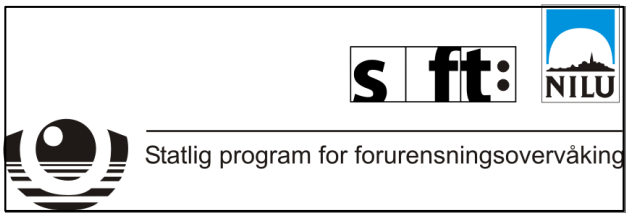
Tidstrender i atmosfæriske konsentrasjoner av tungmetaller og persistente organiske miljøgifter

Rapport:	NILU OR 67/2003
TA-nummer:	TA-1980/2003
ISBN-nummer	82-425-1499-2
Oppdragsgiver:	Statens forurensningstilsyn
Utførende institusjon:	Norsk institutt for luftforskning (NILU)
Forfattere:	Torunn Berg, Roland Kallenborn, Stein Manø og Hilde Th. Uggerud

Tidstrender i atmosfæriske konsentrasjoner av tungmetaller og persistente organiske miljøgifter

Rapport 883/03



Innhold

Sammendrag **4**

1. Innledning **5**

2. Metode **6**
2.1 Måledata 6
2.2 Statistikk 8

3. Tidstrender for tungmetallkonsentrasjoner **10**
3.1 Lista 10
3.1.1 Tungmetaller i luft 10
3.1.2 Tungmetaller i nedbør 10
3.2 Birkenes 13
3.2.1 Tungmetaller i nedbør 13
3.3 Zeppelinstasjonen 14
3.3.1 Tungmetaller i luft 14
3.4 Diskusjon, tungmetaller 15

4. Tidstrender for POP konsentrasjoner **16**
4.1 Lista 16
4.1.1 POP i luft 16
4.1.2 POP i nedbør 17
4.2 Ny-Ålesund 18
4.2.1 PCB i luft 18
4.2.2 PAH i luft 18
4.2.3 Klorpesticider i luft 21
4.3 Diskusjon, persistente organiske miljøgifter (POP) 22

5. Referanser **24**

Sammendrag

Som et viktig ledd i den nasjonale miljøovervåkingen er det blitt gjennomført langtidsovervåking av utvalgte miljøgifter ved de norske bakgrunnsstasjonene Lista, Birkenes og Zeppelinstasjonen (Ny-Ålesund). Utvalgte tungmetaller og persistente organiske miljøgifter (POP) er blitt analysert og overvåket over en periode på mellom 7 og 27 år (avhengig av komponent og stasjon). Disse nasjonale overvåkingsprogrammene er også blitt integrert i internasjonale overvåkingsprogrammer for å sette våre nasjonale resultater inn i et internasjonal perspektiv.

Langtidsprogrammene for bakgrunnsstasjonene er utviklet for å

a) brukes som kontrollfunksjon (studere om statlige reguleringer viser effekter i miljøet) og for å kunne iverksette tiltak i tilfelle akutt nivåøkning.
b) bestemme det "naturlige" bakgrunnsnivået (som er et nødvendig grunnlag for reguleringstiltak).
c) fungere som "indikatorverktøy". Minimale forandringer i nivå og fordeling oppdaget i dette datamaterialet kan være et første signal for større "globale" forandringer senere.

I dette prosjektet ble det gjennomført en første trendanalyse basert på årsmiddelverdier for å undersøke om klare tidstrender kan identifiseres i det tilgjengelige datamaterialet.

Tungmetaller:
Datamaterialet for nedbør fra spesielt Birkenes (27 år), men også for Lista (13 år) er tilstrekkelig til å si noe om trender. Birkenes-dataene viser at for kadmium (Cd) og bly (Pb) i nedbør samsvarer trendene som er funnet med reduksjonen av europeiske utslipp i løpet av åttitallet. Både Birkenes- og Lista-dataene viser imidlertid også en nedgang fra 1990 til 2002. Luftmålingene kom i gang noe senere og fanget derfor ikke opp så mye av utslippsreduksjonen. Den dokumenterte nedgangen i kvikksølv (Hg)-utslipp gjenspeiles derfor heller ikke for Hg i luft fra Lista og Zeppelinstasjonen.

Persistente organiske miljøgifter (POP) inkludert:
For POP er overvåkingsperioden fremdeles for kort til å kunne trekke entydige konklusjoner. I tillegg er det generelle konsentrasjonsnivået svært lavt slik at tolkningen av trender er forbundet med økt statistisk usikkerhet. Begrensninger i bruk av heksaklorcykloheksaner (HCH) som pesticid i landbruk gjenspeiles i trendanalyser. En klar avtagende trend ble funnet for α-HCH i luft og nedbør fra Lista og luft fra Zeppelinstasjonen. Også heksaklorbenzen (HCB) viser en avtagende tendens i luft fra Lista. Ingen tydelig stigende eller avtagende tendens kan bekreftes for polyklorerte bifenyler (PCB) i luft fra Zeppelinstasjonen selv om bruken og utslipp er betydelig redusert i de siste 10 år. Grunnen ligger antageligvis i den tungt nedbrytbare karakteren til disse stoffene. Begrensende tiltak og utslippsreduksjon av polyaromatiske hydrokarboner (PAH) i Europa antas å være hovedgrunn til den kontinuerlige nedgangen i luftkonsentrasjoner ved Zeppelinstasjonen.

Resultatene viser at avtagende trender for noen komponentgrupper kan påvises. Likevel er datagrunnlaget fremdeles for lite for de fleste stoffene til å kunne tegne et entydig bilde. Det er også i samsvar med konklusjonene som Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) har offentliggjort under avslutningen av AMAP fase II (Rovaniemi, oktober 2002). Det anbefales derfor å videreføre overvåkingsprogrammene i framtiden.

1. Innledning

Norsk institutt for luftforskning (NILU) har drevet overvåking av tungmetaller og persistente organiske miljøgifter (”persistent organic pollutants” = POP) i luft og nedbør ved norske overvåkingsstasjoner i en årrekke. I denne rapporten er denne type data fra målestasjonene Lista, Birkenes og Zeppelinstasjonen (Ny-Ålesund) gjennomgått og analysert for å se på eventuelle endringer i de atmosfæriske konsentrasjoner over tid. Denne form for analyse er særlig viktig for å knytte sammen vitenskapelige og politiske prosesser. En beskrivelse av tidstrender er et mål som kan brukes i vurderinger av grunnleggende strategier for å forbedre miljøets tilstand. Dokumentasjon av utviklingen av forurensningssituasjonen er viktig både for å iverksette nye tiltak og evaluere effekten av tidligere tiltak

2. Metode

2.1 Måledata

Dataene som er benyttet er fra det nasjonale overvåkingsprogrammet "Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør" (Aas et al., 2003), men de inngår også i ulike internasjonale programmer. Lista-dataene rapporteres til OSPAR/CAMP (Oslo Paris Commision/Comprehensive Atmospheric Monitoring Programme) som har som formål å overvåke tilførsler av forurensninger til Nordsjøen. Birkenes-dataene inngår i EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) og dataene fra Zeppelinstasjonen inngår i AMAP. Alle dataene ligger i NILUs EBAS-database. Detaljerte beskrivelser om prøvetaking og kjemiske analyser finnes i Aas et al. (2003). Tabell 1 og Tabell 2 gir en oversikt over hvilke måledata som eksisterer for henholdsvis tungmetaller og POP fra Lista, Birkenes og Zeppelinstasjonen. Dataanalysene som er gjennomført, er basert på alle tilgjengelige data. Siden både Zeppelinstasjonen, Birkenes og Lista er norske bakgrunnsstasjoner, er nivået for de fleste undersøkte stoffene svært lavt og nær deteksjonsgrensen. Dette gjelder spesielt for Zeppelinstasjonen, hvor nivået av både tungmetall og POP er svært lavt.

Som et ledd i NILUs kvalitetssikringsprogram har vi derfor før trendanalysen fjernet samtlige verdier som var flagget med interferens i kromatogram eller som kontaminert prøve. Verdier mindre enn deteksjonsgrensen er satt lik halve deteksjonsgrensen. Datasett hvor mer enn 50% av dataene er under deteksjons grensen er ikke inkludert. Dette for å kunne gjennomføre en forsvarlig dataanalyse. Til tross for dette er datamaterialet som danner grunnlaget for denne analysen basert på svært lave nivåer, som ofte ligger nær deteksjonsgrensen. Et slikt datagrunnlag begrenser muligheten for tolkningen betraktelig og gir oss en økt statistisk usikkerhet.

Tabell 1: Oppsummering over hvilke tungmetaller som er målt, samt hvor og når de er målt.

