Dioxiner i Bottenhavet och Bottenviken - pågående utsläpp eller historiska synder

Länsstyrelsen Gävleborg

Rapport 2012:7

Dioxiner i Bottenhavet och Bottenviken- pågående utsläpp eller historiska synder

Ett samarbetsprojekt mellan Länsstyrelserna i Gävleborg, Västernorrland, Västerbotten och Norrbotten

Författare:
Anna Sobek, ITM Stockholms Universitet
Karin Wiberg, Sveriges lantbruksuniversitet
Kristina Sundqvist, Umeå Universitet
Gerard Cornelissen, ITM Stockholms Universitet
Per Jonsson, ITM Stockholms Universitet

Innehållsförteckning

SAMMANFATTNING 4
REKOMMENDATIONER 5
Lokalt - kustnära 5
Regionalt/nationellt – Östersjön, Bottenhavet och Bottenviken 5
ENGLISH SUMMARY 6
INTRODUKTION 8
Bakgrund och Motivering 8
Kort om Dioxiner 8
Kunskapsluckor om dagens källor av dioxiner till Östersjön, Bottenhavet och Bottenviken 9
SYFTE 10
PROVTAGNA FJÄRDAR 10
Sandarnefjärden, Gävleborg 11
Ströms bruk (N M Bottenhavets kustvatten), Gävleborg 12
Svartviksfjärden, Västernorrland 12
Nätrafjärden, Västernorrland 12
Nordmalingsfjärden, Västerbotten 13
Kallholmsfjärden, Västerbotten 13
Gussöfjärden, Norrbotten 13
Seskaröfjärden, Norrbotten 14
UTFÖRANDE 14
Sedimentprovtagning 14
Dokumentation av sedimentkärnor 16
Analys av sedimentologiska basparametrar 17
Vattenhalt och torrsubstanshalt 17
Glödgningsförlust 17
Totalt organiskt kol och sothalt 17
Datering av sedimentlager 17
Cesiumdatering 17
Datering genom varvräkning 17
Passiva provtagare 18
Kemisk analys av sediment och passiva provtagare 19
Bestämning av dioxiner i sedimentens porvatten och i bottenvatten 19
Källfördelningsanalys 20
Mönsteranalys med hjälp av PCA och PMF 20

Principalkomponent analys (PCA) ... 20
Positive Matrix Factorization ... 20
RESULTAT OCH DISKUSSION ... 22
Koncentrationstrender i kustnära sediment ... 22
Sandarnefjärden ... 22
Ströms Bruk ... 23
Svartviksfjärden ... 23
Nätrafjärden ... 24
Kallholmsfjärden ... 25
Nordmalingsfjärden ... 26
Gussöfjärden ... 27
Seskaröfjärden ... 28
Lövstabukten ... 29
Mönsteranalys i sediment med hjälp av PCA ... 31
Källspårning i kustnära sediment med hjälp av PMF ... 37
Identifiering av modellfingeravtryck ... 37
Källfördelning i sedimentprov ... 40
Föroreningsmönster i ytsediment jämfört med utsjölokaler ... 54
Dioxinkoncentrationer i bottenvatten och porvatten ... 57
Sedimenten; källa eller sänka för dioxiner? ... 59
Sandarnefjärden ... 59
Ströms Bruk – Norra Mellersta Bottenhavets kustvatten ... 60
Svartviksfjärden ... 61
Nätrafjärden ... 62
Nordmalingsfjärden ... 62
Kallholmsfjärden ... 63
Gussöfjärden ... 64
Seskaröfjärden ... 64
Norrsundet ... 64
Lövstabukten Uppsala län ... 65
Fördelning mellan organiskt kol och porvatten i sediment ... 66
SLUTSATSER ... 68
REFERENSER ... 69
BILAGOR ... 71

SAMMANFATTNING

Syftet med det här projektet var att undersöka vilka källor som är viktiga för dagens dioxinbelastning i sediment i kustnära områden i Bottenhavet och Bottenviken. Dioxinkoncentrationer i åtta daterade sedimentkärnor från fjärdar med olika typer av historisk och pågående verksamhet i närområdet analyserades. Dessutom gjordes en källfördelningsanalys för att tydliggöra bidraget av olika källor och hur det har förändrats över tid. Dioxinkoncentrationer i bottenvatten och sedimentens porvatten har också undersökts för att få en bild av om sedimenten idag läcker dioxiner till vattenkolonnen, eller om sedimenten fungerar som en sänka och tar upp dioxiner från överliggande vatten. Resultaten visade generellt på en mycket tydlig minskning i totalkoncentrationer av dioxiner i de undersökta sedimentkärnorna. Vid de flesta lokalerna var koncentrationerna som högst under 1960-tal till 1980-tal och har sedan dess minskat drastiskt fram till idag, med en genomsnittlig minskning på 73 % från toppnivåerna. Det är därmed tydligt att tidigare åtgärder som förbud mot pentaklorfenol och bättre reningsprocesser inom industrin har resulterat i en tydlig minskning av dioxinutsläpp till havsmiljön. Den här studien visar vidare att samtliga av de undersökta kustnära sedimenten läcker ut dioxiner till överliggande vatten. Samtidigt binder dioxinerna mycket starkt till det organiska materialet i sedimenten, och det är därmed en mycket liten andel av den totala mängden dioxiner i sedimenten som är tillgängliga för läckage till vatten och upptag i biota. Genom en källfördelningsanalys där man studerar den relativa förekomsten av olika dioxinkongener och kopplar det till en viss typ av källa, kunde tydliga kopplingar göras till tidigare och pågående verksamheter vid de flesta lokalerna. Exempel på historiska källor som det fanns tydliga spår av är klorfenolanvändning, som har haft en mycket stor inverkan på flera platser och en påverkan kan fortfarande ses även i ytliga sediment. Till skillnad från klorfenolanvändningen visade sig klorgasblekning ha låg påverkan på de studerade sedimenten. På några platser pekar källfördelningsanalysen på relativt oförändrade förhållanden även efter topphalterna. Baserat på den här studien kan pågående emissioner därmed inte uteslutas, men det är också mycket troligt att resuspension har orsakat en långsam återhämtning av sedimenten på de aktuella platserna. Analyser av utsjösediment visar att för Östersjön som helhet, är det atmosfäriskt relaterade källor inklusive olika typer av förbränning och högtemperaturprocesser (t.ex. metallindustri) som dominerar dagens emissioner.

REKOMMENDATIONER

Lokalt - kustnära

- Fortsatta åtgärder för att minska pågående utsläpp - för att få fortsatt överlagring av renare sediment och därmed också minskad risk för läckage av dioxiner från sedimenten
- Tillförlitliga data med större täckning över pågående utsläpp
- Sanering av områden med förorening av klorfenoler kan vara en möjlig åtgärd för att ***lokalt*** minska belastningen av dioxiner, men sett till Östersjön i stort spelar det en mycket liten roll
- I Sandarnefjärden kan en uppföljning med flera ytsedimentprov vara värdefull för att söka svar på om utsläppen är pågående
- I Kallholmsfjärden kan en uppföljning vara värdefull eftersom ingen tydlig tidstrend observerades

Regionalt/nationellt – Östersjön, Bottenhavet och Bottenviken

- Nationellt och internationellt arbete för att minska utsläpp till luft
- Tillförlitlig data med större täckning på pågående utsläpp

ENGLISH SUMMARY

Dioxins in the Bothnian Sea and Bothnian Bay; ongoing pollution or historical sins

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) (here called dioxins), are persistent pollutants that bioaccumulate in food webs. Many dioxins are also highly toxic. High concentrations of dioxins in the Baltic Sea, Bothnian Sea and Bothnian Bay thereby constitute a risk to the environment and human health.

The aim of this study was to study the relative importance of ongoing versus historical discharges for the high levels of dioxins observed along the northern Swedish coast today.

This was done by:

- Sampling of sediment cores in 8 coastal areas along the coast. The areas were selected to represent varying ongoing and historical industrial processes.
- Analyzing dioxins (full congener pattern) in dated sediment layers, relating concentrations and congener profiles to historical patterns
- Performing a source apportionment analysis (receptor modeling) to link sources to the dioxin fingerprint observed in the sediment
- Studying whether the sediments in the sampled areas function as a sink or a source of dissolved dioxins to the overlying water column.

Dioxin concentrations in the investigated sediment cores showed a significantly decreasing trend with peak concentrations in the mid 1960's to 1980's, and the lowest concentrations were generally observed in the surface sediment. The average decrease was 73% from peak levels, although there were large variations between the investigated areas. Generally, concentration trends in the sediment cores could be related to events in industrial processes. Analysis of the congener fingerprints indicated that previous use of chlorophenols has had a great impact on the dioxin levels in the sediments at several of the sampled areas. A clear impact of chlorophenols was observed also in surface sediment layers, although the usage of chlorophenols was prohibited more than 30 years ago. In contrast to chlorophenols, previous bleaching of paper pulp with chlorine gas only had a minor impact on the dioxin load in the studied sediments. Only in Nätrafjärden, where previous bleaching with chlorine gas is known, was the dioxin congener pattern clearly corresponding to contamination from chlorine gas bleaching of paper pulp. The results from the congener pattern analysis indicate that at some locations, the main sources have not changed significantly since the top concentrations. Based on this study ongoing emissions can therefore not be excluded, but it is also likely that resuspension has caused a slow recovery of the sediment. Previous analyses of off-shore sediments in the Baltic Sea clearly demonstrate that for the Baltic Sea in general, atmospheric sources such as high temperature combustion and long-range transport dominate the emission sources.

This study further demonstrate that all investigated sediments contribute with dissolved dioxins to overlying water, which was demonstrated by high activity ratios (concentration in bottom water / concentration in porewater), for many congeners between 10 and 30. These results further emphasize the importance of continued actions to reduce ongoing pollution in order to allow for accumulation of cleaner sediment on top of more polluted sediment layers. Still, dioxins bind very strongly to the organic matter of the sediment, which also was confirmed in this study. It is therefore only a minor part of the total load of dioxins in sediment that is available for dissolved exchange with the water and uptake in biota. The main input pathway of dioxins to the Baltic Sea as a whole is atmospheric deposition, whereas local sources may exert some impact in coastal areas.

INTRODUKTION

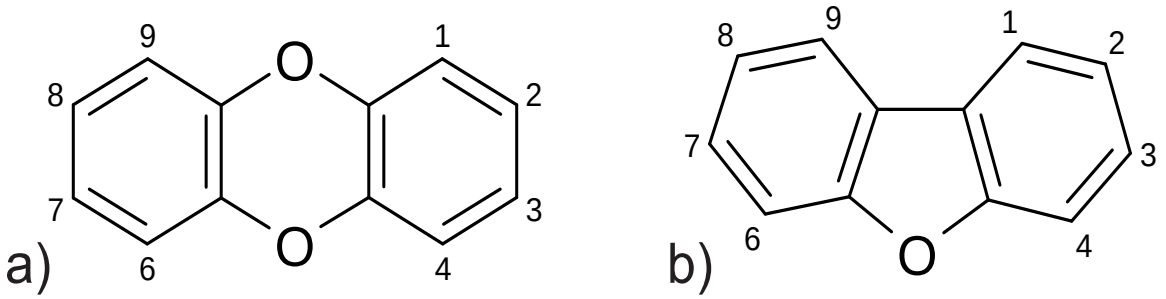
Bakgrund och Motivering

Polyklorerade dibenzo-*p*-dioxiner (PCDD) och polyklorerade dibenzofuraner (PCDF) (här gemensamt kallade dioxiner) är persistenta och bioackumulerande ämnen varav flera har en mycket hög giftighet. Höga halter av dioxiner i Östersjön, Bottenhavet och Bottenviken utgör därför en risk för miljö och människor. Dioxin-koncentrationen i strömming överskrider EUs gränsvärde för livsmedel (4 pg/g färskvikt) längs med stora delar av Norrlandskusten och de högsta halterna har rapporterats från södra Bottenhavet[1,2]. Polyklorerade bifenyler (PCB) och många andra persistenta organiska föroreningar i biota visar idag sjunkande trender i Östersjön som en följd av vidtagna åtgärder. En jämförelse mellan halter i sediment från omkring 1990 och början/mitten av 2000-talet visar att halterna av PCB har sjunkit med en faktor 5,6 i Bottenhavet och 4,5 i Egentliga Östersjön[3]. För dioxiner är situationen annorlunda. Halterna av dioxiner i sillgrissleägg från St Karlsö i Östersjön har legat på en oförändrad nivå under de senaste 20 åren och för vissa kongener har till och med en ökning observerats[3]. I Sverige finns inga antagna riktvärden för dioxiner i sediment, men en färsk undersökning[4] visade att dioxin-koncentrationen i kustnära ytsediment tydligt överskrider andra nationers riktvärden i stora områden, och södra Bottenhavet sågs vara det mest förorenade området.

Kort om Dioxiner

De ämnen som i dagligt tal brukar benämnas dioxiner består egentligen av ett stort antal organiska ämnen med liknande grundstruktur, där PCDD och PCDF är två huvudgrupper (Figur 1). PCDD är en ämnesgrupp bestående av 75 ämnen, s.k. kongener, med samma kemiska grundstruktur, men med olika antal kloratomer och olika position på dessa. På samma sätt utgör PCDF en grupp av 135 kongener. De olika kongenerna av PCDD och PCDF namnges utifrån positionen och antalet kloratomer på grundskeletten. Tetra- (4), penta-(5), hexa-(6), hepta-(7) och okta-(8) anger antal kloratomer i molekylen (t.ex. tetraklorerade dibenso-*p*-dioxiner). Siffror i början av namnet anger i vilka positioner dessa kloratomer är placerade (Figur 1). De mest toxiska PCDD/F-kongenerna har kloratomer i positionerna 2, 3, 7 och 8. Dioxin- eller furan-molekyler med ett visst antal kloratomer benämns homolog. Ett exempel på en homolog är gruppen tetraCDD (dioxinkongener med 4 kloratomer) som i rapporten förkortas till TCDD eller gruppen hexaCDF (furankongener med 6 kloratomer) som förkortas till HxCDF.

För att kunna bedöma den totalt effekten av alla dioxinlika ämnen används ofta ett ekvivaleringsverktyg där den samlade halten av dioxiner och dioxinlika PCBer uttrycks i TCDD-ekvivalenter (TEQ). Detta innebär att giftigheten hos de olika dioxin- och PCB-kongenerna sätts i relation till TCDDs giftighet. Utgångspunkten för TEQ-systemet är att samtliga dioxiner och dioxinlika PCBer verkar via samma mekanism och ger upphov till samma effekter, vilka antas vara additiva.



Figur 1. Molekylstruktur för A) polyklorerad dibenso-*p*-dioxin och B) polyklorerade dibensofuran. I positionerna 1 till 4 och 6 till 9 kan antingen väteatomer eller kloratomer sitta bundna till bensenringarna.

I rapporten används begreppet ’total tetra-okta-CDD/F’ för att beskriva den totala koncentrationen av alla kongener med 4 till 8 kloratomer och ’summa-PCDD/F_{17}’ för den sammanslagna koncentrationen av alla kongener med klor i positionerna 2, 3, 7 och 8 (detta motsvarar den analys som oftast görs av dioxiner).

Kunskapsluckor om dagens källor av dioxiner till Östersjön, Bottenhavet och Bottenviken

Atmosfärisk deposition efter transport från Centraleuropa bidrar troligen idag med den största andelen av det totala flödet av dioxiner till Östersjön i sin helhet [3,5,6]. Däremot kan kustnära områden vara mer påverkade av lokala källor. En färsk undersökning visade att pågående utsläpp från Rönnskärsverken i Kallholmsfjärden bidrar till mönstret av olika dioxin-kongener i recipientens ytsediment[7]. Å andra sidan visade nyligen en källfördelningsanalys i ca 150 ytsediment längs med hela den svenska kusten att tidigare användning av klorfenol verkar utgöra en viktig historisk källa till dioxiner längs med Bottenhavets södra kust[8]. Längre norrut verkar atmosfärisk deposition, förbränningsprocesser och processer som inkluderat klorhantering ha/ha haft större påverkan. Det finns dock en viss osäkerhet i analysen, och det konstaterades att vidare studier med daterade sediment vore värdefullt.

