,34	24
5-perc	0,0031	0,080	1,8	1,0	0,047	3,7
Drevviken						
95-perc	0,029	0,44	7,9	3,8	0,61	29
5-perc	0,00030	0,022	0,80	1,5	0,011	1,9

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

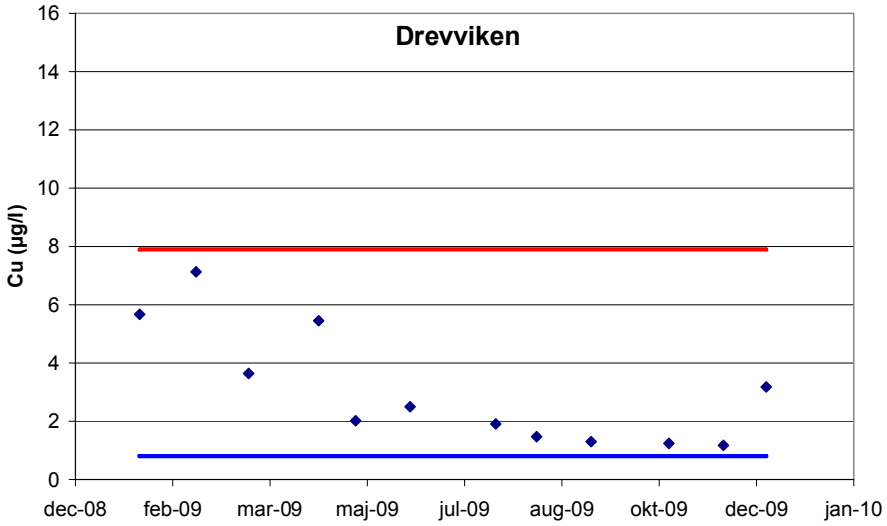


Figur 1. Koncentrationen av löst fraktion koppar vid Årstadal under 2009. Kontrollmål för 5- och 95-percentilen anges med blå respektive röd linje.



Figur 2. Koncentrationen av löst fraktion koppar vid Blockhusudden under 2009. Kontroll-mål för 5- och 95-percentilen anges med blå respektive röd linje.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc



Figur 3. Koncentrationen av löst fraktion koppar i Drevviken under 2009. Kontrollmål för 5- och 95-percentilen anges med blå respektive röd linje.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

6. Osäkerheter och felkällor

Under arbetes gång har osäkerheter och felkällor noterats. Dessa har presenterats löpande i ovanstående text, men sammanfattas även här. Följande osäkerheter och felkällor har identifierats:

- Totalhalter av kadmium och krom kan inte detekteras med nuvarande rapporteringsgränser.
- Provtagningskärl för metallprov var inte syradiskade.
- Filtrerade prov innehåller högre halter av zink, vilket indikerar att filtren kan ha bidragit till kontaminering av proverna.
- Provkärl för alkylfenolprov har gått sönder, vilket medfört en avvikande provhantering.
- Huvuddelen av de prov där alkylfenoler detekterades härrörde från trasiga flaskor, vilket tyder på att dessa prov har kontaminerats.

För att undvika liknande osäkerheter och felkällor i framtiden rekommenderas följande:

1. Byte av analysmetod för totalhalter av metaller med lägre rapporteringsgräns.
2. Kvalitetssäkring av provhantering och provberedning av metallprover bl.a. bör endast syradiskade kärl användas vid provtagning, fältblank bör analyseras från några provtillfällen och endast kvalitetssäkrade filter bör användas.
3. Prov till alkylfenolanalyser bör inte frysas utan analyseras löpande.

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

7. Referenser

Europaparlamentets och rådets direktiv 2008/105/EG

Naturvårdsverket (2008) Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen - Stöd till vattenmyndigheterna vid statusklassificering och fastställande av MKN. Rapport 5799.

WSP, 2008. Underlag till program för miljögiftsövervakning i Stockholms sjöar och vattendrag. Uppdrags nr. 10100026.

WSP Environmental

2010-02-11

Ann Helén Österås

John Sternbeck

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

Bilaga 1. Rapporteringsgränser för analyser

Tabell 11. Rapporteringsgränser för utförda analyser av metaller och alkylfenoler i ytvatten.