	Lista		Birkenes	Zeppelinstasjonen
	Luft	Nedbør	Nedbør	Luft
bly (Pb)	1991-2002	1990-2002	1976-2002	1994-2002
kadmium (Cd)	1991-2002	1990-2002	1976-2002	1994-2002
sink (Zn)	1991-2002	1990-2002	1976-2002	1994-2002
nikkel (Ni)	1991-2002	1990-2002		1994-2002
arsen (As)	1991-2002	1990-2002		1994-2002
kopper (Cu)	1991-2002	1990-2002		1994-2002
krom (Cr)	1991-2002	1990-2002		1994-2002
kobolt (Co)		1996-2002		1994-2002
vanadium (V)				1994-2002
kvikksølv (Hg)	1992-2002	1990-2002		1994-2002
mangan (Mn)				1994-2002

Tabell 2: Oppsummering over hvilke POP som er målt, samt hvor og når de er målt.

	Lista		Zeppelinstasjonen
	Luft	Nedbør	Luft
α-HCH	1991-2002	1991-2002	1993-2002
γ-HCH	1991-2002	1991-2002	1993-2002
HCB	1991-2002	1991-2002	1993-2002
α-HCH			1993-2002
cis-CD			1993-2002
cis_NO			1993-2002
op-DDD			1994-2002
op-DDE			1994-2002
op-DDT			1994-2002
pp-DDD			1994-2002
pp-DDE			1994-2002
pp-DDT			1994-2002
trans-CD			1993-2002
trans-NO			1993-2002
PCB-18			1997-2002
PCB-28			1996-2002
PCB-31			1993-2002
PCB-33			1997-2002
PCB-37			1997-2002
PCB-47			1997-2002
PCB-52			1993-2002
PCB-60			1998-2002
PCB-66			1997-2002
PCB-74			1997-2002
PCB-99			1997-2002
PCB-101			1993-2002
PCB-105			1993-2002
PCB-114			1997-2002
PCB-118			1993-2002
PCB-122			1998-2002
PCB-123			1997-2002
PCB-128			1997-2002
PCB-138			1993-2002
PCB-141			1997-2002
PCB-149			1997-2002
PCB-153			1993-2002
PCB-156			1993-2002
PCB-157			1997-2002
PCB-167			1997-2002
PCB-170			1997-2002
PCB-180			1993-2002
PCB-183			1997-2002
PCB-187			1997-2002
PCB-189			1997-2002
PCB-194			1998-2002
PCB-206			1997-2002
PCB-209			1997-2002

Tabell 2, forts.

1-methyl-naphtalene			1994-2002
1-methyl-phenanthrene			1994-2002
2-methyl-anthracene			1994-2002
2-methyl-naphtalene			1994-2002
2-methyl-phenanthrene			1994-2002
3-methyl-phenanthrene			1998-2002
9-methyl-phenanthrene			1998-2002
acenaphtene			1996-2002
acenaphtylene			1994-2002
anthracene			1994-2002
benz-a-anthracene			1994-2002
benzo-a-fluoranthene			1994-2002
benzo-a-fluorene			1994-2002
benzo-b-fluorene			1994-2002
benzo-bjk-fluoranthene			1994-2002
benzo-a-pyrene			1994-2002
benzo-e-pyrene			1994-2002
benzo-ghi-perylene			1994-2002
benzo-ghi-fluoranthene			1994-2002
biphenyl			1994-2002
chrysene-triphenyl			1994-2002
coronene			1994-2002
cyklopenta-cd-pyrene			1994-2002
dibenzo-ac_ah_anthracene			1994-2002
dibenzo-ae-pyrene			1998-2002
dibenzo-ah-pyrene			1998-2002
dibenzo-ai-pyrene			1998-2002
dibenzofuran			1994-2002
dibenzothiophene			1994-2002
fluoranthene			1994-2002
fluorene			1994-2002
inden-123cd-pyrene			1994-2002
naptalene			1994-2002
perylene			1994-2002
phenanthrene			1994-2002
pyrene			1994-2002
retene			1994-2002

2.2 Statistikk

En full undersøkelse av endringer i den atmosfæriske kvaliteten på norske bakgrunnsstasjoner er en meget lang og omfattende prosess. Det nødvendige første steget i denne omfattende prosessen kan imidlertid være å utarbeide en enkel grafisk framstilling av utvalgte parametre og sette opp hypoteser om mulige trender. Deretter følger komplekse statistiske tester for eventuelt å forkaste hypotesene.

I tillegg til grafisk framstilling har vi i denne rapporten brukt den ikke-parametriske "Mann-Kendall-testen" på årlige middelverdier for å beregne signifikante trender i tungmetall- og POP-konsentrasjoner på norske bakgrunnsstasjoner. Mann-Kendall-testen har etter hvert blitt

en vitenskapelig akseptert metode når en, som her, mangler enkelte verdier, når datasettene ikke er normalfordelte e.lign. I tillegg har vi brukt "Sens estimater av trender" for å kvantifisere størrelsen på mulige trender. Mann-Kendall-test og Sens estimater av trender er gjennomført med programmet MAKESENS (Salmi et al., 2002; Gilbert, 1997) som er et viktig verktøy blant EMEP-medlemmene for å analysere trender i data for atmosfæriske forurensninger. I Mann-Kendall-testen benyttes en ikke-parametrisk S-test i de tilfeller hvor det er mindre enn ti datapunkter (her: mindre enn ti årsmiddelverdier), mens det i de tilfeller hvor det er ti eller flere datapunkter (her: mer enn ti årsmiddelverdier) brukes normal tilnærming. Prosentilverdier blir bare beregnet i den siste kategorien.

I tabeller er endring oppgitt som helning (beste estimat av Sens trend) sammen med nedre grense (Sens trendestimat ved -95% konfidensintervall) og øvre grense (Sens trendestimat ved +95% konfidensintervall). Beregningen av midlere endring for perioden er basert på 2. ordens polynomregresjon, mens helningskoeffisienten ligger innen Sens trendestimator. Figurene viser datapunkter (svarte dotter). For dataserier med mer enn 10 punkter og med konfidens-intervall på 95% eller høyere viser figurene i tillegg Sens trendestimat (heltrukket linje) samt linjene for ± 95% konfidensintervall (brutte linjer). Det er valgt å bruke årsmidler for at resultatene skal være sammenlignbare med arbeidet som utføres i EMEP-programmet.

3. Tidstrender for tungmetallkonsentrasjoner

3.1 Lista

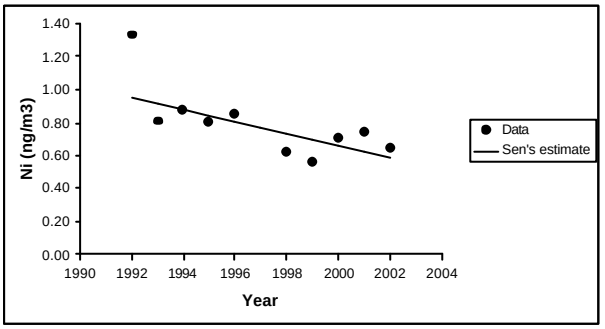
3.1.1 Tungmetaller i luft

Tabell 3 viser resultater av trendanalyse utført på årsmidler av målte konsentrasjoner i luft for sju tungmetaller. Bare Ni viser en signifikant trend, og har hatt en reduksjon i konsentrasjonen på 38% i denne perioden. Det eksisterer også et halvt årssett for 1991, men disse er ikke tatt med, da de antatt høyeste vinterkonsentrasjonene ikke er med. I Figur 1 er årsmiddel-konsentrasjoner av Ni vist.

Tabell 3: Trendanalyse for tungmetaller i luft på Lista (Forklaring av tabell: se kap. 2.2).

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring, ng/m^3 pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre grense	
Pb	luft	1992	2002	ingen trend				
Cd	luft	1992	2002	ingen trend				
Hg	luft	1992	2002	ingen trend				
Zn	luft	1992	2002	ingen trend				
Ni	luft	1992	2002	95%		-0.037		-38%
As	luft	1992	2002	ingen trend				
Cu	luft	1992	2002	ingen trend				

+ = økning, - = reduksjon.



Figur 1: Tidstrend for Ni i aerosoler på Lista. I tillegg til datapunkter (svarte dotter) viser figuren også Sens trendestimat (heltrukket linje).