Förorenade sediment kan fungera som en källa av miljögifter till överliggande vatten. Genom att mäta halten av dioxiner i bottenvatten och ytsedimentets porvatten kan man få en indikation på om sedimentet läcker dioxiner till vattnet (=källa) eller om de faktiskt tar upp dioxiner från vattnet (=sänka). Detta har tidigare gjordes vid fem utsjöstationer i Östersjön och Bottenhavet, vilket visade på en kemisk jämvikt mellan sediment och överliggande vatten utan ett nettoflöde av dioxiner åt något håll[9]. I kustnära sediment saknas fortfarande tillförlitliga data, vilket dock skulle vara en viktig pusselbit i arbetet med att förstå flödet av dioxiner från sediment i kustnära vatten.

SYFTE

Sanering av förorenade områden liksom industriella åtgärder för att minska utsläpp av dioxiner innebär mycket stora kostnader. Det är därför ur ett samhällsekonomiskt perspektiv av allra största vikt att vidare studier undersöker källorna till de förhöjda dioxinhalterna längs med Östersjö-Bottenhavs-Bottenvikskusten.

Syftet med den här studien var:

Att studera den relativa betydelsen av pågående och historiska utsläpp för dioxinhalterna i Bottenhavets och Bottenvikens kustvattenförekomster

Detta gjordes genom att:

- Provta sedimentkärnor i 8 fjärdar i Bottenhavet och Bottenviken. Fjärdarna som valdes ut för provtagning representerar olika typer av pågående och historiska verksamheter (se Tabell B1 i Bilaga 1).
- Analysera (full-kongener-profil) dioxiner i daterade sedimentskikt för att kunna relatera dioxin-halter och kongener-mönster idag till ett historiskt perspektiv
- Utföra en källfördelningsanalys (receptormodellering) med hjälp av kongener-mönstret i de daterade sedimentskikten
- Studera om sedimenten läcker dioxiner till vattnet (sediment = källa), eller om de tar upp dioxiner från vattnet (sediment = sänka) i kustnära områden idag

PROVTAGNA FJÄRDAR

Åtta områden längs Bottniska vikens kust från Sandarne norr om Gävle i söder till Seskarö i närheten av Haparanda i norr har undersökts (Figur 2). Fjärdarna valdes ut för att representera olika typer av pågående och historiska verksamheter (se Tabell B1 i Bilaga 1). Höga halter av dioxiner var därmed inte en motivering i sig, utan i stället trolig källa till dioxiner (historisk och/eller pågående). Två andra projekt som också på olika sätt undersökt dioxin-förekomst längs med kusten har löpt parallellt med detta projekt; det ena i Lövstabukten, Uppsala Län (Länsstyrelsen Uppsala Län) och det andra i Norrsundet, strax norr om Gävle (IVL). Ett utbyte av data har skett med dessa projekt, vilket innebär att sedimentdata från Lövstabukten och bottenvatten/porvattenkoncentrationer från Norrsundet presenteras i denna rapport.

Figur 2. Undersökningsområden längs Bottniska vikens kust. De två stjärnorna indikerar Norrsundet (SM Bottenhavets Kustv) och Lövstabukten (Projekt Lst Uppsala).

Sandarnefjärden, Gävleborg

Sandarnesfjärdens avrinningsområde är ca 465 km^2 stort och tätorten Sandarne är belägen på fastlandet i områdets södra del. Söderalaån och Lötån mynnar via Söderhamnsfjärden i Sandarnesfjärden, ytterligare mynnar några diken och ett litet vattendrag genom Sandarne. Vattenförekomsten tillhör kustvattentyp 16, Södra Bottenhavets inre kustvatten. Området är grunt (huvudsakligen under 15m, maxdjup < 30 m). I fjärdens inre delar, i skyddade områden, förekommer ackumulationsbottnar. Salthalt klassas som oligohalin (3-6PSU). Vattenutbytet i Sandarnesfjärden sker på 10-39 dagar och är istäckt mellan 90-150 dagar per år. Vattenförekomstens Ekologiska status har klassats som ”Måttlig” till följd av förekomsten av förhöjda halter av särskilt förorenande ämnen i fisk (PCB153-abborre) och i ytsediment (dioxiner). Övriga kvalitetsfaktorer som styr den ekologiska statusen visar på måttlig eller god till hög status. Bottenfauna har samlats inom Ljusnan-Voxnans vattenvårdsförbundets program under 2 år (2005-2006) på fem provpunkter i fjärden. Den kemiska statusen har

klassats som ”Uppnår ej god” tillföljd av förekomsten av förhöjda halter av prioriterade vattendirektivsämnen (Cd och Hg) i fisk (abborre).

Ströms bruk (N M Bottenhavets kustvatten), Gävleborg

Vattenförekomstens Ekologiska status har klassats som ”God”. Statusklassificering baserad på kvalitetsfaktorerna bottenfauna (styrande kvalitetsfaktor) och makroalger. Status för kemiska kvalitetsfaktorer under ekologisk status bedöms som ”Måttlig” på grund av förhöjda halter av särskilt förorenande ämnen, dioxiner, i ytsedimentet. Bottenfauna har samlats årligen under 1997-2007 inom vattenförekomsten. Bottenfaunas provpunkter ingår i ett nationellt stationskluster, bottenfauna bedöms ”God status” alla år under hela perioden. Den kemiska statusen har klassats som ”God” status på grund av att den hittills utförda kartläggningen inte har kunnat påvisa att statusen i vattenförekomsten är försämrad till följd av påverkan från prioriterade vattendirektivsämnen. Ströms bruk är en relativt öppen vik som ingår i NM Bottenhavets kustvatten. I anslutning till den norra delen av viken ligger tätorten Strömsbruk. Vattenförekomsten tillhör kustvattentyp 19, Norra Bottenhavet, Höga kustens yttre kustvatten. Området är grunt (huvudsakligen under 15 m, maxdjup <30 m). Vattenutbytet sker på 10-39 dagar och är istäckt mellan 90-150 dagar per år.

Svartviksfjärden, Västernorrland

Svartviksfjärden tillhör kustvattentyp 18, Norra Bottenhavet, Höga kustens inre kustvatten. Höga kustens inre kustvatten har en salthalt mellan 3-6 PSU och det stora sötvattenstillflödet från Ljungan, vilken bidrar till att lägre salthalter kan uppmätas i ytvattnet och i de inre delarna av vattenförekomsten Svartviksfjärden. Höga kustens inre kustvatten har många skyddade vikar med varierande djup vanligen >30m och vattenmassan är delvis skiktat och mindre utsatt eller skyddat för vågor. Vattenutbytet inom kustvattentypen sker i huvudsak på 10-39 dagar men > 40 dagar förekommer inom vissa delar av vattenförekomsten. Isläggningen varierar mellan 90-150 dagar per år. Vattenförekomstens ekologiska status har klassats som måttlig ekologisk status till följd av kvalitetsfaktorn bottenfauna tillsammans med den påverkansanalys som genomförts. Den kemiska statusen har klassats som uppnår ej god kemisk status och bedömningen baseras på länsstyrelsens MIFO inventering, utdrag från emissions registret EMIR samt utifrån information från länsstyrelsens kemikaliekartläggning i Västernorrlands län. Det underlag som finns visar på förhöjda halter av bland annat bly, nickel, kvicksilver, dioxiner och PAH:er (polyaromatiska kolväten).

Nätrafjärden, Västernorrland

Nätrafjärden tillhör kustvattentyp 18, Norra Bottenhavet, Höga kustens inre kustvatten. Höga kustens inre kustvatten har en salthalt mellan 3-6 PSU och sötvattenstillflöde sker främst från Åfjärden, vilken bidrar till att lägre salthalter kan uppmätas i ytvattnet och i inre delarna av vattenförekomsten Nätrafjärden. Höga kustens inre kustvatten har många skyddade vikar med varierande djup vanligen >30m och vattenmassan är delvis skiktat och mindre utsatt eller skyddat för vågor. Vattenutbytet inom kustvattentypen sker i huvudsak på 10-39 dagar men > 40 dagar förekommer inom vissa delar av vattenförekomsten. Isläggningen varierar mellan 90-150 dagar per år. Vattenförekomstens ekologiska status har klassats som god ekologisk status till följd av att berörda kvalitetsfaktorer generellt visar på god status. Det föreligger dock en risk för försämring av statusen på grund av påverkan från förorenande ämnen. Den

kemiska statusen har klassats som uppnår ej god kemisk status och bedömningen baseras på länsstyrelsens MIFO inventering, utdrag från emissions registret EMIR samt utifrån information från länsstyrelsens kemikaliekartläggning i Västernorrlands län. Det underlag som finns visar på förhöjda halter av bland annat kadmium, koppar, krom, kvicksilver, och dioxiner.

Nordmalingsfjärden, Västerbotten

Nordmalingsfjärden har en omsättningstid på 10-39 dagar. Det mynnar fem vattendrag i fjärden, Lögdeälven, Leduån, Levarbäcken, Torsbäcken och Prästbäcken. Fjärden har ett avrinningsområde på 2034,46 km^2. Vattenförekomsten tillhör kustvattentyp 18, Norra Bottenhavet, Höga kustens inre kustvatten. Den ekologiska statusen är idag klassad som god. Denna klassning gjordes dock utan att väga in särskilt förorenande ämnen och kan komma att ändras under denna förvaltningscykel. Sedimenten har förhöjda halter av dioxiner och arsenik. Den kemiska statusen som baseras på förekomsten av 33 prioriterade ämnen är klassad som uppnår ej god. Fjärden är i risk att inte nå god ekologisk status eller god kemisk status p.g.a. miljöproblemen övergödning och miljögifter. Det finns något förhöjda halter av prioriterade ämnen i sedimenten (kadmium, kvicksilver).

Kallholmsfjärden, Västerbotten

Kallholmsfjärden har en omsättningstid på 0-9 dagar. Det mynnar inga vattendrag i fjärden och den har ett litet avrinningsområde på 6,09 km^2. Vattenförekomsten tillhör kustvattentyp 22, Bottenviken, inre kustvatten. Närmast fjärden finns det mycket exploatering i form av tätort, pirar, hamnar och industriområde. Fjärden har klassats som kraftigt modifierad. Den ekologiska potentialen är idag klassad som måttlig. Denna klassning gjordes dock nationellt och kan komma att ändras. Om annan påverkan än den fysiska tas med i klassningen av potential blir den sämre än måttlig, eftersom fjärden är påverkad av särskilt förorenande ämnen i form av metaller och miljögifter. Det finns förhöjda halter av särskilt förorenande ämnen i fisk och sediment (arsenik, koppar, zink, PCB och dioxiner). Bottendjuren är till stor del utslagna i fjärden. Den kemiska statusen som baseras på förekomsten av 33 prioriterade ämnen är klassad som uppnår ej god. Fjärden riskerar att inte nå god ekologisk potential eller god kemisk status p.g.a. miljöproblemet miljögifter. Det finns förhöjda halter av prioriterade ämnen i fisk, sediment och vattenfas (kadmium, kvicksilver, nickel, bly, TBT, flamskyddsmedel).

Gussöfjärden, Norrbotten

Gussöfjärdens avrinningsområde är relativt litet. Ett vattendrag, Lakabäcken, mynnar i vattenförekomsten. Bäcken rinner genom Sundom som därmed utgör tätort i vattenförekomstens avrinningsområde. Vattenförekomsten tillhör kustvattentyp 22, Bottenviken, inre kustvatten. Området är grunt (huvudsakligen under 10m, maxdjup < 30m) med många öar och sandbankar. Vattnet har låg salthalt (0,5-3PSU) och vattenutbytet sker i huvudsak på 0-9 dagar (10-39 dagar förekommer inom vissa delar av vattenförekomsten). Gussöfjärden är istäckt ca 180 dagar per år. Vattenförekomstens Ekologiska status har klassats som ”Måttlig” till följd av förhöjda halter av särskilt förorenande ämnen i sedimentet (As, Cr, Cu, Zn). Övriga kvalitetsfaktorer som styr den ekologiska statusen, förutom bottenfauna, visar på hög eller god status. Bottenfauna provtas årligen inom

vattenförekomsten men till följd av brister i bedömningsgrunderna har ej denna kvalitetsfaktor tagits med vid bedömningen av ekologisk status. Den kemiska statusen har klassats som ”Uppnår ej god” tillföljd av förhöjda halter av prioriterade ämnen (Cd) i sedimentet.

Seskaröfjärden, Norrbotten

Seskaröfjärden har ett relativt litet avrinningsområde, tätare bebyggelse finns på norra Seskarö och vid Säivis. Två mindre åar Pränti järvenoja och Myllyoja mynnar i fjärden. Vattenförekomsten tillhör kustvattentyp 22, Bottenviken, inre kustvatten. Området är grunt (huvudsakligen under 10m, maxdjup < 30m) med många öar och sandbankar. Vattnet har låg salthalt (0,5-3PSU) och vattenutbytet sker i huvudsak på 0-9 dagar (10-39 dagar förekommer inom vissa delar av vattenförekomsten). Seskaröfjärden är istäckt ca 180 dagar per år. Vattenförekomstens Ekologiska status har klassats som ”Måttlig” till följd av förekomsten av förhöjda halter av särskilt förorenande ämnen i fisk och sediment (As, Cr, Cu och Zn). Övriga kvalitetsfaktorer som styr den ekologiska statusen visar på hög eller god status. Bottenfauna provtas ej regelbundet inom vattenförekomsten, till följd av föråldrad data samt brister i bedömningsgrunden har ej denna kvalitetsfaktor tagits med vid bedömningen av ekologisk status. Den kemiska statusen har klassats som ”Uppnår ej god” till följd av förekomsten av förhöjda halter av ”prioriterade ämnen” (Cd och Pb) i fisk och sediment.

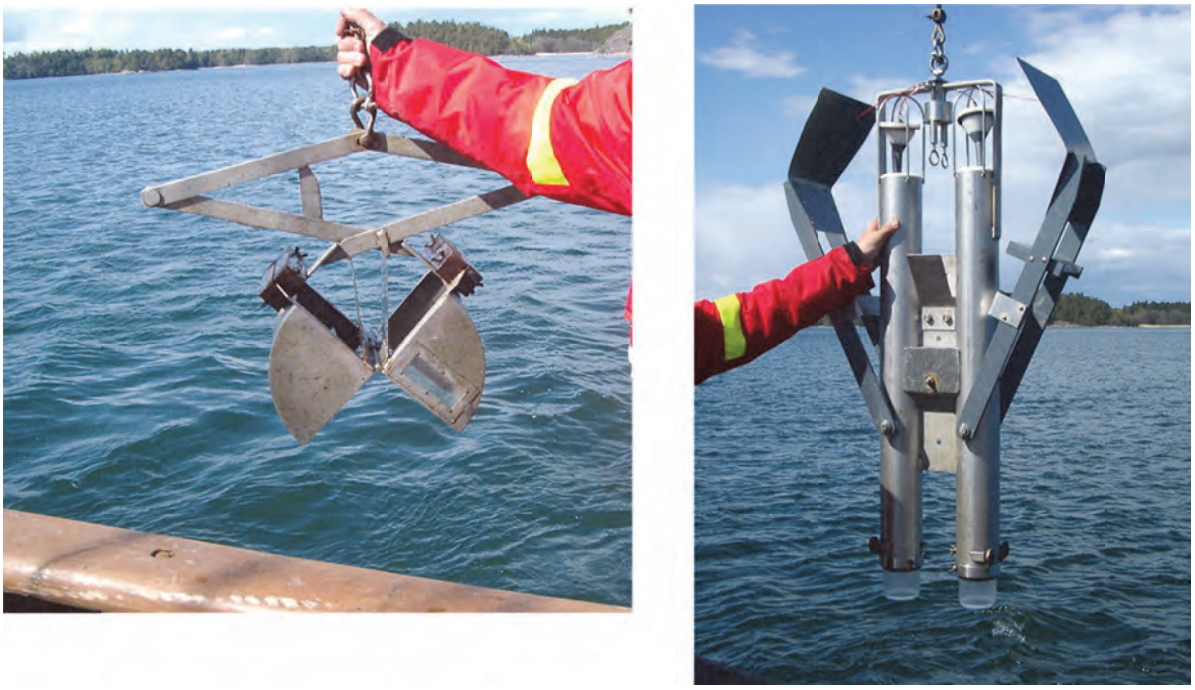
UTFÖRANDE

Sedimentprovtagning

Sedimentprovtagning och utsättning av passiva provtagare gjordes under perioden 28 maj – 6 juni 2010 från undersökningsfartyget R/V Sunbeam (Figur 3). Positionsbestämning gjordes med hjälp av GPS (Global Positioning System; av märket Garmin 4012 i R/V Sunbeam och Garmin 182C i R/V Perca), vilket medger en positionsnoggrannhet <3 meter. Djupmätning skedde från R/V Sunbeam med ett ekolod av märket Garmin som integrerats i GPS- och radarplottersystemet. På R/V Perca användes ett navigationsekolod av modell Eagle Cuda 128. Lodet användes kontinuerligt under provtagningen för att dels registrera bottendjupet, dels ge en uppfattning om bottendynamiken.