Ämne	Matris	Rapporteringsgräns (µg/l)
Cd	Vatten filtrerat/ofiltrerat	0,002/0,05
Cr	Vatten filtrerat/ofiltrerat	0,01/0,9
Cu	Vatten filtrerat/ofiltrerat	0,1/1
Ni	Vatten filtrerat/ofiltrerat	0,05/0,6
Pb	Vatten filtrerat/ofiltrerat	0,01/0,6
Zn	Vatten filtrerat/ofiltrerat	0,2/4
4-tert-oktylfenol	Vatten ofiltrerat	0,01
4-nonylfenol, grenad	Vatten ofiltrerat	0,02

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

Bilaga 2. Protokoll för avvikande provhantering för alkylfenolprover

Plats	Månad	Datum	Volym ml	Kommentar
Årstadal	Januari	19	1400	Trasig/återfryst
	Februari	26	1350	Båda trasiga
	Mars	16	1500	Trasig
	April	6	1450	Båda trasiga
	Maj	5	1150	
	Juni	9	1450	
	Juli	7	1500	
	Augusti	4	1300	
	September	22	1350	Trasig
	Oktober	20	1550	
	November	9	1450	Båda trasiga
	December	1		
Blockhusudden	Januari	19	1400	Återfryst
	Februari	26	1400	Trasig
	Mars	16	750	En flaska förlorad
	April	14	1450	
	Maj	19	1600	
	Juni	10	1600	
	Juli	14	1400	
	Augusti	19	1450	
	September	15	1400	
	Oktober	13	1600	
	November	11	1600	
	December	2		
Drevviken	Januari	20	1400	Trasig
	Februari	18	1350	Trasig
	Mars	17	1650	
	April	22	1600	Trasig
	Maj	11	1400	Trasig
	Juni	8	1400	Trasig
	Juli	22	1600	
	Augusti	12	1400	
	September	9	1500	
	Oktober	19	1600	Trasig
	November	16	1500	Trasig
	December	8		

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc

Bilaga 3. Sammanställning metallanalyser ytvatten

Årstadal

Tabell 12. Totalhalter av metaller (µg/l) i ytvatten från Årstadal.

Provnummer	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Årstadal 090119 ofiltr,	<0,05	<0,9	11,9	3,21	0,763	27,3
Årstadal 090226 ofiltr,	<0,05	<0,9	4,31	2,61	<0,6	4,96
Årstadal 090316 ofiltr,	<0,05	<0,9	3,04	3,44	<0,6	4,58
Årstadal 090406 ofiltr,	<0,05	<0,9	5,31	3,83	<0,6	8,37
Årstadal 090505 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,64	2,74	<0,6	<4
Årstadal 090609 ofiltr,	<0,05	<0,9	3,71	2,29	0,739	4,81
Årstadal 090707 ofiltr,	<0,05	<0,9	7,03	2,55	<0,6	7,5
Årstadal 090804 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,86	2,88	<0,6	<4
Årstadal 090922 ofiltr,	<0,05	<0,9	3,26	2,53	<0,6	<4
Årstadal 091020 ofiltr,	<0,05	<0,9	5,16	12,1	<0,6	47,3
Årstadal 091109 ofiltr,	<0,05	<0,9	3,09	2,31	<0,6	4,81
Årstadal 091201	<0,05	<0,9	2,55	2,41	<0,6	<4

Tabell 13. Lösta halter av metaller (µg/l) i ytvatten från Årstadal.