3.1.2 Tungmetaller i nedbør

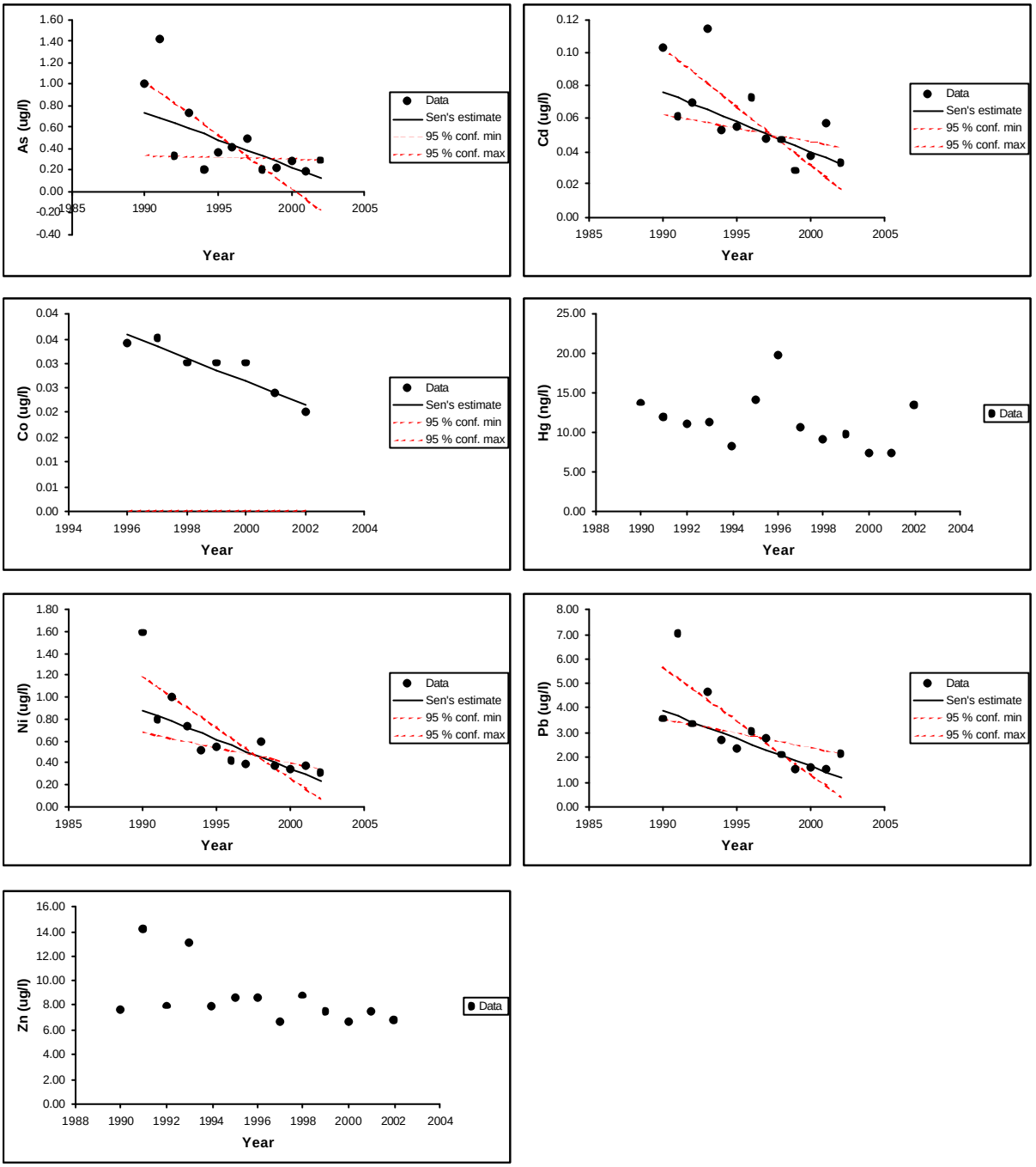
Tabell 4 viser resultater av trendanalyse utført på data for tungmetaller i nedbør fra Lista som for de fleste omfatter 13 år. I motsetning til luftdata fra samme stasjon viser flere tungmetaller i nedbør signifikante reduksjoner i løpet av årene: Pb: 69%, Cd: 58%, Hg: 39%, Zn: 26%, Ni: 73%, As: 44% og Co: 39%. Figur 2 viser årsmiddelkonsentrasjoner av alle de målte metallene.

Cr har nivåer som ligger nær og under deteksjonsgrensene og det er derfor ikke utført trendanalyse på dette metallet.

Tabell 4: Trendanalyse for tungmetaller i nedbør på Lista (forklaring av tabell: se kap. 2.2).

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring µg/l pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre Grense	
Pb	nedbør	1990	2002	99%	-0,438	-0,221	-0,118	-69%
Cd	nedbør	1990	2002	99%	-0,007	-0,004	-0,002	-58%
Hg*	nedbør	1990	2002	90%	-0,858	-0,402	0,226	-39%
Zn	nedbør	1990	2002	90%	-0,677	-0,196	0,043	-26%
Ni	nedbør	1990	2002	99,9%	-0,093	-0,054	-0,028	-73%
As	nedbør	1990	2002	95%	-0,100	-0,051	-0,004	-44%
Cu	nedbør	1990	2002	ingen trend				
Co	nedbør	1996	2002	95%		-0,002		-39%

+ = økning, - = reduksjon.
Hg har enhet ng/l.



Figur 2: Tidstrender for As, Cd, Co, Hg, Ni, Pb og Zn i nedbør på Lista. Figurene viser datapunkter (svarte dotter); Sens trendestimat (heltrukken linje) for dataserier med konfidensintervall 95% eller høyere; linjene for ± 95% konfidensintervall (brutte linjer) for datasett med mer enn 10 punkter og konfidensintervall 95% eller høyere.

3.2 Birkenes

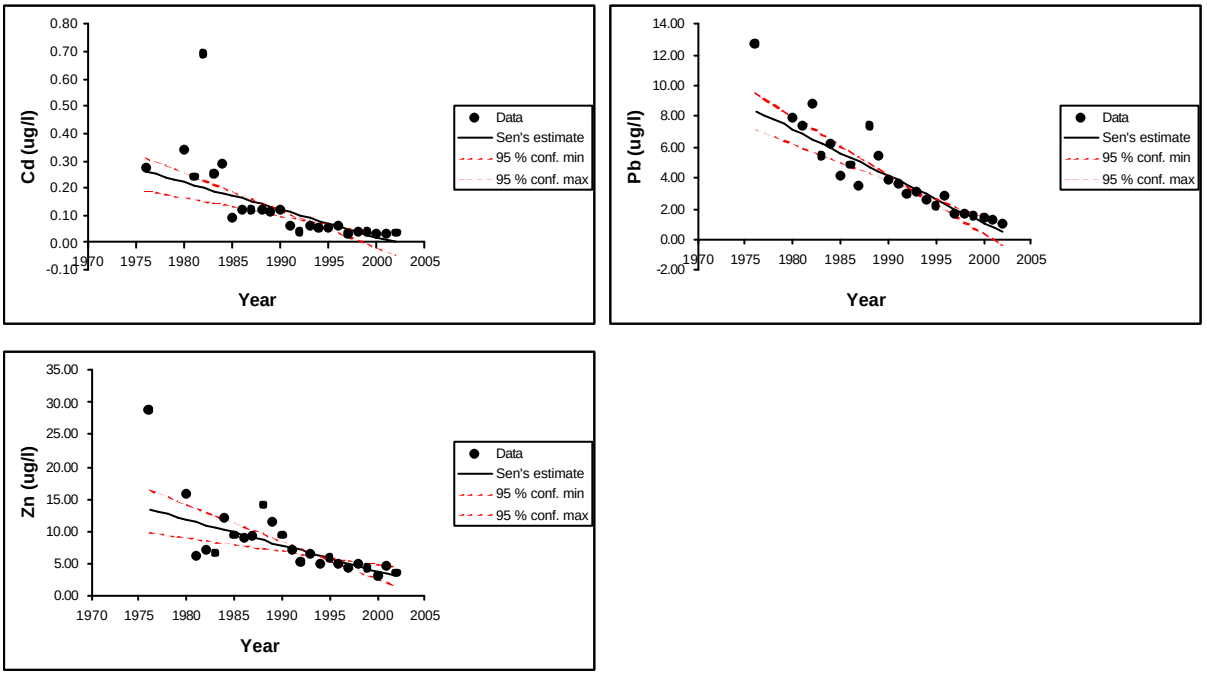
3.2.1 Tungmetaller i nedbør

Tabell 5 viser resultater av trendanalyse utført på data for tungmetaller i nedbør som omfatter 27 år. Dataserien for Birkenes går over mer enn dobbelt så mange år som den for Lista og det er høyere signifikans (99,9%) for Cd, Pb, og Zn på Birkenes enn for måleserien fra Lista (90-95%). Reduksjonene er på 98%, 94% og 77% for henholdsvis Cd, Pb og Zn. Figur 3 viser årsmiddelkonsentrasjoner av disse metallene.

Tabell 5: Trendanalyse for tungmetaller i nedbør på Birkenes (forklaring av tabell: se kap. 2.2).

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring, µg/l pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre grense	
Pb	nedbør	1976	2002	99,9%	-0,380	-0,302	-0,238	-94%
Cd	nedbør	1976	2002	99,9%	-0,014	-0,010	-0,006	-98%
Zn	nedbør	1976	2002	99,9%	-0,575	-0,500	-0,050	-77%

+ = økning, - = reduksjon.