Figur 3. Undersökningsfartyget R/V Sunbeam på hemväg utanför Högbonden i början av juni 2010 efter avslutad utsättning av POM-riggar och sedimentprovtagning.

Sedimentprovtagning genomfördes på 13 stationer där ytsediment (0-2 cm) togs med Ponarhämtare (Figur 4a) och på 8 av dessa (en station i varje studieområde) togs sedimentkärnor med Geminihämtare (Figur 4b). Kompletterande provtagning genomfördes från R/V Perca (25-27/9 2010) på 7 stationer med Ponarhämtare (0-2 cm). Såväl sedimentkärnor som ytsedimentprov förvarades i kylskåp ombord och i kylrum på ITM, Stockholms universitet i avvaktan på vidare hantering.



Figur 4 a och b. Ponarhämtare och Geminihämtare.

Stor vikt lades vid att se till att sedimentytan i såväl Gemini- som Ponar-hämtaren var intakt, främst genom att säkerställa att vattnet ovanför sedimentytan var klart. Fältprotokoll upprättades vid varje provtagningspunkt där koordinater, provtagningsdjup och övriga observationer noterades. Ett första intryck av sedimentkaraktäristika nedtecknades också (oxiderat ytskikt, förekomst av svavelbakterier, djurgångar, laminering, lukt, oljeförekomst etc.).

Dokumentation av sedimentkärnor

Sedimentkärnorna placerades i frysbox i ca 2 timmar så att de yttersta 3-4 mm frös till för att undvika att löst sediment rann ut i samband med utskjutningen. Efter en snabb spolning med varmt vatten pressades sedimentkärnan ut ur röret med en utskjutare. Efter utskjutning klövs kärnan på mitten och de båda kärnhalvorna placerades i två rännor. De två halvorna fotograferades med digitalkamera. Med hjälp av ett bildhanteringsprogram analyserades senare varje kärna noggrant med avseende på bl. a. laminering, varvantal, varvtjocklek, färg och struktur. Efter delning och dokumentation av sedimentkärnorna snittades kärnan i 2-centimetersskikt och överfördes till plastburkar. Proverna förvarades i kylrum i avvaktan på analys.

Analys av sedimentologiska basparametrar

Vattenhalt och torrsubstanshalt

En känd mängd sediment torkades i ugn i 105 ˚C under minst 12 timmar. Vattenhalten (W) beräknades sedan enligt W = (total våtvikt – torrvikt)/total våtvikt, och torrsubstansen (TS) beräknades enligt TS = 100 – W (%).

Glödgningsförlust

Glödgningsförlusten (LOI; Loss On Ignition) kan anses motsvara den organiska substansen om man bortser från oorganiska förluster som kan orsakas av spjälkning av karbonater och avgång av kristallvatten. De torkade proven som vägts för vattenhaltsbestämning glödgades vid 550 ˚C i två timmar varvid det organiska materialet förbrändes. Proverna fick sedan svalna till rumstemperatur i exsickator och vägdes därefter på analysvåg. Glödgningsförlusten (LOI) beräknades enligt LOI = (TS-oorganisk vikt)/TS.

Totalt organiskt kol och sothalt

Sedimentens totala organiska kol (TOC)-halt bestämdes med en CHN-analysator, efter det att oorganiskt kol hade avlägsnats genom tillsättning av syra (HCl). Sothalten i sedimenten bestämdes genom att först förbränna sedimentet vid 375°C under tillförsel av överskott av syre, därefter avlägsnades oorganiskt kol och kvarvarande kolhalt bestämdes på samma sätt som för TOC.

Datering av sedimentlager

Cesiumdatering

Ett användbart hjälpmedel för att datera sediment är att analysera ^{137}Cs-aktiviteten i de olika varven. ^{137}Cs började uppträda först efter atombombstesterna i atmosfären i början av 1960-talet (med toppar runt 1963-64). I sediment från sjöar och kustområden brukar dessutom Tjernobylolyckan 1986 tydligt avspeglas som en markant aktivitetstopp[10]. Nedfallet efter Tjernobylolyckan fördelades ojämnt över Sverige. Bottenhavskusten belastades hårt av nedfallet och tydliga aktivitetstoppar har noterats i sedimentkärnor från detta kustområde[11,12]. Däremot är Bottenvikskusten i huvudsak förskonad från cesiumnedfall.

Datering genom varvräkning

När syrehalterna vid bottnarna är så höga att bottendjur kan leva där får bottensedimenten en speciell karaktär. Sedimenten avspeglar de miljöförhållanden som rådde då de bildades. Finns det bottendjur så gräver och bökar de i det lösa ytsedimentet och blandar därmed om det (s.k. bioturbation) så att sedimentet från denna tid är en i stort sett homogen lera, utan synliga varv eller andra strukturer[12]. Om däremot syreförhållandena varit dåliga och bottendjuren inte kunnat leva där (<2-3 mg syrgas/l), finner man oftast varviga (laminerade) sediment. Åldersbestämningen av sedimenten genom varvräkning bygger på att varje lamina (varv) antas representera ett års deposition[12].

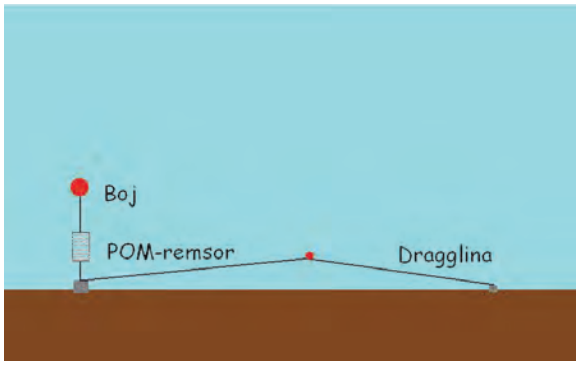
Utförlig beskrivning av sedimentkaraktäristik och datering av sedimentkärnorna finns i Bilaga 2.

Passiva provtagare

Provtagningsriggarna (sänken, provtagningsramar, POM-mar, linor och bojar) monterades på Sunbeams däck och sattes ut på ett likartat sätt på varje provtagningslokal (Figur 5). Ramar av rostfritt stål användes för att fästa ca 15 m polyoxymetylen-remsor (POM; Astrup AS, Oslo, Norge). Remsorna hade framställts på NGI, Oslo, med en högprecisionshyvel som hyvlat 17 µm tjocka och 10 mm breda remsor[3,9].

Figur 5. Utsättning av POM-rigg.

Endast områden som uppvisade jämn topografi utan stora djupskillnader valdes till studieområden; varje område karterades initialt med ekolod längs transekter över ett område av ca 300 x 300 m. För att undvika att POM-riggarna vittjades eller förstördes av nyfikna, genomfördes utsättningen efter ett beprövat system som tidigare använts både för utsättning av sedimentfällor och för passiva provtagare. Riggen hålls upprätt av en boj som ligger långt under vattenytan för att förhindra upptäckt (Figur 6). Avståndet mellan underkant på riggen och botten var 1 m. Från bojsänket går en 100-200 m (beroende på vattendjupet) lång tunn dragglina bort till ett litet betongankare. Vid utsättningen noterades GPS-positionen och vattendjupet för såväl POM-riggen som dragglineankaret. Sammanlagt 21 riggar sattes ut i 8 områden. I området kring Köpmanholmen i Nätrafjärden och i Kallholmsfjärden sattes 5 riggar ut för att studera eventuellt utbyte av dioxiner mellan sediment och vatten längs med en transekt från kusten ut mot öppet vatten. Av kostnadsskäl gjordes detta bara i två utvalda områden och i övriga områden sattes 2 riggar ut.



Figur 6. Principskiss för utsättning av passiva provtagare (POM).

Upptagning av POM-riggar utfördes från R/V Perca med början söderifrån i Sandarne-området den 23/9 2010 och med avslutning i Seskaröfjärden den 28/9 2010. Upptagningen utfördes genom att fartyget släpade en lätt dragg fäst i en lång lina mellan positionerna för POM-riggen och dragglineankaret. När riggen bärgats lossades omedelbart POM-remsorna och lades i glasburkar. Proverna frystes in direkt (inom 10 minuter) ombord. Av 21 utsatta riggar återfanns 20 i gott skick. Det var endast i Gussöfjärden som riggen saknades. I detta område observerades flera siklöjetrålare, och det är troligt att denna rigg blivit upptrålad eller bortsläpad av trålare.

Kemisk analys av sediment och passiva provtagare

Sedimentproverna upparbetades vid Miljökemiska laboratoriet (MKL) vid Umeå enligt MKLs ackrediterade (standard-) procedur bestående av extraktion och flera uppreningssteg. Därefter analyserades de på ett högupplösande system bestående av en gaskromatograf utrustad med en DB-5 kolonn och en masspektrometer (GC-HRMS).

Extraktion och upprening av miljöprov är viktiga steg för att isolera och koncentrera upp de ämnen som analysen avser. Den extraktionsteknik som användes i denna studie kallas Soxhlet och innebär att uppvärmd toluen (organiskt lösningsmedel) under flera timmar får återcirkulera igenom provet för att lösa ut PCDD/F från sedimentpartiklarna. Upprening sker sedan genom att toluenextraktet får passera igenom en kolonn med kiselpartiklar som har preparerats med syra och bas för att bryta ned t.ex. fetter. Eftersom svavel kan störa analysen tillsätts koppargranulat till provet för att binda upp det tillgängliga svavlet. Provet delas sedan upp i två olika fraktioner med hjälp av en kolonn med en kolblandning som binder PCDD/F hårdare än t.ex. PCB och därmed möjliggör en separation av dessa ämnesklasser. Slutligen renas provet åter genom en kolonn med kiselpartiklar innan det koncentreras ned till ca 30-50 µl för analys med hjälp av GC-HRMS.
Kongenspecifik analys utfördes för att kvantifiera samtliga dioxinkongener med 4 till 8 klor. De kongener som inte ingick i kvantifieringsstandarden (som endast består av 2,3,7,8-substituterade kongener) kvantifierades mot annan kongen inom samma homologgrupp. I den använda analysmetoden kan inte alla kongener separeras från varandra vilket innebär att koncentrationerna i vissa fall rapporteras som summan av flera kongener. I texten visas detta genom att kongenerna radas upp separerade med ”/”. I figurer används istället en asterisk för att indikera att det handlar om summan av flera kongener.

Bestämning av dioxiner i sedimentens porvatten och i bottenvatten

För att bestämma dioxinhalten i sedimentens porvatten togs 5 g torkat sediment (från 0-2 cm) och sattes till en glasflaska innehållande saltvatten (1% NaCl), och NaN_3 (för att undvika bakteriell nedbrytning). I varje flaska lades en bit POM, som först var rengjord genom att skakas i metanol under en dag och sen torkas i ugn 60 °C över natt. Proverna skakades vid rumstemperatur i mörker i > 120 dagar (har i tidigare experiment setts räcka för att säkerställa att jämvikt är nådd mellan POM och sediment). Därefter togs POM:en upp ur flaskan, torkades ren med en Kleenex och lades i en ren glasbehållare där den bevarades fryst innan den analyserades med avseende på dioxiner (Umeå Universitet). De passiva provtagarna

(POM) extraherades genom att skakas i n-hexan under 96 timmar. Dioxiner analyserades sedan enligt beskrivning ovan. Dioxinhalten i porvatten och bottenvatten beräknas utifrån uppmätt koncentration i POM-biten och en tidigare bestämd fördelningskoefficient mellan vatten och POM (K_{pom}).

Källfördelningsanalys

Mönsteranalys med hjälp av PCA och PMF

Mönsteranalystekniken bygger på att sammansättningen av utsläpp från antropogena och naturliga processer ofta är relativt konstanta över tid. En sådan sammansättning kan benämnas ett fingeravtryck och bestå av allt från två ämnen till flera hundra olika ämnen. Generellt gäller att ju fler ämnen med liknande ursprung som studeras desto större är möjligheterna att korrekt identifiera ursprunget. I den här rapporten användes två statistiska metoder för källspårning, den icke-kvantitativa metoden Principalkomponentanalys (PCA, engelska Principal Component Analysis) och den kvantitativa metoden Positive Matrix Factorization (PMF).

Vid källspårning görs följande generella antaganden:

- föroreningssammansättningen i utsläppen är konstant under den studerade tidsperioden,
- de studerade ämnena reagerar inte med varandra (d.v.s. de adderas linjärt) och
- föroreningssammansättningen påverkas inte under transporten från källan till receptorn (miljöprovet).

Mönsteranalysen hjälper oss att identifiera källtyper, men generellt sett inte enskilda fabriker eller andra utsläppspunkter. Bildning av dioxiner vid likartade processer kan också leda till att deras fingeravtryck inte ens med hjälp av en detaljerad kemisk analys går att särskilja. I dessa fall kan flera typer av industrier med likartade bildningsprocesser samlas i en källkategori.