Provnummer	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Årstadal 090119 filtr,	0,0252	0,309	14,6	3,49	0,379	36,4
Årstadal 090226 filtr,	0,0083	0,372	4,53	2,79	0,311	5,53
Årstadal 090316 filtr,	0,0069	0,23	2,92	2,56	0,0706	6,64
Årstadal 090406 filtr,	0,0078	0,177	2,99	2,49	0,0923	6,3
Årstadal 090505 filtr,	0,0049	0,166	3,18	2,63	0,0852	4,8
Årstadal 090609 filtr,	0,0036	0,13	3,27	2,44	0,121	6,21
Årstadal 090707 filtr,	0,0066	0,116	4,03	2,39	0,156	7,33
Årstadal 090804 filtr,	0,0044	0,113	2,81	2,48	0,111	5,89
Årstadal 090922 filtr,	0,0021	0,106	2,85	2,54	0,142	5,7
Årstadal 091020 filtr,	0,1	0,151	4,3	14	0,323	57,5
Årstadal 091109 filtr,	0,0086	0,0637	3,02	2,38	0,0615	6,42
Årstadal 091201	0,0069	0,12	4,11	2,72	0,11	11,3

Blockhusudden

Tabell 14. Totalhalter av metaller (µg/l) i ytvatten från Blockhusudden.

Provnummer	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Blockhusudden 090119 ofiltr,	<0,05	<0,9	6,33	2,56	0,659	18,7
Blockhusudden 090226 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,63	1,87	<0,6	5,02
Blockhusudden 090316 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,48	2,36	<0,6	<4
Blockhusudden 090414 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,94	2,22	<0,6	<4
Blockhusudden 090519 ofiltr,	<0,05	<0,9	4,62	2,59	0,768	13,4
Blockhusudden 090610 ofiltr,	<0,05	<0,9	3,1	1,69	<0,6	5,65
Blockhusudden 090714 ofiltr,	<0,05	<0,9	17,8	3,43	1,46	19,4
Blockhusudden 090819 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,38	2,16	<0,6	<4
Blockhusudden 090915 ofiltr,	<0,05	<0,9	9,01	2,29	<0,6	5,25
Blockhusudden 091013 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,54	4,62	<0,6	12,1
Blockhusudden 091111 ofiltr,	<0,05	<0,9	3,84	13	<0,6	19,2
Blockhusudden 091202	<0,05	<0,9	2,2	1,71	<0,6	<4

Tabell 15. Lösta halter av metaller (µg/l) i ytvatten från Blockhusudden.

Provnummer	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Blockhusudden 090119 filtr,	0,0337	0,286	5,79	2,72	0,294	18,3
Blockhusudden 090226 filtr,	0,0173	0,219	2,87	1,86	0,187	5,51
Blockhusudden 090316 filtr,	0,0112	0,195	2,49	2,22	0,0548	5,09
Blockhusudden 090414 filtr,	0,0065	0,15	2,54	2,35	0,0781	5,63
Blockhusudden 090519 filtr,	0,0112	0,13	2,93	2,06	0,135	7,87
Blockhusudden 090610 filtr,	0,0166	0,133	4,88	2,06	0,164	12,2
Blockhusudden 090714 filtr,	0,0066	0,11	3,21	2,18	0,0896	6,14
Blockhusudden 090819 filtr,	0,0096	0,112	2,42	1,85	0,0922	7,31
Blockhusudden 090915 filtr,	0,0148	0,172	5,46	2,5	0,268	13,6
Blockhusudden 091013 filtr,	0,0122	0,116	2,56	3,54	0,106	14,1
Blockhusudden 091111 filtr,	0,0284	0,13	2,98	12,1	0,206	25,2
Blockhusudden 091202	0,0021	0,09	2,72	2,26	0,0687	8,85

Drevviken

Tabell 16. Totalhalter av metaller (µg/l) i ytvatten från Drevviken.

Provnummer	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Drevviken 090120 ofiltr,	<0,05	<0,9	5,98	3,62	0,904	27,8
Drevviken 090218 ofiltr,	<0,05	<0,9	3,81	3,26	<0,6	7
Drevviken 090317 ofiltr,	<0,05	<0,9	4,58	2,24	<0,6	8,17
Drevviken 090422 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,48	2,46	<0,6	<4
Drevviken 090511 ofiltr,	<0,05	<0,9	1,64	2,52	<0,6	<4
Drevviken 090608 ofiltr,	<0,05	<0,9	2,97	2,57	<0,6	5,08
Drevviken 090722 ofiltr,	<0,05	<0,9	1,45	2,33	<0,6	<4
Drevviken 090812 ofiltr,	<0,05	<0,9	1,31	1,94	<0,6	<4
Drevviken 090909 ofiltr,	<0,05	<0,9	1,39	1,93	<0,6	<4
Drevviken 091019 ofiltr,	<0,05	<0,9	1,12	1,8	<0,6	<4
Drevviken 091116 ofiltr,	<0,05	<0,9	1,04	1,78	<0,6	<4
Drevviken 091208	<0,05	<0,9	<1	1,59	<0,6	<4

Tabell 17. Lösta halter av metaller (µg/l) i ytvatten från Drevviken.