Figur 3: Tidstrender for Cd, Pb og Zn i nedbør på Birkenes. I tillegg til datapunkter (svarte dotter) viser figurene også Sens trendestimat (heltrukket linje) samt linjene for ± 95% konfidensintervall (brutte linjer).

3.3 Zeppelinstasjonen

3.3.1 Tungmetaller i luft

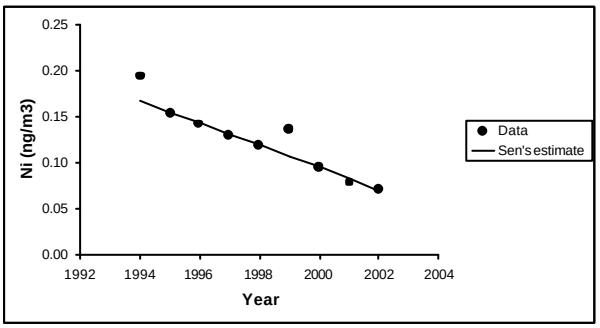
Tabell 6 viser resultater av trendanalyse utført på data for tungmetaller i luft fra Zeppelinstasjonen som omfatter 9 år. Bare Ni viser en signifikant trend med en reduksjon på 58%. Figur 4 viser årsmidler av metallkonsentrasjonene målt ved Zeppelinstasjonen.

Tungmetallkonsentrasjonene i luft ved Zeppelinstasjonen er imidlertid generelt veldig lave, og elementer som As, Cd, Cr, Co og Ni ligger svært nær deteksjonsgrensene, noe som gjør trendanalyser vanskelig.

Tabell 6: Trendanalyse for tungmetaller i luft på Zeppelinstasjonen, Ny-Ålesund (forklaring av tabell: se kap. 2.2).

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring ng/m ^{3} pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre grense	
Pb	luft	1994	2002	ingen trend				
Hg	luft	1994	2002	ingen trend				
Cd	luft	1994	2002	ingen trend				
Cu	luft	1994	2002	ingen trend				
Zn	luft	1994	2002	ingen trend				
Cr	luft	1994	2002	ingen trend				
Ni	luft	1994	2002	99,9%		-0,012		-58%
Co	luft	1994	2002	ingen trend				
Mn	luft	1994	2002	ingen trend				
V	luft	1994	2002	ingen trend				
As	luft	1994	2002	ingen trend				

+ = økning, - = reduksjon.



Figur 4: Tidstrender for Ni i luft på Zeppelinstasjonen. I tillegg til datapunkter (svarte dotter) viser figuren også Sens trendestimat (heltrukket linje).

3.4 Diskusjon, tungmetaller

Konsentrasjoner av tungmetaller i luft og nedbør på Lista og Birkenes er i hovedsak påvirket av endringer i europeiske utslipp. Det finnes utslippsoversikter for Cd, Pb og Hg:

Resultatene fra Birkenes samsvarer med reduksjonen i utslippene av Cd: Europeiske utslipp av kadmium har blitt redusert fra omlag 900 tonn i 1990 (Pacyna, 1996) til omlag 360 tonn i andre halvdel av 1990-årene (Pacyna og Pacyna, 2001). På verdensbasis er utslippene endret fra omlag 7500 tonn pr år på åttitallet til omlag 3000 tonn pr år i andre halvdel av nittitallet (Pacyna og Pacyna, 2001). Hovedkilder til kadmiumutslipp er "non-ferrous" metallproduksjon, stasjonær fossil forbrenning og avfallsforbrenning. Reduksjonen av kadmiumutslipp skyldes at det er tatt i bruk effektive rensesystemer på en stor del av utslippskildene (Pacyna et al., 2002). Både i Europa og på verdensbasis har utslippene blitt redusert med 60% fra midten av åttitallet til midten av nittitallet. Også Cd-nivået i nedbør ved Lista viser signifikante reduksjoner, men datasettet her startet først i 1990. Ingen trender kan imidlertid sees i luftdataene, hverken på Lista eller Zeppelinstasjonen hvor målingene startet opp i 1994.

Resultatene viser at regulative tiltak også gjenspeiles i trendkurven for Pb: Europeiske utslipp av bly har blitt redusert fra mer enn 58 000 tonn i 1990 til omlag 23 000 tonn i 2000 (Pacyna og Pacyna, 2000). På verdensbasis har utslippene blitt redusert fra mer enn 330 000 tonn ved starten av 1980 til omlag 120 000 tonn i midten av 1990-årene (Pacyna og Pacyna, 2001). Reduksjonene skyldes at en har tatt i bruk erstatningsstoffer for bly i bensin. De europeiske utslippene har blitt redusert med omlag 70%. Dette er helt i tråd med den endringen som sees i blynivået i nedbør på Birkenes hvor reduksjonen fra 1990 til 2000 er den samme.

Europeiske utslipp av kvikksølv fra antropogene kilder til atmosfæren har blitt redusert fra mer enn 630 tonn i 1990 (Pacyna, 1996) til omlag 340 tonn i 1995 (Pacyna et al., 2001) og til omlag 200 tonn i 2000 (EMEP MSC-W, 2002). På verdensbasis har utslippene blitt redusert fra mer enn 3600 tonn pr år på åttitallet til omlag 2000 tonn pr år i andre halvdel av nittitallet (Pacyna og Pacyna, 2002; Pacyna et al., 2002). De europeiske utslippene har blitt redusert med omlag 70%, mens de globale utslippene er redusert med omlag 45%. Hovedkildene til kvikksølvutslipp er forbrenning av kull. En omfattende innføring av rensesystemer i Europa, primært tiltenkt svoveldioksid, har ført til reduksjoner i kvikksølvutslipp (Pacyna et al., 2002). Dette mønsteret avspeiles imidlertid ikke i måledataene fra Lista og Zeppelinstasjonen. Dette skyldes at måleseriene er for korte, men også at store mengder kvikksølv emitteres fra naturlige kilder gjennom fordampning fra landområder med høyt kvikksølvinnhold eller vulkanutbrudd.

Datamaterialet for nedbør fra spesielt Birkenes (1976-2002), men også for Lista (1990-2002), er tilstrekkelig til å si noe om trender. Dataseriene for luft fra Lista (1992-2002) og Zeppelinstasjonen (1994-2002) er ennå noe korte til å trekke entydige konklusjoner. Forskjellen i både antall år og startår kan være medvirkende årsaker til at det for de fleste tungmetallene er beregnet en avtagende trend i konsentrasjonen i nedbør, men ikke i luft.

I 1999 ble det innført syrevasking av prøvetakingsutstyr for nedbør, og analysefasilitetene ble forbedret med renrom i 1994. Dette vil spesielt forbedre datakvaliteten for et tungmetall som sink hvor kontaminering er et stort problem. Signifikansforskjellene mellom Lista og Birkenes er 0,9% (henholdsvis 99,9% og 99%) for Pb og Cd, mens det er 9,9% for Zn.

Konsentrasjonsnivået for noen tungmetaller er i dag svært nær deteksjonsgrensen. I disse tilfellene er det stor usikkerhet i målingene og det blir vanskelig å bestemme tidstrender.

4. Tidstrender for POP konsentrasjoner

Mange tungt nedbrytbare organiske miljøgifter (POP) er blitt funnet i norske miljøprøver. Atmosfæren er identifisert som en av hovedtransportveiene. NILU har derfor også inkludert utvalgte POPer i overvåkingsprogrammene som gjennomføres på flere målestasjoner i regi av instituttet.