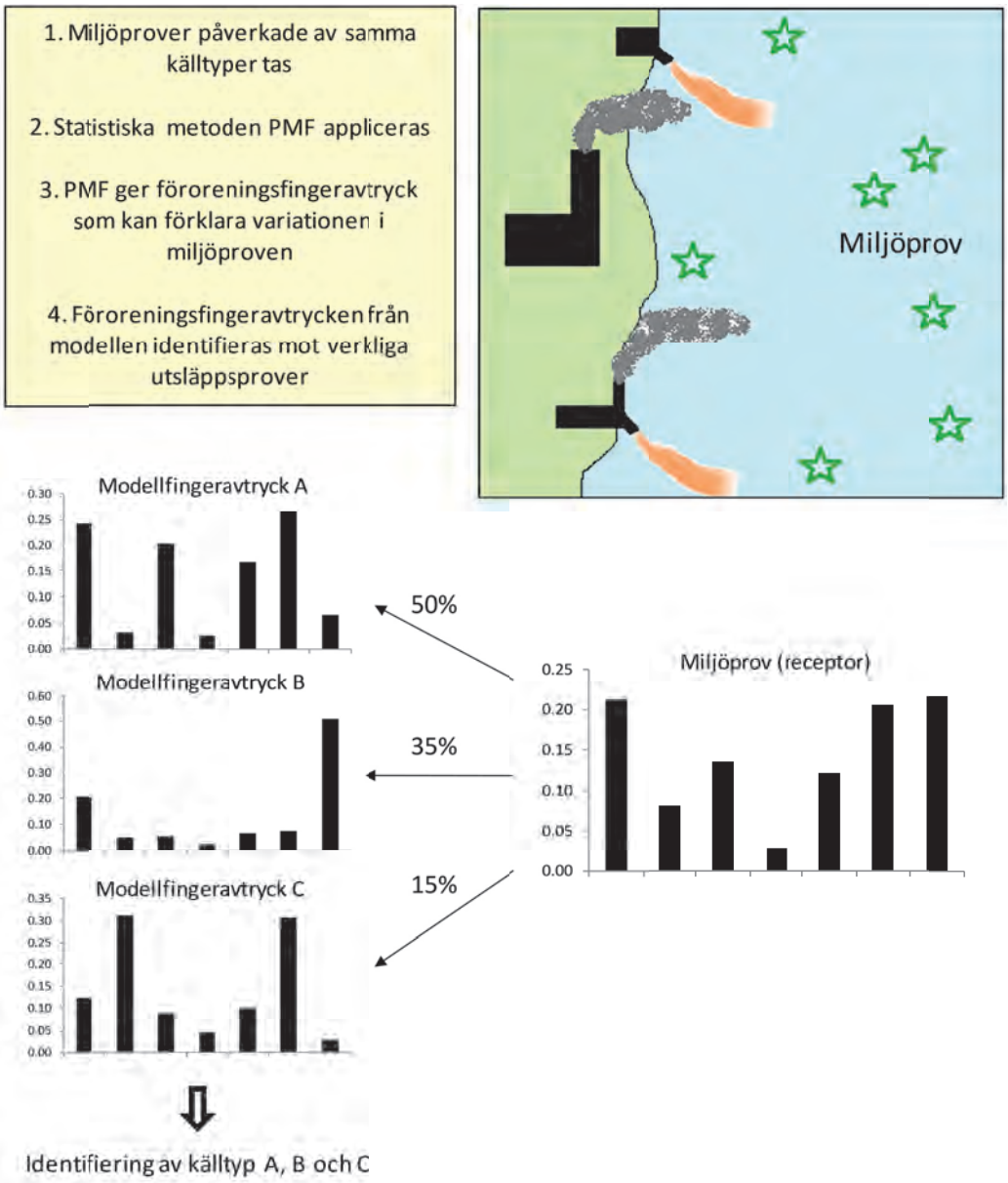
Principalkomponent analys (PCA)

Principalkomponentanalys (PCA) är en multivariat statistisk projiceringsmetod som på ett förenklat sätt illustrerar sammansättningen i olika prover och visar om sammansättningen i proverna har stora likheter eller om de skiljer sig åt. Ett stort dataset med många uppmätta variabler (kongenkoncentrationer) projiceras ner till en ny uppsättning variabler, kallade principalkomponenter (PC). Resultatet från PCA visas i form av ”scores” och ”loadings” som är kopplade till varandra för varje PC. Scores beskriver hur lika eller olika proverna (kallade observationer) är och loadings beskriver varför, d.v.s. vilka ämnen (kallade variabler) som gör proverna lika eller olika. Vid tolkningen av PCA studeras score- och loadingsbilder samtidigt. De observationer som återfinns i ett visst område av scorebilden karakteriseras av de variabler som finns i motsvarande område i loadingbilden. Tekniken används med fördel då man letar efter likheter och skillnader mellan prover, särskilt då antalet prover och uppmätta variabler är stort.

Positive Matrix Factorization

Positive Matrix Factorization (PMF) är en multivariat statistisk metod som kan användas för att identifiera och kvantifiera bidraget från olika föroreningskällor utifrån föroreningsmönster.

Den här typen av tekniker kallas även receptormodelleringsverktyg. Med receptortekniken antas att ingen nedbrytning eller selektiv fastläggning i t.ex. jordar på vägen från källor till miljöproven (receptorerna). Genom detta antagande kan statistik användas för att beräkna hur mycket olika källtyper bidrar till varje enskilt miljöprov (Figur 7). En nackdel med den här typen av metod är att det behövs ett stort antal miljöprover som dessutom (till olika del) är påverkade av samma typ av källor. I den här studien utnyttjades tidigare studerade sedimentprover från en doktorsavhandling[4] samt data på sedimentkärnor från utsjöområden för att ge ett tillräckligt stort dataset för att PMF skulle kunna köras.



Figur 7. Illustration av de olika stegen då PMF-tekniken appliceras på miljöprover.

I PMF räknas alla modellfingeravtryck fram samtidigt genom iteration, men tekniken i sig kan inte avgöra antalet källtyper som bidrar till proverna, vilket leder till att många olika simuleringar måste göras (med olika antal källtyper). Några olika diagnosverktyg finns för att avgöra vilken simulering som ger en bra förklaring av mätdata men bedömningen är i

slutändan subjektiv. Efter varje simulering utvärderas också modellresultatet genom att modellfingeravtrycken jämförs med den kunskap som finns om faktiska föroreningsmönster i utsläpp.

PMF är inte den enda multivariata receptormodellen, men den har en fördel framför många andra genom att man i modellen tar hänsyn till osäkerheten i mätdata (d.v.s. de uppmätta koncentrationerna i miljöproverna). På så sätt kan man ge större säkerhet till värden som ligger nära den kemiska detektions- eller kvantifikationsgränsen eftersom dessa värden är väsentligt mer osäkra än de värden som är 10 eller 100 gånger högre.

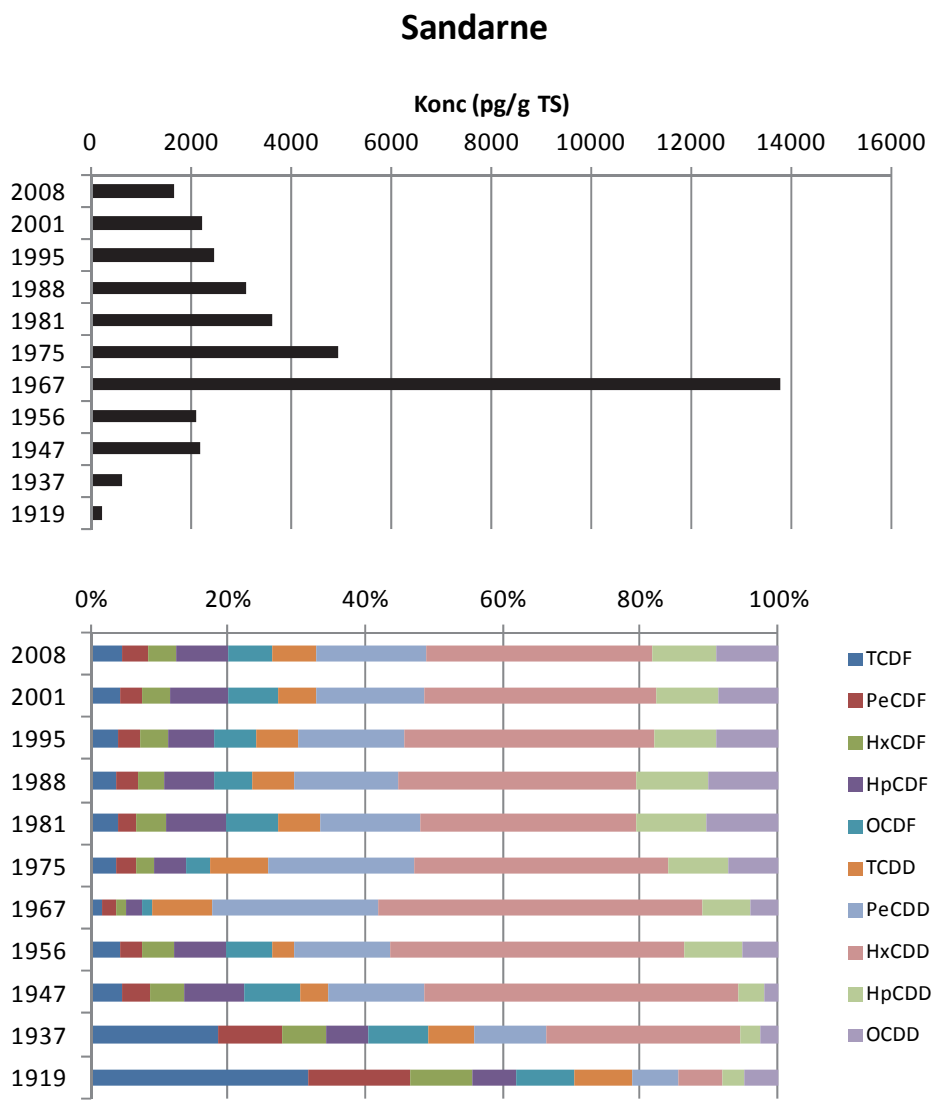
RESULTAT OCH DISKUSSION

Koncentrationstrender i kustnära sediment

Det finns inga svenska gränsvärden för dioxiner i sediment. De uppmätta koncentrationerna i den här studien har därför jämförts med riktvärden framtagna i USA och Kanada. I USA har man tagit fram ett koncentrationsintervall på 2,5 – 60 pg TEQ/g TS över vilket effekter kan antas (”predicted effect concentration”[13]). I Kanada finns istället ett gränsvärde på 0,85 pg TEQ/g TS under vilket inga effekter kan förväntas (”no effect concentration”[14]). De provtagna lokalerna är dock inte utvalda för att i första hand ge en representativ bild av dioxinkoncentrationer i sedimenten, utan för att representera olika typer av källor. En jämförelse med gränsvärden i det här fallet ger därmed bara en bild av hur det ser ut just på den provtagna platsen.

Sandarnefjärden

Stationen i Sandarne uppvisade en tidstrend med ett mycket tydligt maximum. Koncentrationsmaximum (14 000 pg/g TS) i sedimenten från Sandarne motsvarade slutet av 1960-talet (Figur 8). Efter koncentrationstoppen gick koncentrationen ned kraftigt men var fortfarande tydligt förhöjd i ytsedimenten (1 700 pg/g TS). Koncentrationen i ytsedimentet motsvaras av 24 pg/g TS TEQ, vilket ligger kraftigt över Kanadas riktvärde (”ingen effekt”) på 0,85 pg/g TS TEQ och dessutom ligger över lägsta koncentrationen som används i USA för förväntad effekt (2,5-60 pg/g TS TEQ). Homologmönstret visade en hög andel TCDF i det understa lagret men redan i sediment som motsvarade slutet av 1930-talet noterades en ökad andel PCDD, framför allt HxCDD. Mest extremt var homologmönstret i det sedimentlager som uppvisade högst koncentration, men homologsammansättningen var relativt konstant sedan slutet av 1940-talet fram till nutid. Bristen på förändringar i sammansättningen indikerar att de bidragande källorna har varit de samma under ca 60 år, eller att sedimenten har resuspenderats.



Figur 8. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från Sandarne. Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 3-4 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

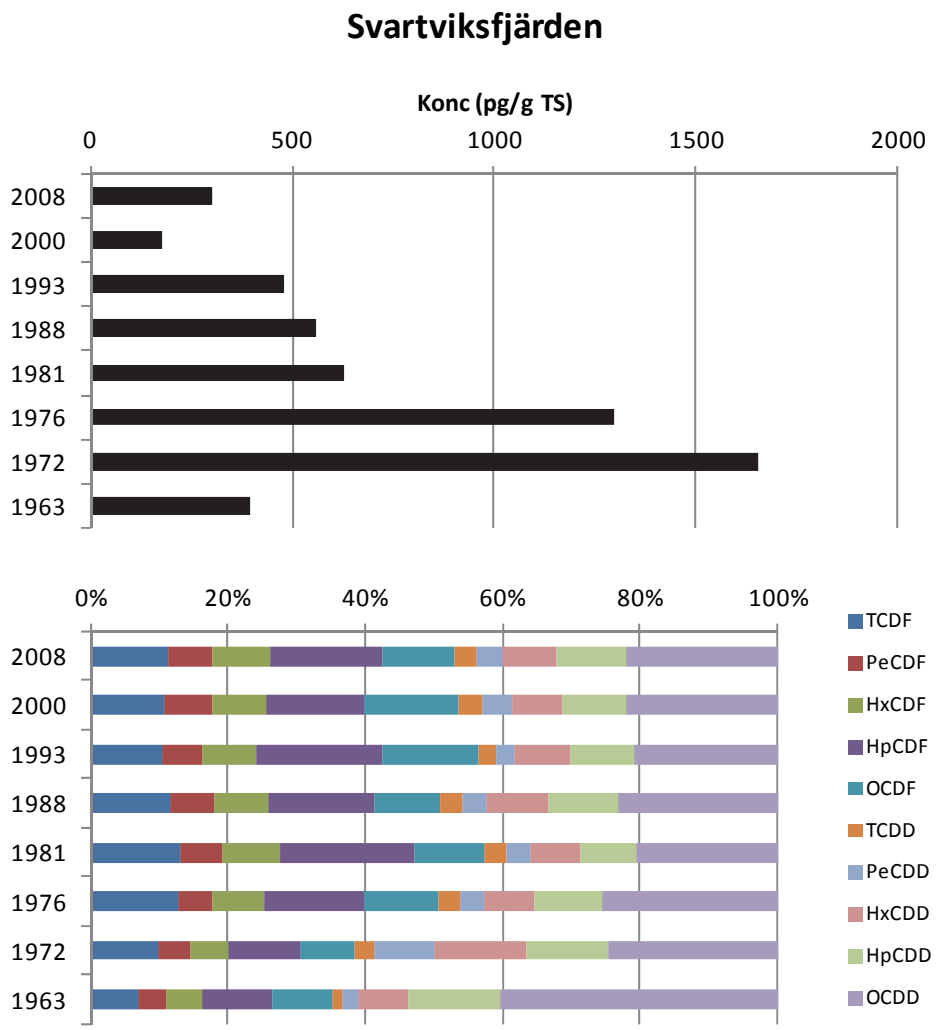
Ströms Bruk

Data saknas eftersom ingen sedimentkärna lämplig för dioxinanalys kunde provtas.

Svartviksfjärden

I Svartviksfjärden noterades koncentrationsmaximum (1 700 pg/g TS) i sediment från tidigt 1970-tal (Figur 9). Koncentrationen i ytsediment på 300 pg/g TS motsvaras av 5 pg TEQ/g TS. Ytsedimentet har därmed en TEQ-koncentration som ligger tydligt över Kanadas riktvärde (”ingen effekt”) på 0,85 pg TEQ/g TS och dessutom ligger över lägsta koncentrationen som används i USA för förväntad effekt (2,5-60 pg TEQ/g TS). Föroreningstoppen var i det här fallet relativt klart avgränsad med en snabb nedgång i ytligare sediment. Homologmönstret förändrades inte mycket genom kärnan men andelen PCDF minskade i de djupare lagren jämfört med de ytligare. Koncentrationstrenden indikerar ett tydligt påslag från PCDD/F-källor under en kortare period, men det stabila homologmönstret antyder att det relativa källbidraget har varit konstant åtminstone sedan slutet av 1970-talet.

Orsaken kan dock vara resuspension av sedimentet, men en anledning skulle också kunna vara att de dominerande källtyperna har fortsatt att släppa ut PCDD/F även efter den tydliga minskningen.