Provnummer	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Drevviken 090120 filtr,	0,0224	0,302	5,67	3,74	0,595	34
Drevviken 090218 filtr,	0,0085	0,264	7,13	2,9	0,24	8,44
Drevviken 090317 filtr,	0,013	0,21	3,64	2,02	0,329	11
Drevviken 090422 filtr,	0,0176	0,283	5,45	3,26	0,2	16,9
Drevviken 090511 filtr,	0,0022	0,0188	2,02	2,82	0,056	7,6
Drevviken 090608 filtr,	0,0048	0,0853	2,5	2,55	0,107	5,65
Drevviken 090722 filtr,	<0,002	0,0775	1,91	2,09	0,0512	1,73
Drevviken 090812 filtr,	<0,002	0,0631	1,47	1,73	0,0309	4,18
Drevviken 090909 filtr,	<0,002	0,0634	1,3	1,58	0,0177	5,12
Drevviken 091019 filtr,	<0,002	0,0621	1,24	1,87	0,0261	4,92
Drevviken 091116 filtr,	<0,002	0,0565	1,17	1,99	0,0308	6,4
Drevviken 091208	<0,002	0,104	3,18	2,43	0,0714	12,7

Bilaga 4. Sammanställning alkylfenolanalyser ytvatten

Tabell 18. Uppmätta halter av alkylfenoler (µg/l) i ytvatten vid tre lokaler i Stockholm under år 2009 samt kommentarer om trasiga alt. förlorade flaskor vid provhanteringen.

Provnummer	4-tert-oktylfenol	4-nonylfenol	Kommentar
Årstadal Jan 19	<0,01	0,74	Trasig/återfryst
Årstadal Feb 26	0,022	2,74	Båda trasiga
Årstadal Mar 16	<0,01	0,37	Trasig
Årstadal Apr 6	<0,01	0,22	Båda trasiga
Årstadal Maj 5	<0,01	<0,02	
Årstadal Juni 9	<0,01	1,93	
Årstadal Juli 7	<0,01	2,6	
Årstadal Aug 4	<0,01	0,24	
Årstadal Sep 22	<0,01	1,96	Trasig
Årstadal Okt 20	<0,01	<0,02	
Årstadal Nov 9	<0,01	0,066	Båda trasiga
Årstadal Dec 01	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Jan 19	<0,01	0,033	Återfryst
Blockhusudden Feb 26	<0,01	1,08	Trasig
Blockhusudden Mar 16	<0,01	<0,02	En flaska förlorad
Blockhusudden Apr 14	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Maj 19	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Juni 10	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Juli 14	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Aug 19	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Sep 15	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Okt 13	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Nov 11	<0,01	<0,02	
Blockhusudden Dec 02	<0,01	<0,02	
Drevviken Jan 20	<0,01	0,18	Trasig
Drevviken Feb 18	<0,01	0,044	Trasig
Drevviken Mar 17	<0,01	<0,02	
Drevviken Apr 22	<0,01	1,62	Trasig
Drevviken Maj 11	<0,01	1,22	Trasig
Drevviken Juni 8	<0,01	0,49	Trasig
Drevviken Juli 22	<0,01	<0,02	
Drevviken Aug 12	<0,01	<0,02	
Drevviken Sep 9	<0,01	<0,02	
Drevviken Okt 19	<0,01	1,55	Trasig
Drevviken Nov 16	<0,01	<0,02	Trasig

L:\365x\2009\10129776 Analystjänster för miljögiftsövervakning\C-Genomförande\24-Slutversioner\Miljöövervakning ytvatten Stockholm_slutrapport_100211.doc