4.1 Lista

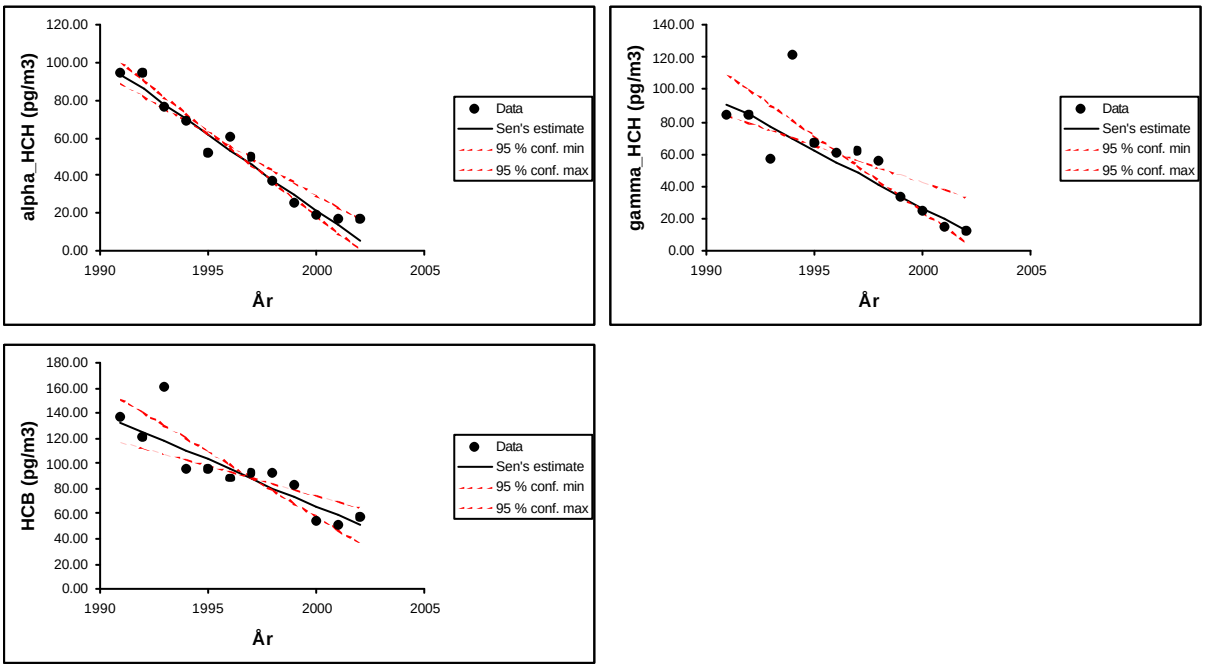
4.1.1 POP i luft

Tabell 7 viser resultater av trendanalyse utført på POP data i luft fra Lista. Alle de tre målte komponentene viser signifikante tidstrender: α-HCH (heksaklorsykloheksan): 94%, γ-HCH: 86% og heksaklorbensene (HCB): 61% som viser at nivåene ble betydelig redusert i løpet av årene. I Figur 5 er årsmiddelkonsentrasjoner av de målte komponentene vist for luftprøver fra Lista.

Tabell 7: Trendanalyse for organoklorpesticider (OC) i luft på Lista (forklaring av tabell: se kap. 2.2).

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring ng/m ^{3} pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre grense	
α-HCH	air+aero	1991	2002	99,9%	-9,013	-7,989	-6,575	-94%
γ–HCH	air+aero	1991	2002	99,9%	-9,435	-7,140	-4,598	-86%
HCB	air+aero	1991	2002	99,9%	-10,409	-7,368	-4,717	-61%

+ = økning, - = reduksjon.
Air+aero betyr at gass- og partikkelandelen i luftprøven ble analysert samtidig



Figur 5: Tidstrender for alpha(a)-heksaklorcycloheksan (HCH), gamma(g)-HCH og heksaklorbensene (HCB) i luftprøver fra Lista. I tillegg til datapunkter (svarte dotter) viser figuren også Sens trendestimat (heltrukket linje) samt linjene for ± 95% konfidensintervall (brutte linjer).

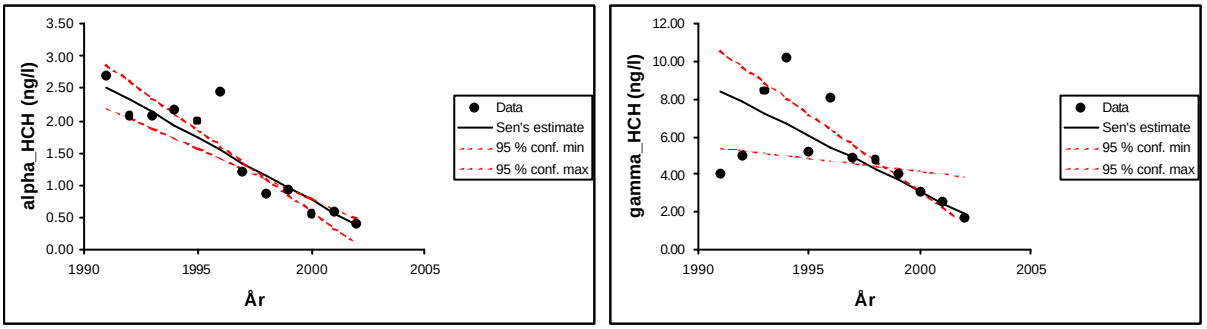
4.1.2 POP i nedbør

Tabell 8 viser resultater av trendanalyse utført på konsentrasjoner av POP i nedbør målt ved Lista. α- og γ-HCH viser signifikante tidstrender med reduksjoner på henholdsvis 85 og 77% i tidsperioden. Det ble ikke funnet noen signifikante trender i nedbørsprøver for HCB. Figur 6 viser årsmiddelkonsentrasjoner av de målte komponentene.

Tabell 8: Trendanalyse for POP i nedbør på Lista (forklaring av tabell: se kap. 2.2).

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring ng/m^3 pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre grense	
α–HCH	precip	1991	2002	99%	-0,251	-0,194	-0,156	-85%
µ-HCH	precip	1991	2002	99%	-0,826	-0,591	-0,141	-77%
HCB	precip	1991	2002	ingen trend				

+ = økning, - = reduksjon.



Figur 6: Tidstrender OC i nedbør på Lista. I tillegg til datapunkter (svarte dotter) viser figuren også Sens trendestimat (heltrukket linje) samt linjene for ± 95% konfidensintervall (brutte linjer).

4.2 Ny-Ålesund

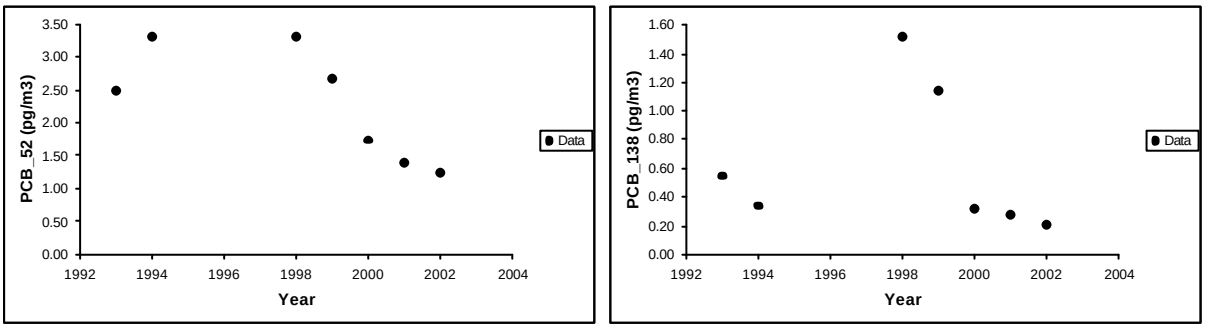
4.2.1 PCB i luft

Metodeutviklingen har ført til at stadig nye PCB komponenter har blitt målt. Dette har ført til at dataseriene er av varierende lengde, mellom 6 og 10 år avhengig av isomerer og kongenerer. De lengste tidsseriene finnes for en gruppe av 6 PCB kongenerer som allerede i begynnelsen av 80-tallet ble betraktet som representative for PCB-belastningen i miljøet. Derfor har vi valgt disse 6 kongener (se Tabell 9) ut av 35 analyserte PCB som representative for trendanalysen innenfor PCB-gruppen. Tabell 9 viser resultater av trendanalyse utført på disse dataene. I Figur 7 er årsmiddelkonsentrasjoner av de målte PCBene vist for Ny-Ålesund.

Tabell 9: Trendanalyse for PCB i luft på Ny-Ålesund.

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring ng/m^3 pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre grense	
PCB-28	air+aero	1996	2002	ingen trend				
PCB-52	air+aero	1993	2002	90%		-0,259		-65%
PCB-101	air+aero	1993	2002	ingen trend				
PCB-138	air+aero	1993	2002	90%		-0,038		-60%
PCB-153	air+aero	1993	2002	ingen trend				
PCB-180	air+aero	1993	2002	ingen trend				

+ = økning, - = reduksjon.



Figur 7: Tidstrender for PCB 52 og 138 i luft på Ny-Ålesund. Datapunkter er vist som svarte dotter.