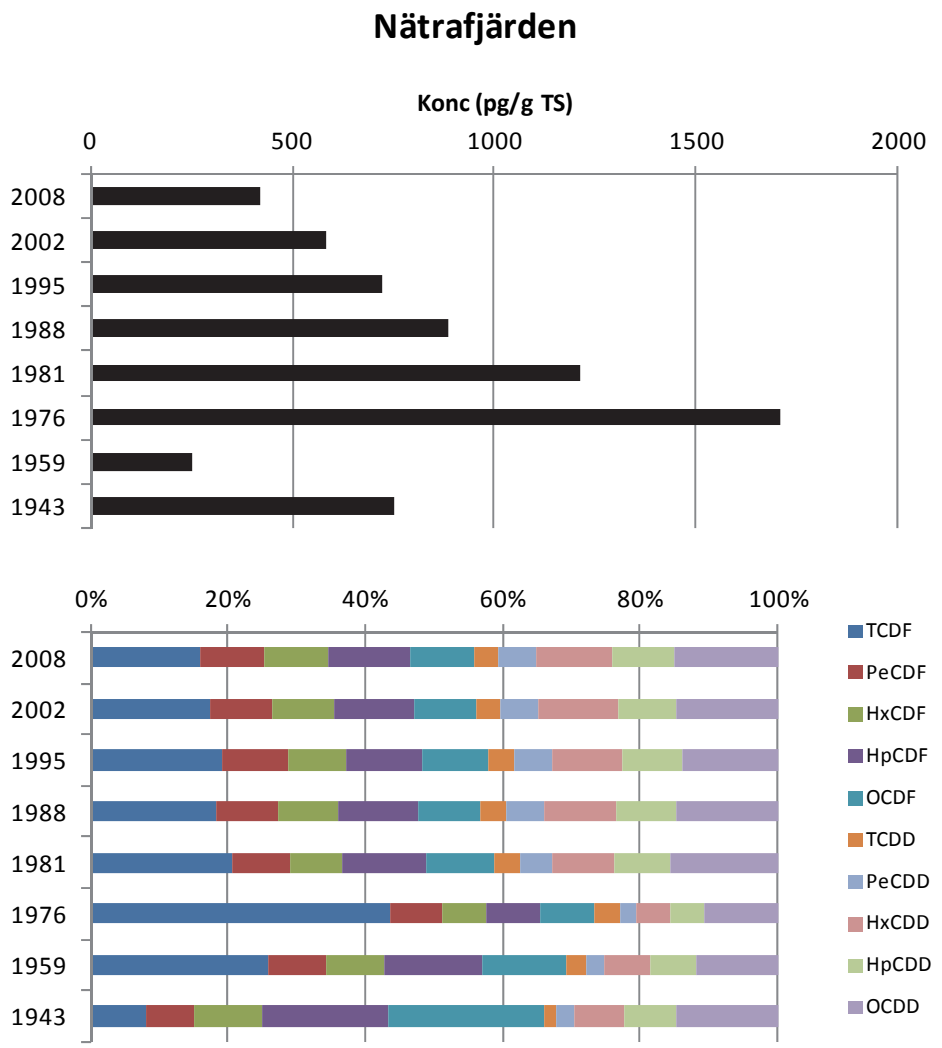


Figur 9. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från Svartviksfjärden. Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 3-4 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

Nätrafjärden

Sedimentkärnan i Nätrafjärden visade en tydlig koncentrationsminskning från slutet av 1970-talet (1 700 pg/g TS) fram till dagens ytsediment (420 pg/g TS, Figur 10). Ytsediment-koncentrationen motsvaras av 11 pg TEQ/g TS. Ytsedimentet har därmed en TEQ-koncentration som ligger tydligt över Kanadas riktvärde (”ingen effekt”) på 0,85 pg TEQ/g TS och dessutom ligger över lägsta koncentrationen som används i USA för förväntad effekt (2,5-60 pg TEQ/g TS). I de djupare sedimentlagren varierade koncentrationen på ett sätt som indikerar ytterligare ett koncentrationsmaximum men det går inte att fastställa utan ytterligare analyser. Homologsammansättningen till skillnad från koncentrationerna förändrades stegvis från det djupast analyserade lagret till koncentrationsmaximum. Efter koncentationstoppen förändrades mönstret igen under en kort tidsperiod men har efter början av 1980-talet varit

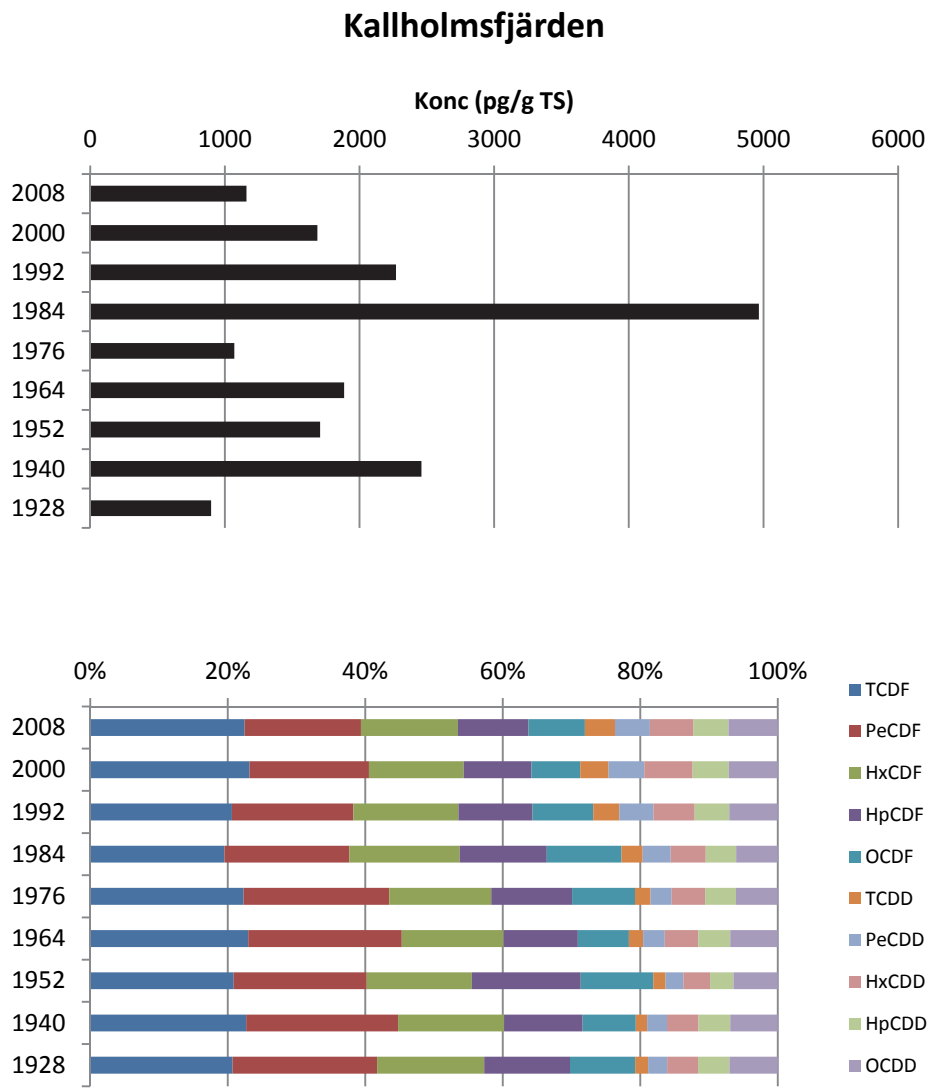
konstant. Förändringarna i homologsammansättning indikerar att föroreningstoppen främst berodde på en utsläppskälla som ökade i betydelse fram till slutet av 1970-talet och därefter minskade.



Figur 10. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från Nätrafjärden. Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 3-4 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

Kallholmsfjärden

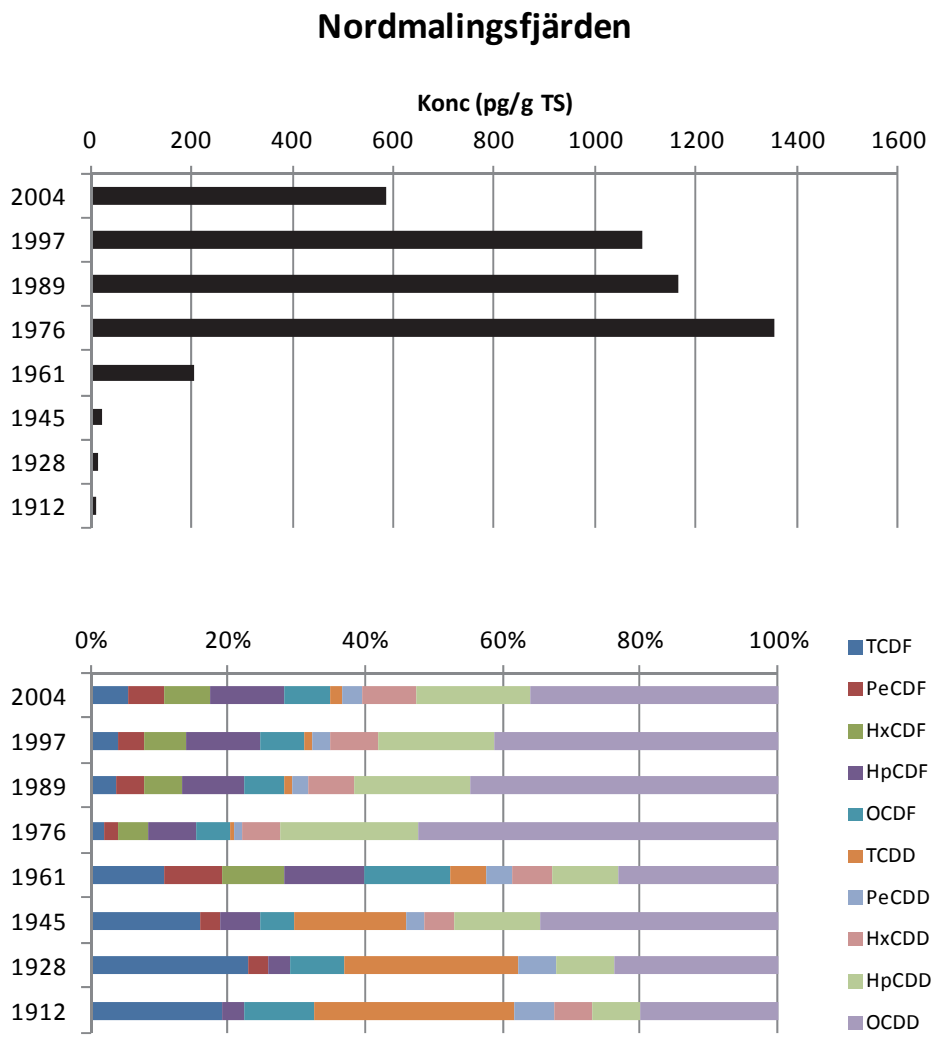
I Kallholmsfjärden varierade koncentrationerna kraftigt men ingen tydlig tidstrend observerades även om maximum (5 000 pg/g TS, Figur 11) återfanns en bit ner i kärnan och lägre koncentration noterades i ytlagret (1 200 pg/g TS). Ytsedimentkoncentrationen motsvaras av 28 pg TEQ/g TS. Ytsedimentet har därmed en TEQ-koncentration som ligger tydligt över Kanadas riktvärde (”ingen effekt”) på 0,85 pg TEQ/g TS och dessutom ligger över lägsta koncentrationen som används i USA för förväntad effekt (2,5-60 pg TEQ/g TS). Homologsammansättningen i kärnan var den samma på alla djup vilket antyder att de bidragande källorna inte har förändrats under den studerade tidsperioden trots variationen i tillförd PCDD/F, alternativt har resuspension av sedimenten bidragit till den liknande homologsammansättningen i de olika sedimentlagren.



Figur 11. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från Kallholmsfjärden. Dateringen i den här sedimentkärnan är mycket osäker och bygger enbart på uppskattad sedimentationshastighet utifrån sedimentets laminering (se Bilaga 2). Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 4-5 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

Nordmalingsfjärden

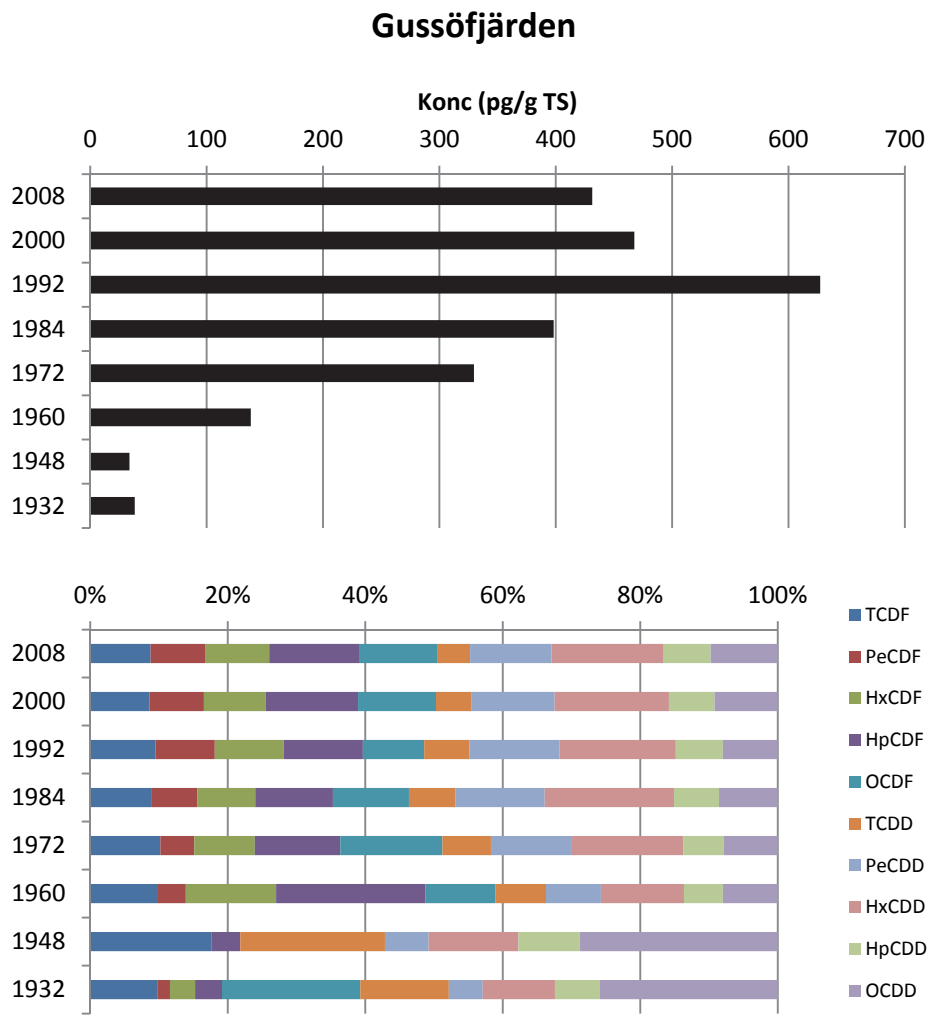
Sedimentkärnan i Nordmalingsfjärden uppvisade en tydlig tidstrend med kraftig ökning av koncentrationen under 1960- och 1970-talet. I det analyserade lagret från slutet av 1970-talet återfanns de högsta koncentrationerna (1 400 pg/g TS, Figur 12). Koncentrationen avtog sedan mot kärnans ytlager (ytkoncentration 590 pg/g TS). Ytsedimentkoncentrationen motsvaras av 6 pg TEQ/g TS. Ytsedimentet har därmed en TEQ-koncentration som ligger tydligt över Kanadas riktvärde (”ingen effekt”) på 0,85 pg TEQ/g TS och dessutom ligger över lägsta koncentrationen som används i USA för förväntad effekt (2,5-60 pg TEQ/g TS). Homologsammansättningen visar också en tidstrend som följer koncentrationstrenden med betydligt större andel lågklorerade PCDD/F-kongener i de djupaste lagren. Man bör dock notera att detta avvikande mönster i de djupaste lagren till viss del kan bero på att koncentrationerna är väldigt låga och en del kongener ligger under kvantifikationsgränsen.



Figur 12. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från Nordmalingsfjärden. Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 4-5 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

Gussöfjärden

I Gussöfjärden noterades ett koncentrationsmaximum betydligt ytligare än i Seskaröfjärden. Koncentrationerna i Gussöfjärden var dessutom betydligt lägre (max 630 pg/g TS, Figur 13) även om det ytligaste skiktet uppvisade en något högre koncentration (430 pg/g TS) jämfört med Seskaröfjärden. Ytsedimentkoncentrationen motsvaras av 7 pg TEQ/g TS. Ytsedimentet har därmed en TEQ-koncentration som ligger tydligt över Kanadas riktvärde (”ingen effekt”) på 0,85 pg TEQ/g TS och dessutom ligger över lägsta koncentrationen som används i USA för förväntad effekt (2,5-60 pg TEQ/g TS). Homologsammansättningen i kärnan från Gussöfjärden var även den relativt stabil i de övre skikten trots att koncentrationsmaximum uppmättes så ytligt. Sammansättningen var mest avvikande i de djupaste sedimentlagren. En del av förklaringen kan vara de väldigt låga koncentrationerna i dessa lager vilket gör att inte alla kongener kunde kvantifieras, något som kan påverka homologsammansättningen i figuren.