4.2.2 PAH i luft

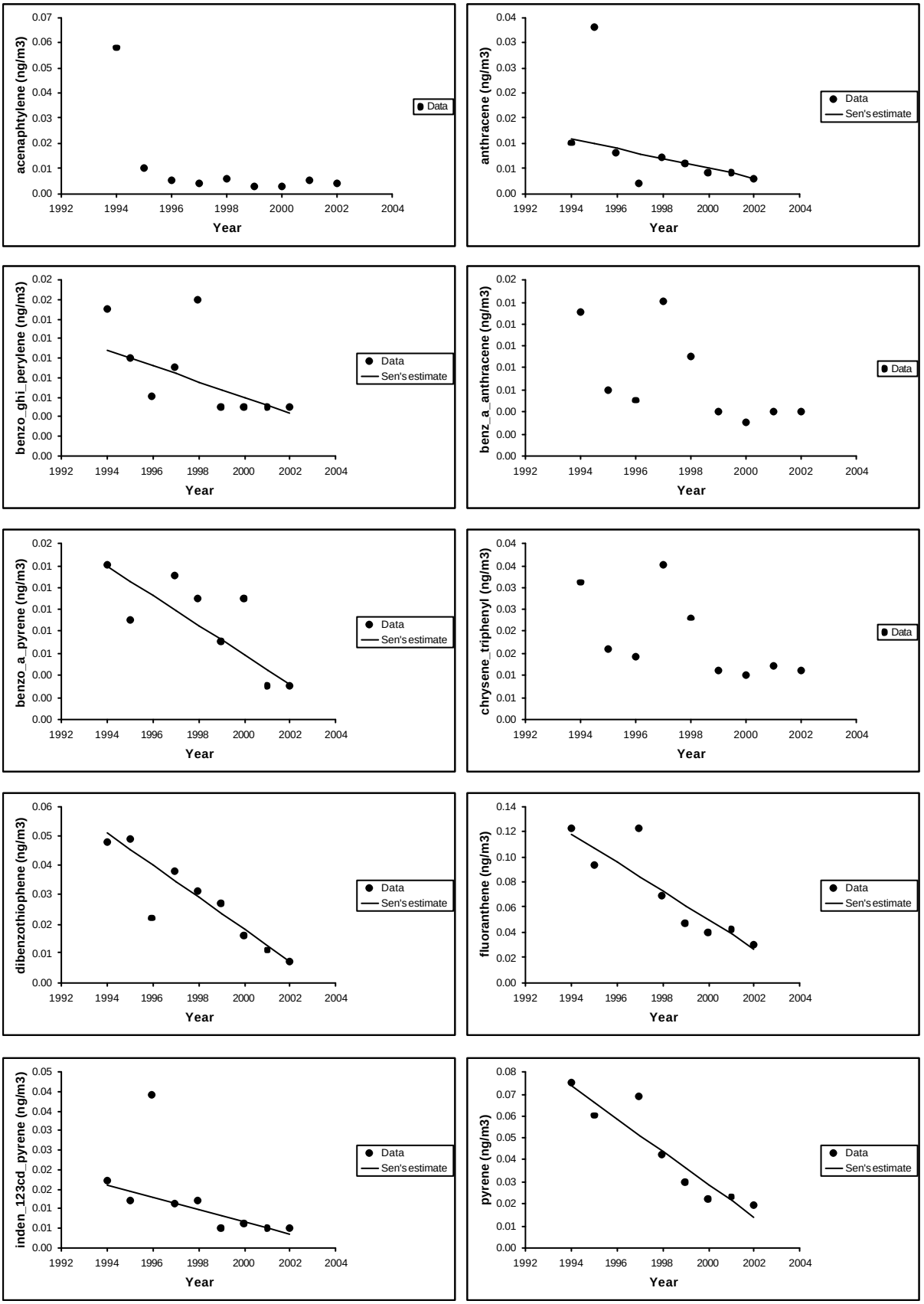
Tabell 10 viser resultater av trendanalyse utført på data for PAH i luft. Alle PAHene viser en signifikant nedgang unntatt acenaphtene, fluorene, perylene og retene. Endringene er i området 50%-86%. I Figur 8 er årsmiddelkonsentrasjoner av de målte PAHene vist for Ny-Ålesund.

Konsentrasjonsnivåene for perylene og retene er nær deteksjonsgrensen. Det er derfor ikke mulig å gi noen utdypende trendinformasjoner for disse komponentene.

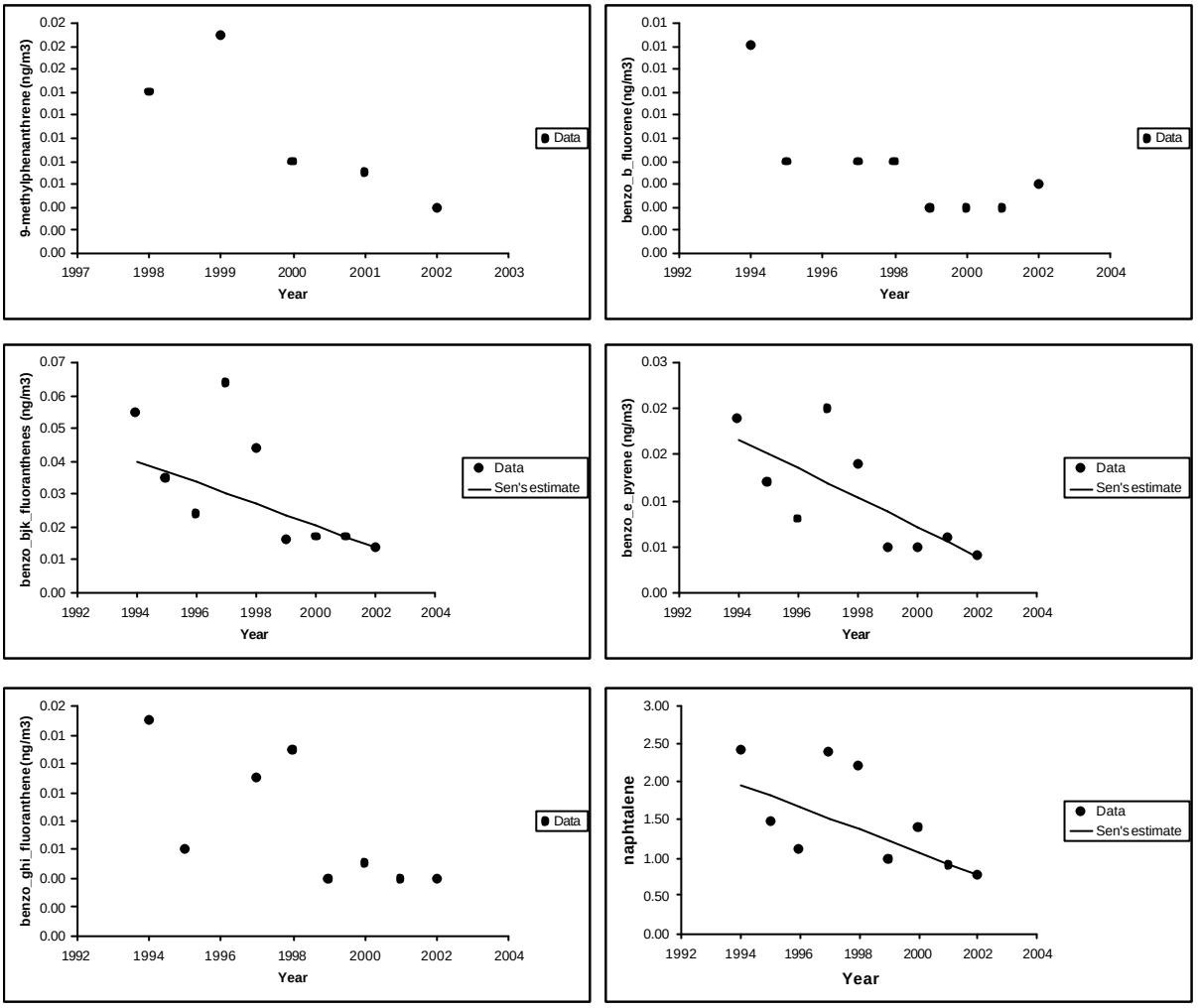
Tabell 10: Trendanalyse for PAH i luft på Ny-Ålesund (forklaring av tabell: se kap. 2.2).

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring ng/m^3 pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre grense	
1-methyl-naphtalene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
1-methyl-phenanthrene)	air+aero	1994	2002	ingen trend				
2-methyl-anthracene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
2-methyl-naphtalene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
2-methyl-phenanthrene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
3-methyl-phenanthrene	air+aero	1998	2002	ingen trend				
9-methylphenanthrene	air+aero	1998	2002	90%		-0,003		-73%
acenaphtene	air+aero	1996	2002	ingen trend				
acenaphtylene	air+aero	1994	2002	90%		-0,001		-72%
anthracene	air+aero	1994	2002	95%		-0,001		-73%
benz-a-anthracene	air+aero	1994	2002	90%		-0,001		-67%
benzo-a-fluoranthene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
benzo-a-fluorene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
benzo-a-pyrene	air+aero	1994	2002	95%		-0,001		-78%
benzo-b-fluorene	air+aero	1994	2002	90%		0,000		-69%
benzo-bjk-fluoranthenes)	air+aero	1994	2002	95%		-0,003		-66%
benzo-e-pyrene	air+aero	1994	2002	95%		-0,002		-76%
benzo-ghi-fluoranthene	air+aero	1994	2002	90%		-0,001		-73%
benzo-ghi-perylene	air+aero	1994	2002	95%		-0,001		-60%
biphenyl	air+aero	1994	2002	ingen trend				
chrysene-triphenyl	air+aero	1994	2002	90%		-0,001		-48%
coronene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
cyklopenta-cd-pyrene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
dibenzo-ac-ah-anthracenes	air+aero	1994	2002	ingen trend				
dibenzo-ae-pyrene	air+aero	1998	2002	ingen trend				
dibenzo-ah-pyrene	air+aero	1998	2002	ingen trend				
dibenzo-ai-pyrene	air+aero	1998	2002	ingen trend				
dibenzofuran	air+aero	1994	2002	ingen trend				
dibenzothiophene	air+aero	1994	2002	99%		-0,006		-86%
fluoranthene	air+aero	1994	2002	99%		-0,011		-78%
fluorene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
inden-123cd-pyrene	air+aero	1994	2002	95%		-0,002		-79%
naphtalene	air+aero	1994	2002	95%		-0,149		-61%
perylene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
phenanthrene	air+aero	1994	2002	ingen trend				
pyrene	air+aero	1994	2002	99%		-0,007		-81%
retene	air+aero	1994	2002	ingen trend				

+ = økning, - = reduksjon.



Figur 8: Tidstrender for PAH i luft på Ny-Ålesund. Figurene viser datapunkter (svarte dotter); Sens trendestimat (heltrukken linje) for dataserier med konfidensintervall 95% eller høyere.



Figur 8, forts.

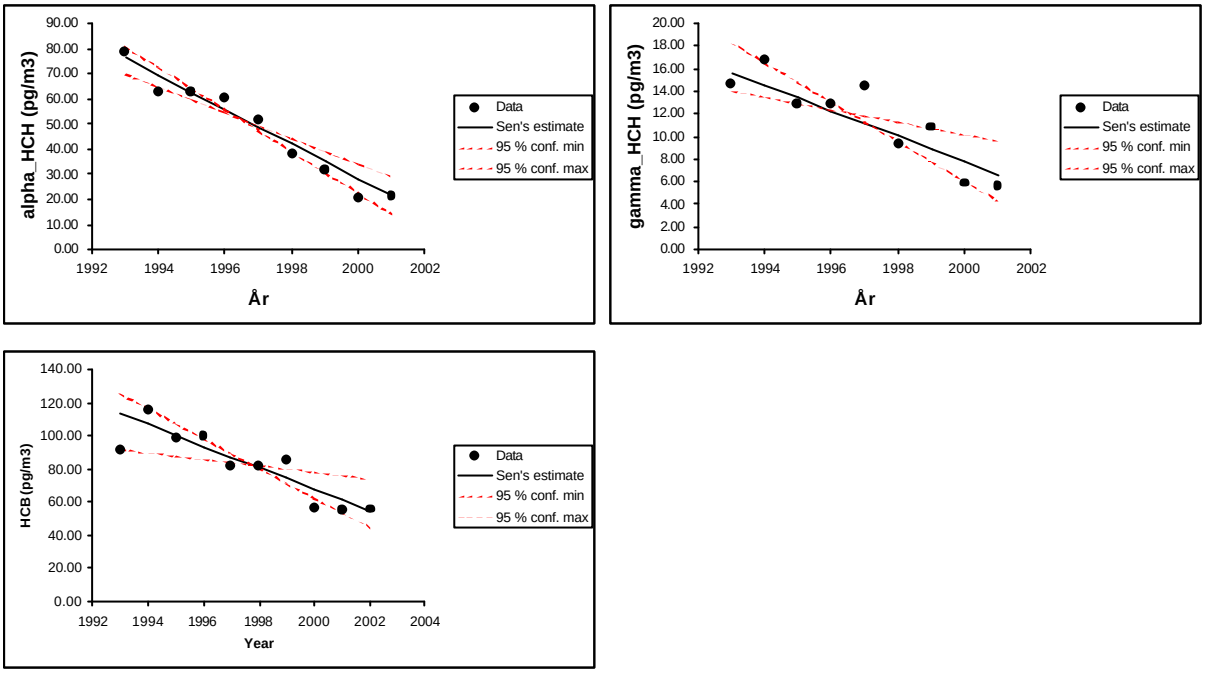
4.2.3 Klorpesticider i luft

Tabell 11 viser resultater av trendanalyse utført på data for klorpesticider i luft som omfatter 8-10 år. Årsmiddelkonsentrasjoner av de målte organoklorpesticidene (OC) er vist for Zeppelinstasjonen.

Tabell 11: Trendanalyse for OC i luft på Ny-Ålesund (forklaring av tabell: se kap. 2.2).

Komponent	Matriks	Fra	Til	Trend-signifikans	Endring ng/m^3 pr år			Midlere endringer i perioden (%)
					Nedre grense	Helning median	Øvre grense	
α-HCH	air+aero	1993	2002	99,9%	-8,350	-6,855	-5,083	-81%
γ-HCH	air+aero	1993	2002	99%	-1,751	-1,137	-0,051	-65 %
HCB	air+aero	1993	2002	95%	-9,124	-5,761	-1,226	-47%
sum-DDT	air+aero	1995	2002	ingen trend				

Sum_DDT inholder konsentrasjonsverdiene for *o,p'-/ p,p'*-DDE = diklordifenyldikloreten, *o,p'-/ p,p'*-DDT = diklordifenyltrikloretan og *o,p'-/ p,p'*-DDD = diklordifenyldikloretan
+ = økning, - = reduksjon.



Figur 9: Tidstrender for OCer i luft på Ny-Ålesund. I tillegg til datapunkter (svarte dotter) viser figuren også Sens trendestimat (heltrukket linje) samt linjene for ± 95% konfidens-intervall (brutte linjer).

4.3 Diskusjon, persistente organiske miljøgifter (POP)

Resultatene for HCH i luftprøver ved Lista samsvarer med reduksjoner i utslippene. Sterke begrensninger i bruk av det tekniske produktet (hvor α-HCH er hovedkomponent) og kun tillatelse til bruk av Lindan (hvor γ-HCH er hovedkomponent) i landbruk for de fleste vestlige land siden slutten av 1970-tallet resulterte i en sterkere reduksjon av α-HCH i luftprøvene sammenlignet med γ-isomeren. Siden kildene for HCB er mer diffuse og varierende, er det vanskelig å begrense utslipp av denne komponenten. Uansett viser resultatene at regulerende tiltak av industrielle utslipp fra vestlige industriland resulterte i en reduksjon av HCB-konsentrasjonene i atmosfæren over Sør Norge.

I motsetning til HCH-isomerene gjenspeiler ikke HCB i nedbør den nedgående trenden som er funnet i luftprøver fra Lista. Konsentrasjonene som er funnet for HCB i nedbørsprøver er svært lave og ofte nær deteksjonsgrensen av analysemetoden.

Klare trender ble funnet for HCH-isomerene (α- og γ-HCH) og HCB i luftprøvene fra Zeppelinstasjonen. Som allerede funnet i luft fra Lista, er den avtakende trenden for α-HCH betydelig sterkere enn for γ-HCH. Resultatene for HCH samsvarer med forventede utslipps-reduksjoner som følge av reduksjon i bruk. Også HCB-nivåene ved Zeppelinstasjonen er redusert i forhold til tidligere målingene, men trenden er ikke så tydelig som beskrevet for HCH-isomerene. Dette kan skyldes at mange diffuse og varierende kilder gjør det vanskelig å se tydelige resultater av reguleringstiltak

I perioden 1994-1997 ble det oppdaget kontaminasjonsproblemer i luftprøvene for PCB som antageligvis skyldes lysrør i prøvetakingsrommet. Etter at den nye Zeppelinstasjonen ble tatt i bruk, forsvant PCB-kontaminasjon. Kontaminasjonen gjelder spesielt for di- til tetra-klorerte

bifenyler. På grunn av dette er datasettet for PCB kun begrenset brukbart for en omfattende trendanalyse. Det ble funnet indikasjoner på reduksjon av luftkonsentrasjon for to PCB-kongenerer (PCB 52 og PCB 138). Datagrunnlaget er fremdeles for lite til å kunne fastslå om denne indikasjonen er et resultat av internasjonale reguleringsprosesser eller om funnet fremdeles ligger innenfor den "naturlige" variabiliteten som er styrt fra værsituasjonen (temperatur, nedbør, etc.)

PAH-nivåene i luft fra Zeppelinstasjonen er generelt lave. For PAH er det for de fleste komponentene funnet en tydelig nedadgående trend. For flertallet av PAH-forbindelsene som er målt i luften fra Zeppelinstasjonen kan lokale kilder ikke utelukkes. Det antas derfor at en kombinasjon av redusert lokalt utslipp fra Svalbards bosetninger og reduserende tiltak i industrielt utslipp fra kildeområdene er hovedårsaken til den tydelige nedadgående trenden funnet på Zeppelinstasjonen siden 1994.