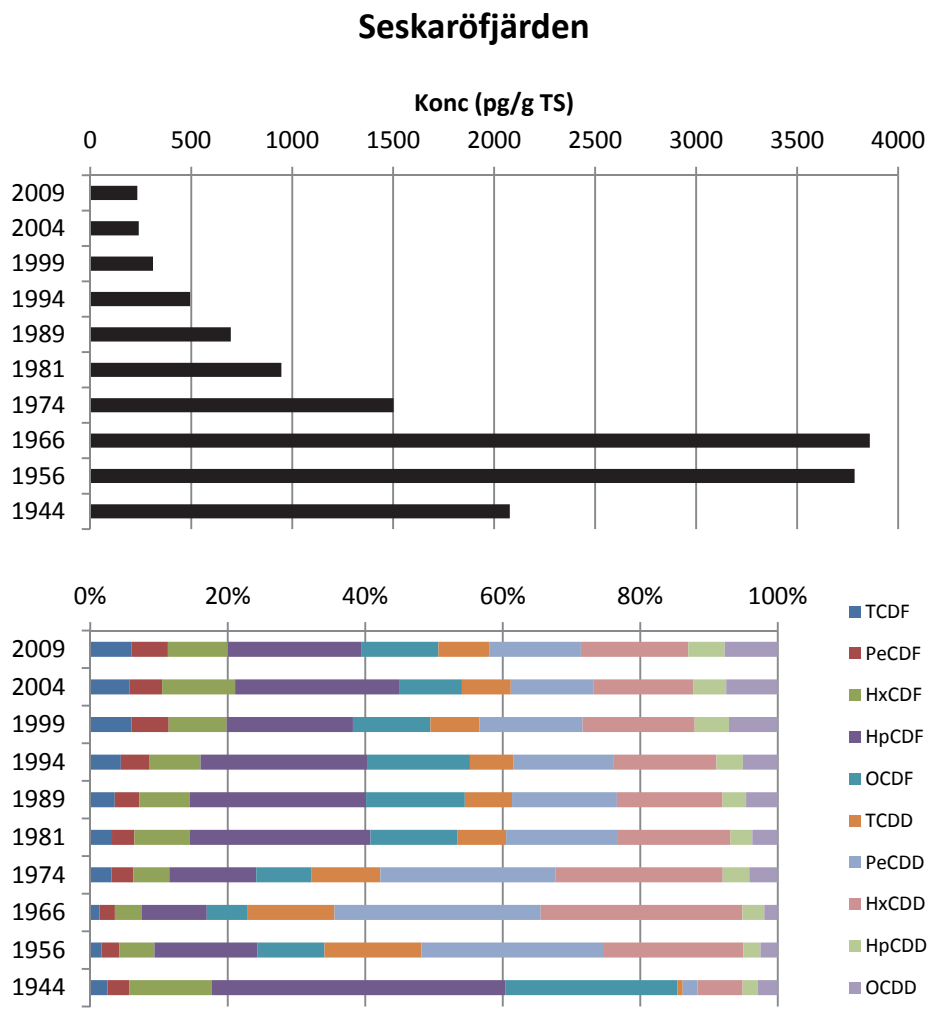


Figur 13. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från Gussöfjärden. Dateringen i den här sedimentkärnan är mycket osäker och bygger enbart på uppskattad sedimentationshastighet utifrån sedimentets laminering (se Bilaga 2). Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 4 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

Seskaröfjärden

I Seskaröfjärden visade koncentrationstrenden ett maximum av 3 900 pg/g TS på ett djup av 34-36 cm men även skiktet därunder uppvisade en koncentration i samma storleksordning (3 800 pg/g TS, Figur 14). En tydlig koncentrationsminskning sågs i sedimentkärnan närmare ytan med endast 230 pg/g TS i ytsedimenten. Ytsedimentkoncentrationen motsvaras av 2,5 pg TEQ/g TS, vilket var den lägsta TEQ-koncentrationen i analyserade ytsediment. Ytsedimentet har därmed en TEQ-koncentration som ligger tydligt över Kanadas riktvärde (”ingen effekt”) på 0,85 pg TEQ/g TS och som tangerar lägsta koncentrationen som används i USA för förväntad effekt (2,5-60 pg TEQ/g TS). Föroreningssammansättningen förändrades stort mellan de två underst analyserade skikten men en förändring kunde även noteras mellan 28-30 cm och 22-24 cm. De tydligaste förändringarna i sammansättning var en ökning av andelen TCDD, PeCDD och HxCDD i det näst nedersta skiktet. Andelen av dessa homologer verkar minska igen ovanför koncentrationsmaximum. Sammansättningen i de övre 6 skikten var

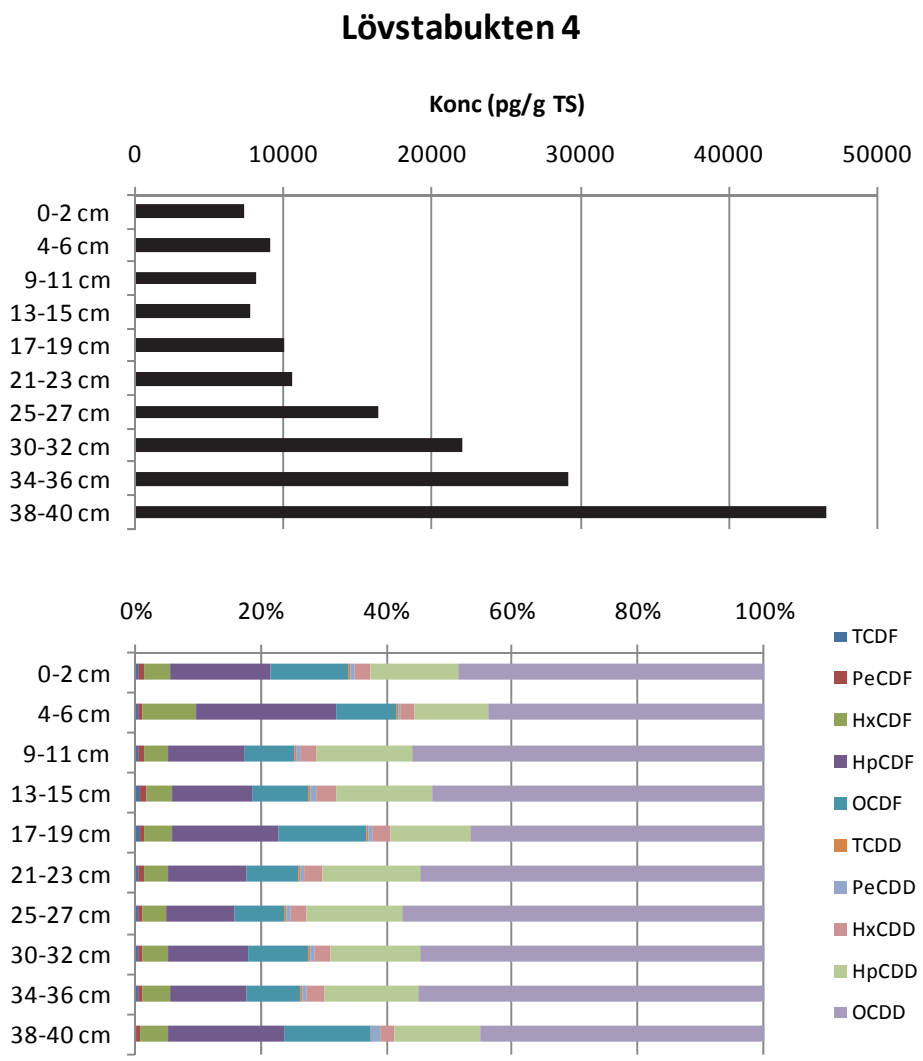
relativt stabil. Den noterade förändringen i homologsammansättning antyder ett tydligt inslag från specifika källor under perioden då högst koncentration PCDD/F tillfördes till sedimenten i Seskarö.



Figur 14. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från Seskaröfjärden. Dateringen i den här sedimentkärnan är mycket osäker och bygger enbart på uppskattad sedimentationshastighet utifrån sedimentets laminering (se Bilaga 2). Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 2-3 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

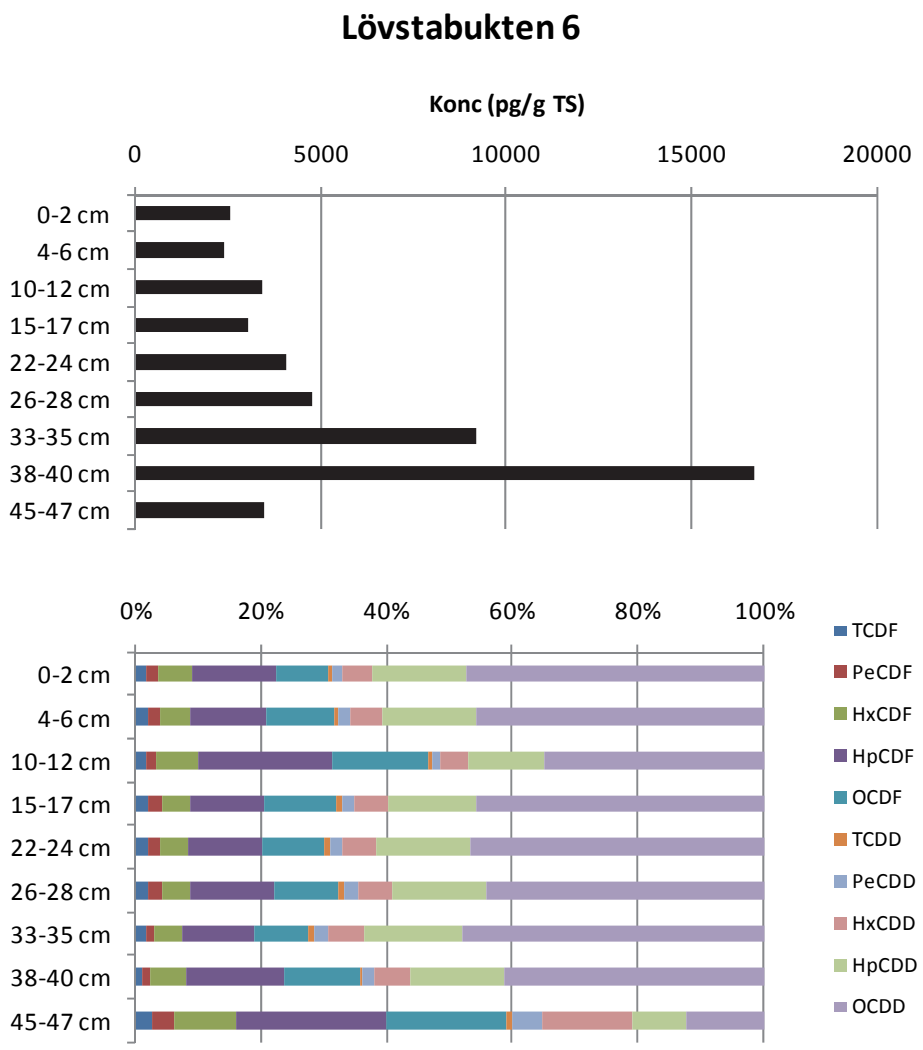
Lövstabukten

I Lövstabukten studerades två sedimentkärnor (station 4 och 6, Figur 15 och 16). Kärnan från station 6 sträckte sig lite djupare ner än den från station 4 men båda verkar uppvisa koncentrationsmaxima på ett djup av ca 40 cm. Även tidstrenderna såg i det närmaste identiska ut på de två stationerna men koncentrationerna var ca 3 gånger högre i station 4 jämfört med station 6 vilket indikerar att station 4 ligger närmare den/de huvudsakliga källan/orna.



Figur 15. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från station 4 i Lövstabukten. Ingen datering finns tillgänglig.

Den största avvikelsen i homologsammansättning inom Lövstabukten noterades i det djupaste lagret på station 6. Det sedimentlagret var det enda som analyserades under den noterade koncentrationstoppen. På station 4 dominerade PCDD tydligt i alla lager och inom både PCDD och PCDF var det de högklorerade homologerna som bidrog mest (Figur 15). Dominansen av högklorerade homologer var inte lika extrem på station 6 men PCDD dominerade även här med närmare 70% av det totala PCDD/F-innehållet (Figur 16).

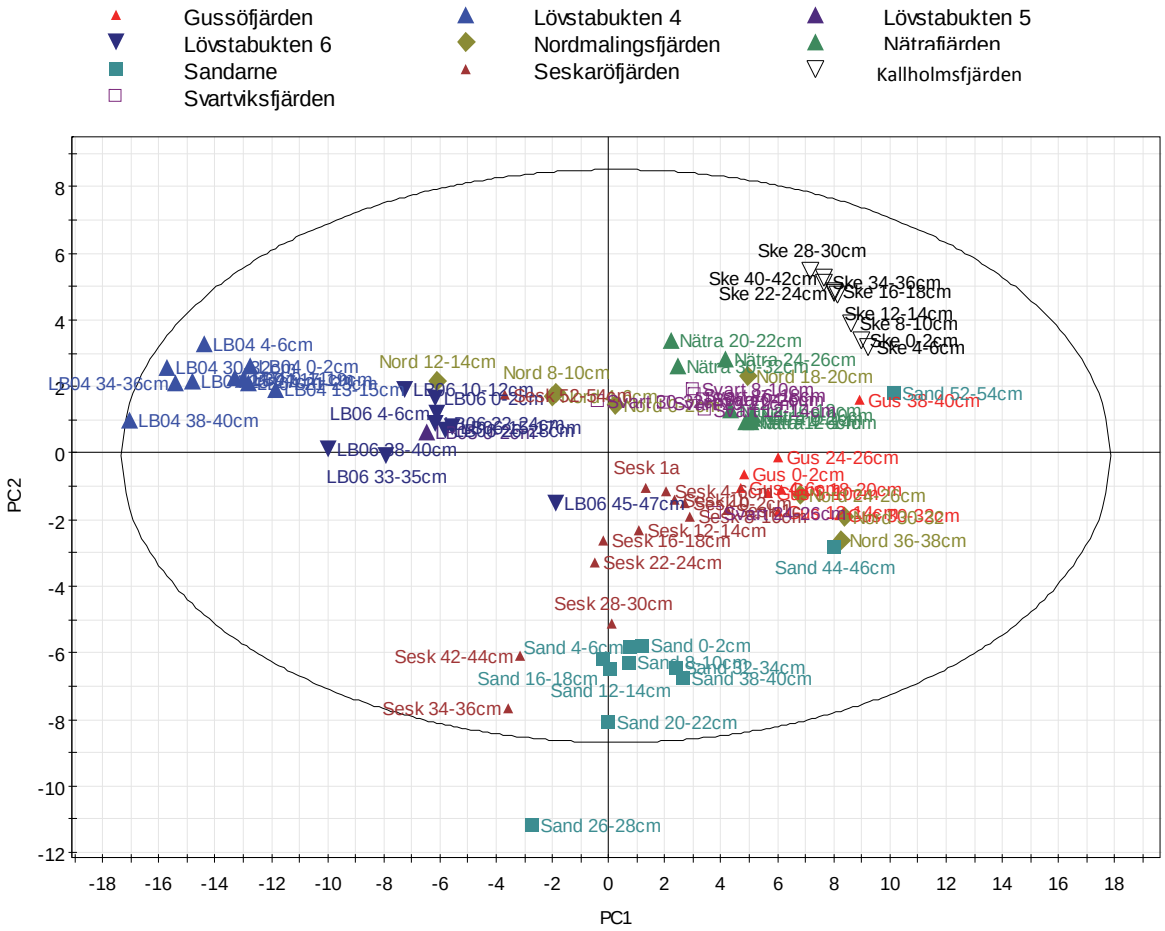


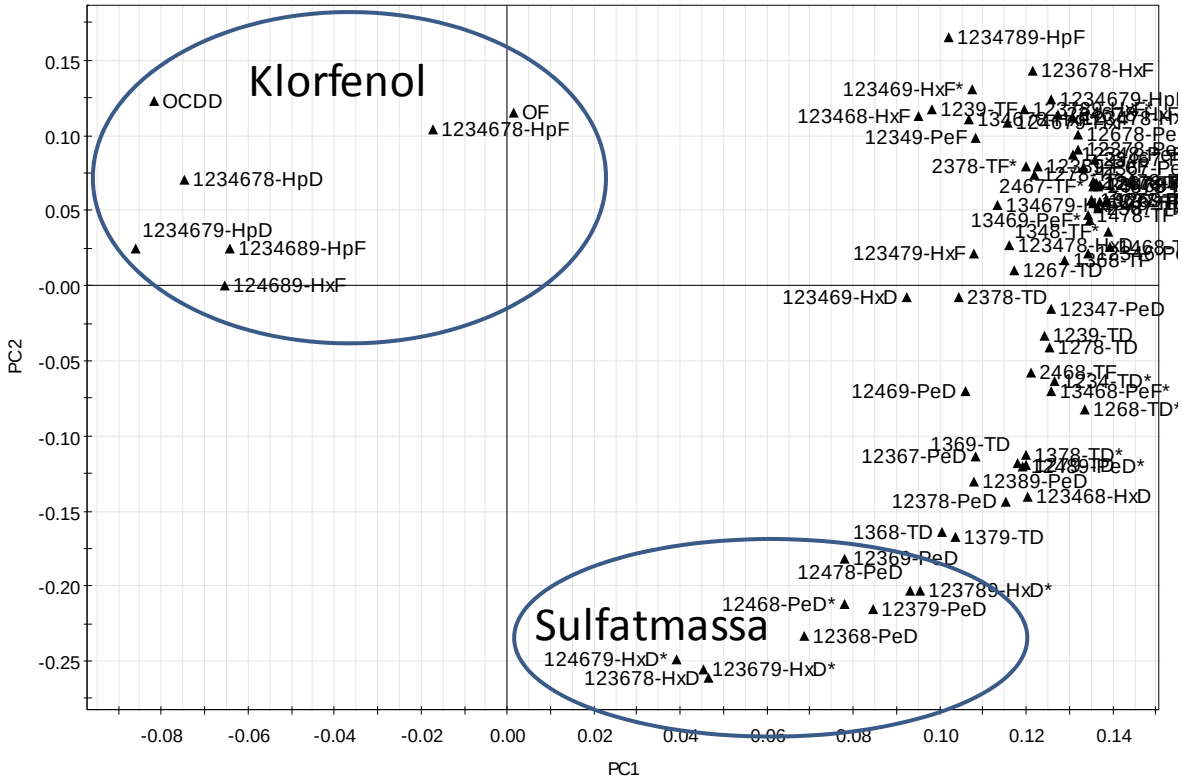
Figur 16. Koncentrationstrend av total tetra-okta-CDD/F (pg/g TS) och homologsammansättning i sedimentkärnan från station 6 i Lövstabukten. Ingen datering finns tillgänglig.

Mönsteranalys i sediment med hjälp av PCA

Det här avsnittet beskriver hur man med hjälp av PCA kan tolka kongenermönstret i samtliga prover genom att illustrera likheter och skillnader mellan proverna. Sex olika komponenter i principalkomponentanalysen (PCs), vilka förklarade 65; 17; 6,3; 3,2; 1,8 respektive 1,6 % av mönstervariationen i proverna visas i Figur 17, 18 och 19. Längs PC1 separerades proverna från Lövstabukten, speciellt från station 4, från de övriga proverna. PC2 separerade istället vissa sedimentlager från Seskaröfjärden och Sandarnefjärden från resten av proverna. Separationen längs PC1 för Lövstabukten berodde främst på andelen högklorerade PCDF och PCDD i de proverna. Gemensamt för kongenerna som placeras till vänster i Figur 17B (loadingplotten) är att de förekommer som föroreningar i klorfenolpreparat. Klorfenolerna i sin tur användes fram till 1978 för att impregnera trä. Prover som placerades till vänster i Figur 17A (scoreplotten) kan alltså potentiellt vara påverkade av denna typ av förorening. Föroreningssammansättningen i Lövstabukten 4 var lite mer avvikande än sammansättningen i station 6. Det sammanfaller också med en högre PCDD/F-koncentration, vilket indikerar att

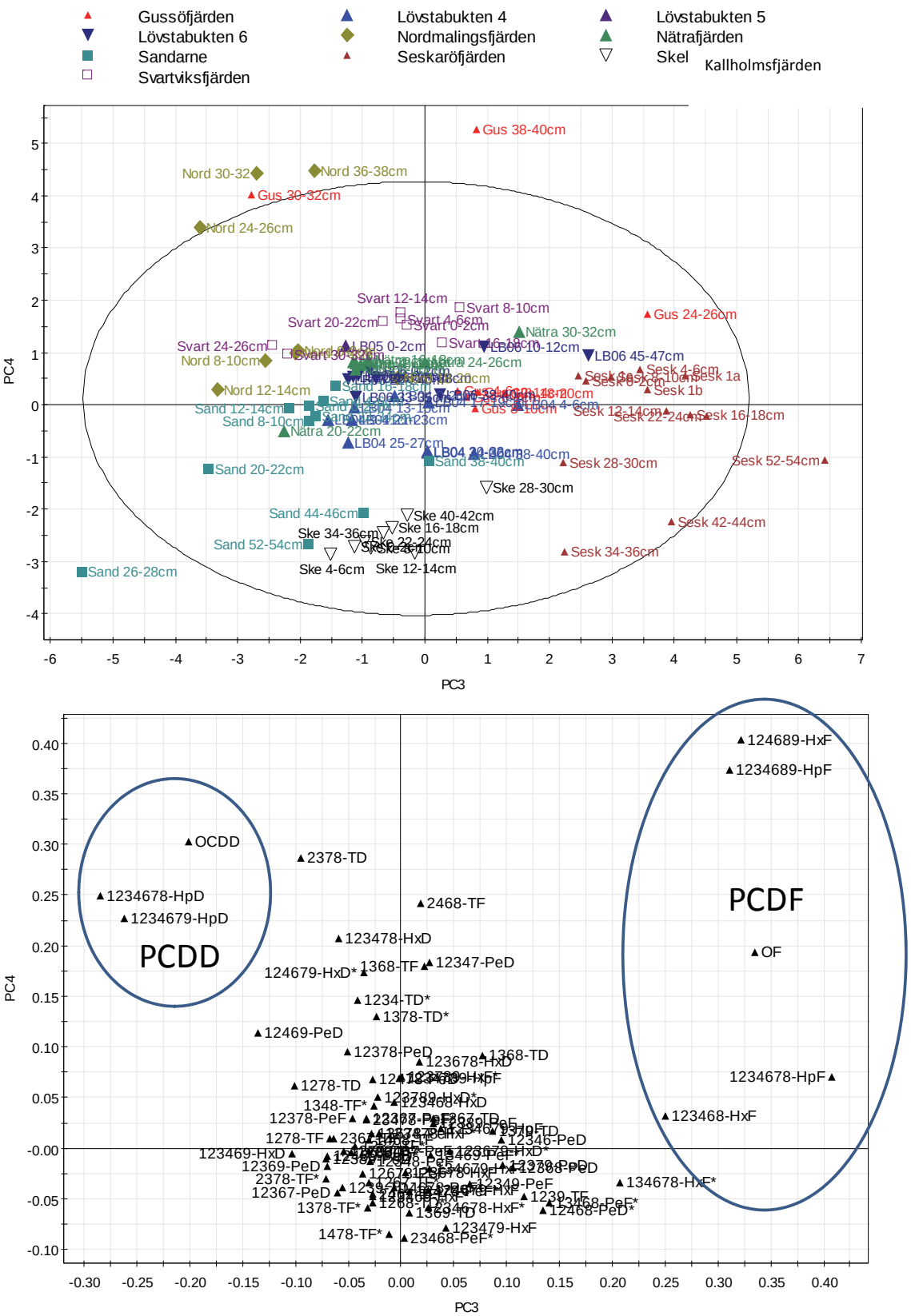
station 4 ligger på en lokal där mer material från huvudkällan deponeras. Separationen mellan kongener som kan ses i Figur 16B berodde också på närvaron av vissa PeCDD- och HxCDD-kongener. Dessa kongener har tidigare identifierats i flera olika pappersrelaterade produkter (pappersmassa, papper, tryckfärg, tallfettolja och tallharts). Experiment i Kanada har visat att de här kongenerna bildas under sulfatmassaprocessen om specifika byggstenar finns tillgängliga. Byggstenarna identifierades som heptafenoxyfenoler, vilka har hittats i stora mängder i vissa klorfenolpreparat[15,16]. Den PCA-baserade mönsteranalysen indikerade att framför allt Sandarne och Seskaröfjärden kan ha förorenats på detta sätt på grund av sulfatmassaproduktion (Figur 17).





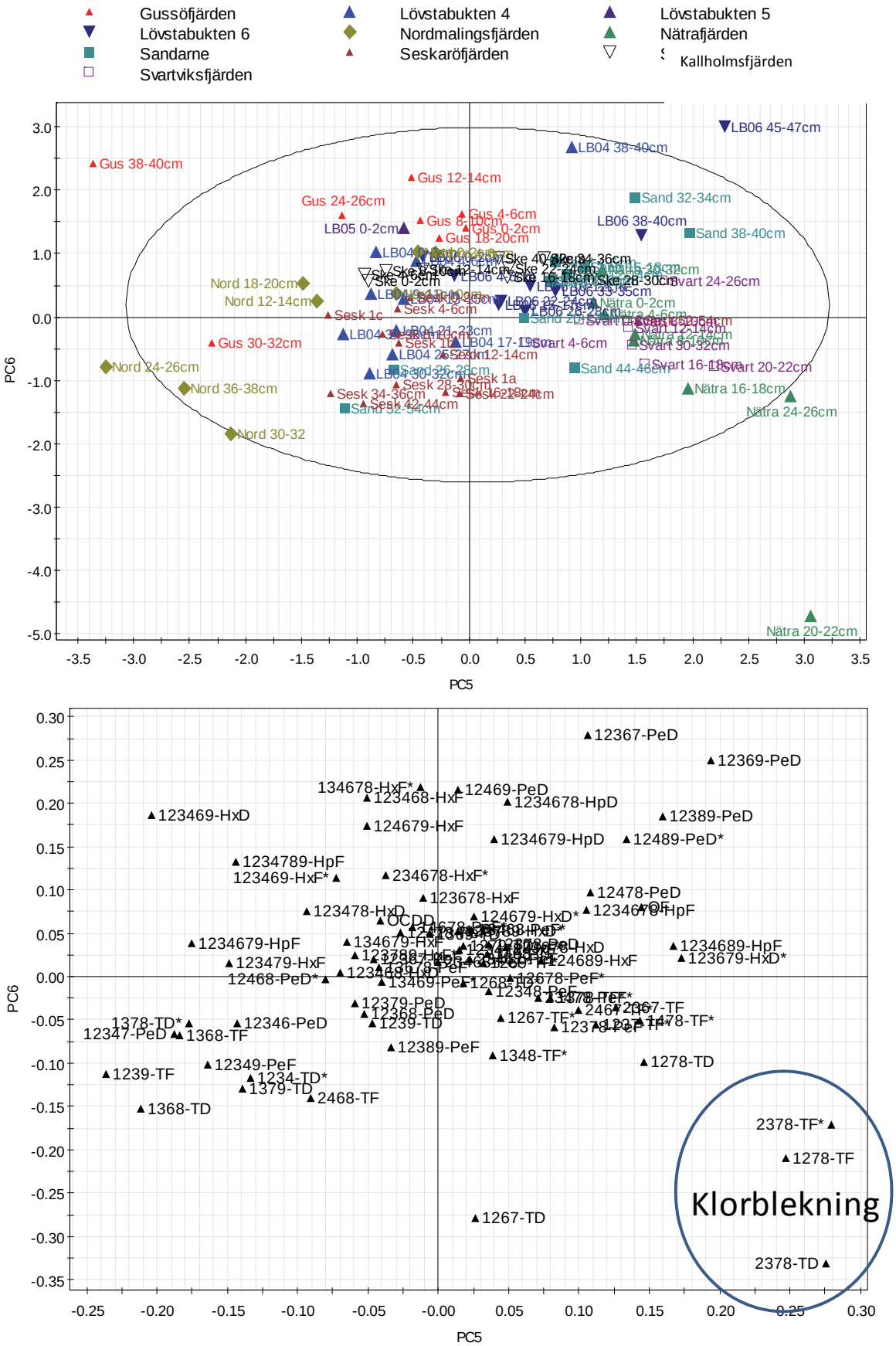
Figur 17. PC1 och PC2 i Principalkomponentanalysen (PCA) för sedimentkärnorna i kustområdet. PC1 och PC2 förklarade 65% respektive 17% av variationen i kongensammansättningen.

I Figur 18 separeras vissa specifika nivåer i de olika sedimentkärnorna ut, vilket kan bero på avvikande källbidrag i dessa lager. I kärnan från Sandarne är det prover med hög koncentration som avviker mest (Figur 17A), men för de flesta andra platser är det de djupaste analyserade lagren som sticker ut. Anledningen i dessa fall kan, förutom avvikande källbidrag, även bero på låga koncentrationer och att många kongener i dessa prover låg under kvantifieringsgränsen. I PCA-modelleringen lämnas luckor i tabellen för värden som ligger under kvantifieringsgränsen och det kan orsaka den spridning som noterades i Figur 18. Figur 18B (loadingplot för PC3 och 4) anger att spridningen mellan sedimentlagren observerad i Figur 18A till största del beror på den relativa förekomsten av högklorerade kongener (PCDF på den högra sidan och PCDD på den vänstra).



Figur 18. PC3 och PC4 i Principalkomponentanalysen (PCA) för sedimentkärnorna i kustområdet (scoreplot överst och loadingplot underst). PC3 och PC4 förklarade 6% respektive 3% av variationen i kongensammansättningen.

I Figur 19B separerades 1278-TCDF, 2378-TCDF* och 2378-TCDD ut som viktiga kongener. Den motsvarande scoreplot (Figur 19A) visade att det framför allt är prover från Nätrafjärden, Svartviksfjärden och eventuellt Sandarne som karakteriserades av dessa kongener. Dessa tre kongener är kända indikatorer för den historiska blekningen av pappersmassa med hjälp av klorgas[17].



Figur 19. PC5 och PC6 i Principalkomponentanalysen (PCA) för sedimentkärnorna i kustområdet. PC5 och PC6 förklarade 1,8 respektive 1,6% av variationen i kongensammansättningen.

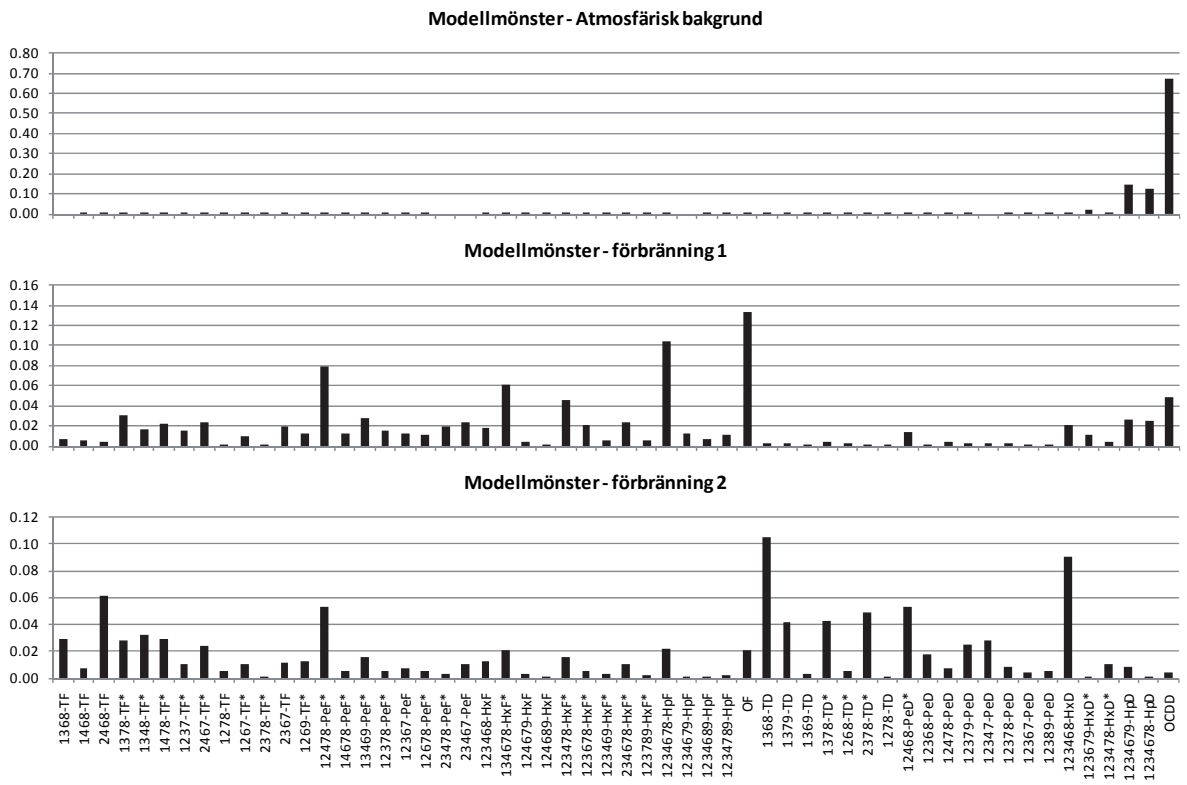
Källspårning i kustnära sediment med hjälp av PMF

Receptormodelleringen med PMF genomfördes för tänkbara scenarier med 3 till 8 olika källtyper. Prover respektive kongener med många värden under detektionsgränsen plockades bort då dessa framför allt tillför osäkerheter i modellen och endast tillför lite eller ingen relevant information ur spårningssynpunkt.