Pr i dag foreligger det et omfattende datasett for POPer i luft og nedbør for Zeppelinstasjonen og Lista som dekker gjennomsnittlig en tiårsperiode pr analysert komponentgruppe. Selv om databasen for både Zeppelinstasjonen og Lista må betraktes som unik også i internasjonal sammenheng, er det fremdeles ikke tilstrekkelig med data for de fleste komponentene til å kunne gjennomføre en omfattende og entydige trendanalyse. Dette skyldes først og fremst

a) den usedvanlig lange oppholdstid for de fleste av disse halogenerte forbindelser i miljøet som kan vare opp til flere år. Det er derfor umulig å se en direkte respons etter regulerende tiltak.
b) fordelingen i forskjellige deler av miljøet varierer med årene. Etter at bruken av teknisk HCH som pesticid ble innskrenket, forsvant også storparten av tilførselen av α- og β-HCH via luften, som var identifisert som HCH-hovedkilden for 10 års siden. I dag ansees avdamping fra havoverflaten som viktigste kilde for α-HCH i arktisk luft.

For noen av komponentene (α- og γ-HCH, HCB) ble de første signalene funnet om at effekten av internasjonale regulerende tiltak har ført til kontinuerlig reduksjon av konsentrasjons-nivåene både på Sørlandet og i arktiske strøk. For storparten av forbindelsene (dette inkluderer klordaner, middel- til høyklorerte PCB og DDT) er det fremdeles ikke mulig å bekrefte nedadgående trender, selv om mange av disse kjemikaliene allerede har vært forbudt å bruke i over 30 år i Europa og USA/Canada (DDT).

Resultatene som presenteres her fra Zeppelinstasjonen er i samsvar med analysene som ble gjennomført for AMAP i 2002 som i siste AMAP "assessment report" konkluderer at POP-data i luft og nedbør fremdeles ikke er tilstrekkelig for å danne en vitenskapelig forsvarlig basis for en omfattende trendanalyse.

5. Referanser

Aas, W., Solberg, S., Berg, T., Manø, S. and Yttri, K.E. (2003) Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Atmosfærisk tilførsel, 2002. Kjeller (NILU OR 23/2003) (Statlig program for forurensningsovervåking. SFT-rapport 877/2003).

AMAP (1998) AMAP assessment report: arctic pollution issues. Oslo, Arctic Monitoring and Assessment Programme.

AMAP (2002) Arctic pollution 2002. Oslo, Arctic Monitoring and Assessment Programme.

Barrett, K., Schaug, J., Bartonova, A., Semb, A., Hjellbrekke, A.-G. and Hanssen, J.E. (2000) A contribution from CCC to the reevaluation of the observed trends in sulphur and nitrogen in Europe 1978-1998. Input for further evaluation by the national laboratories and for the use in the TFMM assessment work. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 7/2000).

EMEP MSC-W (2002) Preliminary status on emission reporting to the Convention on Long range Transboundary Air Pollution (Note to the TFEIP in Cordoba, 6-8 May, 2002). Oslo, Norwegian Meteorological Institute.

Gilbert, R.O. (1987) Statistical methods for environmental pollution monitoring. New York, Van Nostrand Reinhold.

Kallenborn, R., Blanchard, P., Hung, H., Muir, D.C.G., Olafsdottir, K., Brorström-Lundén, E. and Manø, S. (2002) Trends and levels of persistent organic contaminants in the Arctic atmosphere. Second AMAP international symposium on environmental pollution of the Arctic. Rovaniemi 1.-4-10.2002. Oslo (AMAP Report 2002:2).

Kallenborn, R., Manø, S. and Schlabach, M. (2002) Trends and impact assessment for the atmospheric transport of persistent organic pollutants (POP) into the European Arctic. A new evaluation of a long-term atmospheric POP monitoring program at the Zeppelin atmospheric research station (Ny-Ålesund, Svalbard). AMAP conference and workshop: Impacts of POPs and mercury on Arctic environments and humans, Tromsø, 21.1.-24.1.2002. Kjeller (NILU F 7/2002).

MacDonald, R.W., Barrie, L.A., Bidleman, T.F., Diamond, M.L., Gregor, D.J., Semkin, R.G., Strachan, W.M.J., Li, Y.F., Wania, F., Alaee, M., Alexeeva, L.B., Backus, S.M., Bailey, R., Bewers, J.M., Gobeil, C., Halsall, C.J., Harner, T., Hoff ,J.T., Jantunen, L.M.M., Lockhart, W.L., Mackay, D., Muir, D.C.G., Pudykiewicz, J., Reimer, K.J., Smith, J.N., Stern, G.A., Schroeder, W.H., Wagemann, R. and Yunker, M.B. (2001) Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Sci. Tot. Environ., 254,* 93-234.

Oehme, M., Haugen, J-E. and Schlabach, M. (1996) Seasonal changes and relations between levels of organochlorines in Arctic ambient air: first results of an all year round monitoring program at Ny-Ålesund, Svalbard, Norway. *Environ. Sci. Techn., 30,* 2294-2304.

Pacyna, E.G. and Pacyna, J.M. (2002) Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Poll., 137,* 149-165.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M. and Pirrone, N. (2001) European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmos. Environ., 35,* 2987-2996.

Pacyna, J.M. (1996) Emission inventories for heavy metals and persistent organic pollutants in Europe. In: *Report and proceedings of the workshop on the assessment of EMEP activities concerning heavy metals and persistent organic pollutants and their further development, Moscow, 24-26 September*. Geneva, World Meteorological Organization (WMO/GAW no. 117).

Pacyna, J.M. and Pacyna, E.G. (2000) Atmospheric emissions of anthropogenic lead in Europe: improvements, updates, historical data and projections. Geesthacht, GKSS Forschungszentrum (GKSS Report 2000/31).

Pacyna, J.M. and Pacyna, E.G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev., 9,* 269-298.

Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., Steenhuisen, F. and Wilson, S. (2002) Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury. *Atmos. Environ., 37,* S109-S117.

Salmi, T., Määttä, A., Anttila, P., Ruoho-Airola, T. and Amnell T. (2002) Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's slope estimates – the excel template application MAKESENS. Helsinki, Finnish Meteorological Institute (Report No. 31).

Norsk institutt for luftforskning (NILU)
Postboks 100, N-2027 Kjeller

RAPPORTTYPE OPPDRAGSRAPPORT	RAPPORT NR. NILU OR 67/2003	ISBN 82-425-1499-2 ISSN 0807-7207	
DATO	ANSV. SIGN.	ANT. SIDER 24	PRIS NOK 150,-

TITTEL	PROSJEKTLEDER
Tidstrender i atmosfæriske konsentrasjoner av tungmetaller og persistente organiske miljøgifter	Torunn Berg
	NILU PROSJEKT NR. O-102091
FORFATTER(E) Torunn Berg, Roland Kallenborn, Stein Manø og Hilde Th. Uggerud	TILGJENGELIGHET * A
	OPPDRAGSGIVERS REF. SFT-rapport 883/03 TA-1980/2003

OPPDRAGSGIVER
Statens forurensningstilsyn
Postboks 8100 Dep.
0032 OSLO

STIKKORD		
Tungmetall	POP	Trend

REFERAT
Det er utført trendanalyse på tungmetall- og POP-data i luft og nedbør fra bakgrunnsstasjonene Lista, Birkenes og Zeppelin (Ny-Ålesund).

TITLE

Time trends in atmospheric concentrations of heavy metals and POPs

ABSTRACT
Time trend analysis have been carried out on data for heavy metals and POPs in air and precipitation at Norwegian background stations.

** Kategorier:*
A Åpen - kan bestilles fra NILU
B Begrenset distribusjon
C Kan ikke utleveres

Statlig program for forurensningsovervåking omfatter overvåking av forurensningsforholdene i luft og nedbør, skog, grunnvann, vassdrag, fjorder og havområder.

Overvåkingsprogrammet dekker langsiktige undersøkelser av:

- overgjødsling av ferskvann og kystområder
- forsuring (sur nedbør)
- ozon (ved bakken og i stratosfæren)
- klimagasser
- miljøgifter

Overvåkingsprogrammet skal gi informasjon om tilstanden og utviklingen av forurensningssituasjonen, og påvise eventuell uheldig utvikling på et tidlig tidspunkt. Programmet skal dekke myndighetenes informasjonsbehov om forurensningsforholdene, registrere virkningen av iverksatte tiltak for å redusere forurensningen, og danne grunnlag for vurdering av nye tiltak. SFT er ansvarlig for gjennomføringen av overvåkingsprogrammet.

Statens forurensningstilsyn
Postboks 8100 Dep, 0032 Oslo
Besøksadresse: Strømsveien 96

Telefon: 22 57 34 00
Telefaks: 22 67 67 06
E-post: postmottakft.no
Internett: www.sft.no
Bestilling: http://www.sft.no/skjema.html

Norsk institutt for luftforskning
Postboks 100, 2027 Kjeller
Besøksadresse: Instituttveien 18

Telefon: 63 89 80 00
Telefaks: 63 89 80 50
E-post: niluilu.no
Internett: www.nilu.no