Med hjälp av de diagnosverktyg som finns drogs slutsatsen att 6 källtyper kunde förklara föroreningssammansättningen i samtliga studerade prover på ett tillfredsställande sätt. Tre av de beräknade modellmönstren kunde kopplas till diffusa atmosfäriska källor inklusive förbränning och andra högtemperaturprocesser, medan de andra tre kunde relateras till källor av mer punktutsläppskaraktär.

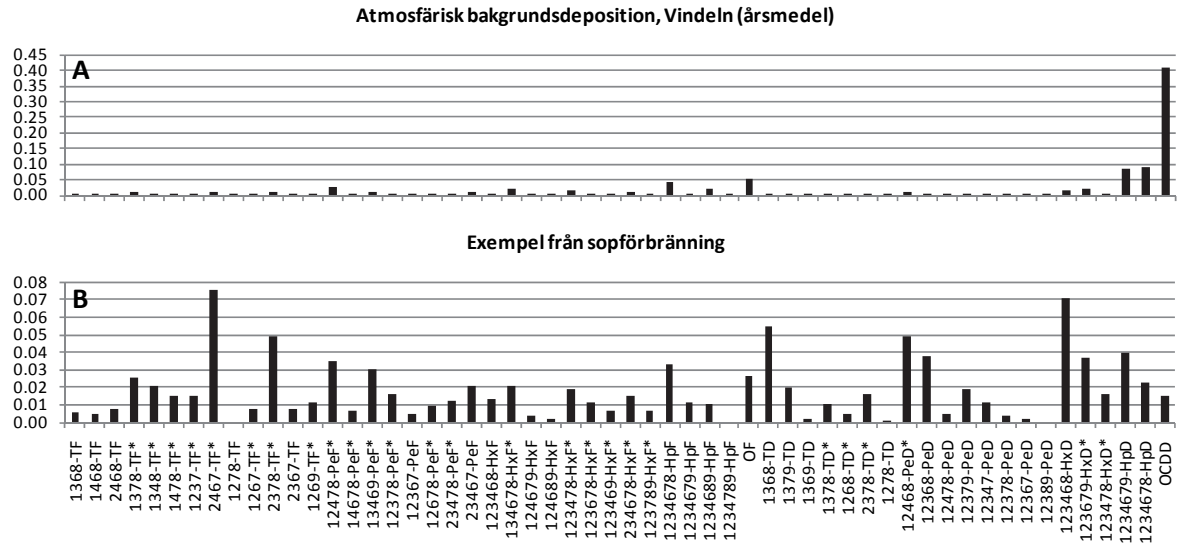
Identifiering av modellfingeravtryck

De tre modellmönstren som kopplades till diffusa atmosfäriska källor presenteras i Figur 20. Det första mönstret var i princip identiskt med det som har observerats i atmosfärisk bakgrundsdeposition vid en forskningsstation i Vindeln (Figur 21A) medan de andra två uppvisade likheter med föroreningsmönster från förbränning (Figur 21B). Förbränning och andra högtemperaturprocesser är svåra att karaktärisera och särskilja från varandra eftersom utsläppsmönstren är beroende på om processerna pågår enligt optimala betingelser och även vilken bränslesammansättning som används. Dessa utsläppsmönster kan därför variera över tid och föroreningsmönstret i Figur 21B ska endast ses som ett exempel och inte som ett typiskt källmönster för förbränning. Trots den kända variationen kan vissa karaktäristiska kongener noteras och sammansättningen inom homologgrupperna brukar vara relativt stabila även om kongenmönstret varierar. Detta illustreras i Bilaga 4, FigurB14 i form av isomermönster, där varje kongenkoncentration har normaliserats mot den totala koncentrationen inom respektive homolog d.v.s. koncentrationen av varje enskild TCDF-kongen har dividerats med den totala TCDF-koncentrationen o.s.v. Hepta- och okta-CDF respektive hepta- och okta-CDD har slagits samman till gemensamma grupper.



Figur 20. Modellmönster som identifierades som atmosfäriskt relaterade källtyper inklusive förbränningsprocesser och andra högtemperaturprocesser.

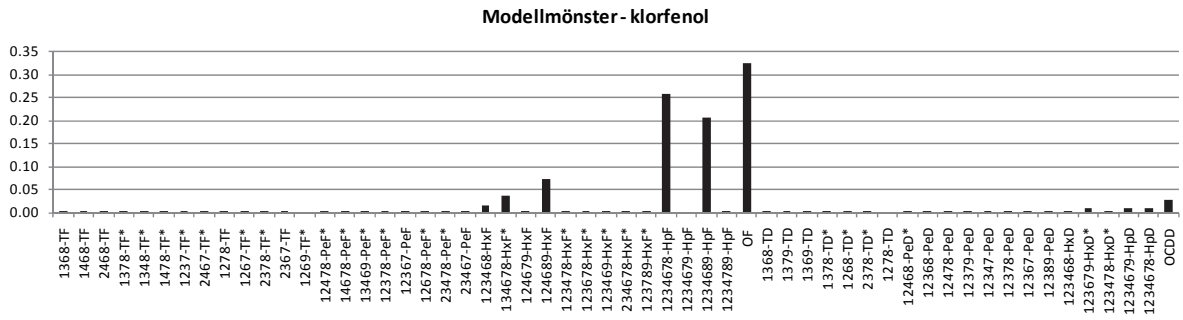
Det modellmönster som benämns atmosfärisk bakgrund uppvisade även stora likheter med föroreningsmönster i träimpregneringsmedel av pentaklorfenol. En bedömning måste därför göras i varje enskilt prov baserat på vad som är känt om provtagningslokalen och den övriga föroreningen i sedimentprovet. Ett riktmärke som vi använde här var förekomsten av tre högklorerade PCDF eftersom pentaklorfenol oftast innehåller en högre andel av dessa kongener jämfört med atmosfärisk bakgrund.



Figur 21. A) Källfingeravtryck från en bakgrundsstation i Vindeln (Västerbotten) och B) ett exempelfingeravtryck från sopförbränning. Förbränning är omöjligt att beskriva med endast ett fingeravtryck

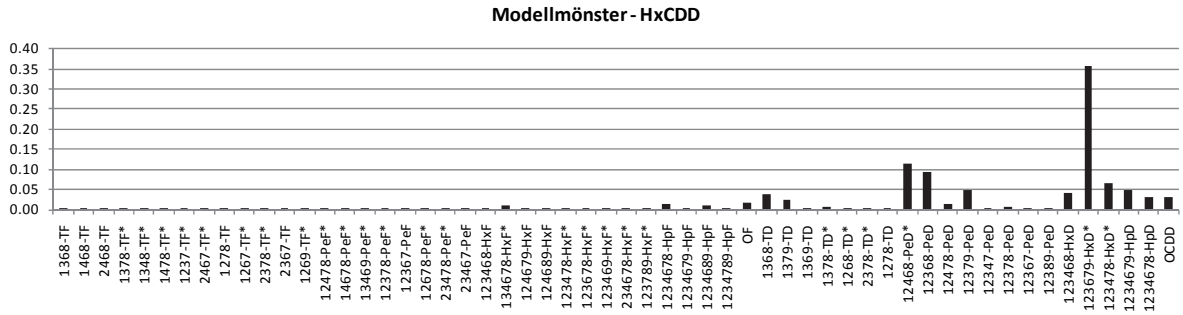
eftersom så många faktorer styr hur utsläppen ser ut. Sopförbränningsmönstret ska därför endast ses som ett möjligt exempel.

Bland de tre modellmönster som kopplas mot direkta punktkällor identifierades ett mönster som var i det närmaste identiskt med det föroreningsmönster som har uppmätts på vissa sågverksområden där klorfenoler har använts vid impregnering av virke (Figur 22). Detta modellmönster dominerades helt av tre högklorerade PCDF som även dominerar i klorfenolpreparat där tetraklorfenol utgör en betydande beståndsdel (till skillnad från rena pentaklorfenolpreparat). Om man väger in att det modellmönster som benämns atmosfärisk bakgrund även kan reflektera klorfenolpreparat så kan alltså två olika modellmönster i denna mönsteranalys beskriva en förorening orsakad av klorfenolanvändning. Den relativa förekomsten av dess två modellmönster användes som ett riktmärke för att avgöra om ’atmosfärisk bakgrund’ i enskilda prover bör tolkas som klorfenolanvändning eller som ren bakgrundsförorening.



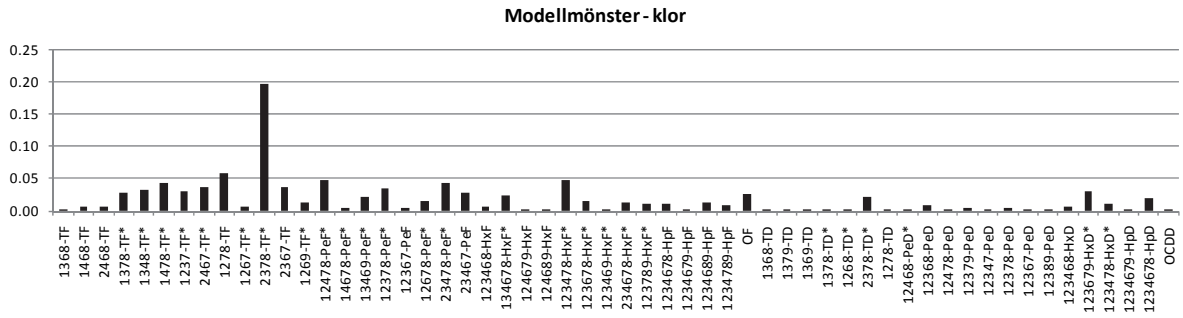
Figur 22. Modellmönster som identifierades som utsläpp orsakat av klorfenolanvändning, framför allt tetraklorfenoldominerade preparat.

Ett av modellmönstren dominerades helt av ett par HxCDD-kongener (123679/123689-HxCDD, Figur 23). Dessa kongener identifierades i flera olika produkter i början av 1990-talet: pappersmassa, papper, tryckfärg, tallfettolja och tallharts. Tidigare experiment i Kanada visade att kongenerna bildades under sulfatmassaprocessen om specifika byggstenar fanns tillgängliga. Byggstenarna identifierades som heptafenoxyfenoler, vilka har hittats i stora mängder i vissa klorfenolpreparat[15,16]. En orsak till detta föroreningsmönster kan därför vara att trä impregnerat med klorfenolpreparat har använts i massaproduktionen.



Figur 23. Modellmönster som kopplas till sulfatmassaproduktion och därtill relaterade industrier.

Det sista modellmönstret uppvisade en tydlig dominans av 2378-TCDF* (Figur 24). Mönstret innehöll dessutom 1278-TCDF och 2378-TCDD* vilket indikerade att detta mönster kan spegla utsläpp från klorgasblekning av pappersmassa och även produktionen av klorgas. När klorgas producerades i kloralkaliprocess med grafitelektroder bildades dessa indikator-PCDD/F-kongener. Användningen av grafitelektroder i den så kallade kvicksilvermetoden pågick till mitten av 1970-talet när man började övergå till att använda titanelektroder istället. Mätningar visade dock att dioxinutsläpp skedde även efter bytet av elektroder även om utsläppen minskade. Användning av grafitelektroder i klorattillverkning förväntas ha resulterat i liknande föroreningsmönster.



Figur 24. Modellmönster som identifierades som klorrelaterat. Utsläppen antas reflektera klorgasblekning av pappersmassa samt produktion av kloralkali med hjälp av grafitelektroder i kvicksilvermetoden.

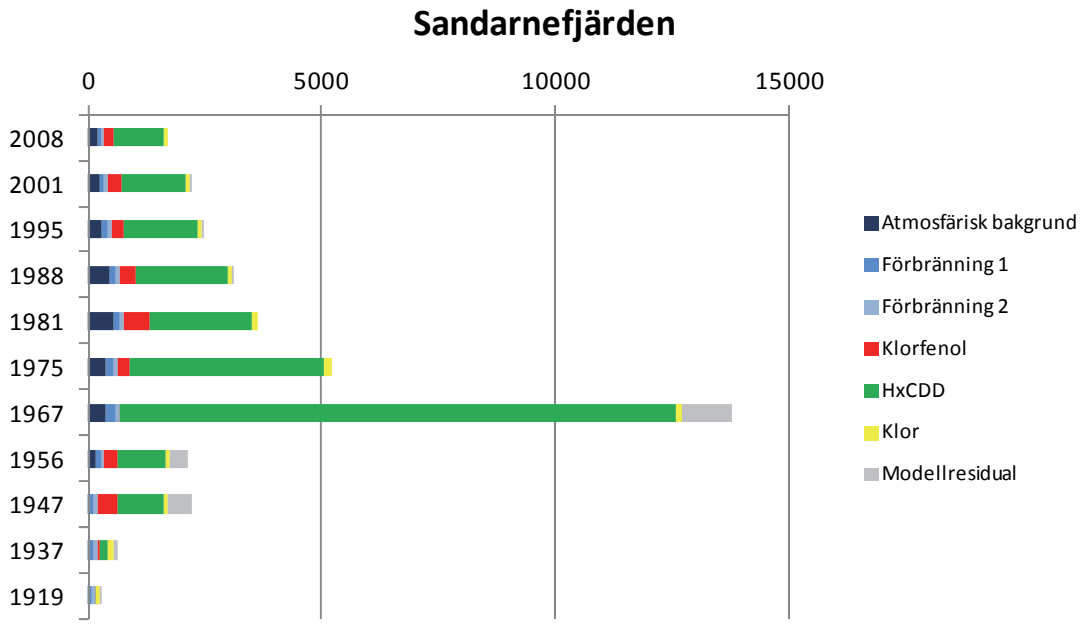
Källfördelning i sedimentprov

Receptormodellen PMF beräknar hur mycket de olika modellkällmönstren måste bidra till varje enskilt prov för att tillsammans förklara det föroreningsmönster som uppmätts i provet. Eftersom källfördelningen och källmönstren är framtagna med en statistisk metod och det därmed finns stora osäkerheter i resultaten bör mindre bidrag till prover eller enstaka avvikande bidrag tolkas med försiktighet. Vissa prover i den nuvarande studien förklarades sämre än genomsnittet och uppvisade då en signifikant modellresidual (andel som inte förklarades av modellen). Genom att jämföra modellresultatet med det uppmätta föroreningsmönstret kan orsakerna till en dålig överrensstämmelse identifieras och modellresidualerna kan då ofta förklaras och härledas till en av de identifierade källtyperna trots att den statistiska metoden inte kan anpassas till det enskilda provet.

Sandarne

Den studerade sedimentkärnan från Sandarne uppvisade ett tydligt koncentrationsmaximum under sent 1960-tal och föroreningsmönstret dominerades helt av HxCDD-kongener under både koncentrationstoppen och de flesta andra studerade perioder (Figur 25). Mönstret, som kopplats mot sulfatmassaproduktion, noterades först i lagret daterat till sent 1930-tal. De PCDD/F-kongener som dominerade i sedimentproverna har även hittats i prover av tallharts och tallfettsyra från sent 1980-tal[8]. Det finns en tydlig koppling mellan sulfatmassaprocessen och de förfinade tallprodukterna i och med att råtallolja utvinns ur kokluten från sulfatmassaproduktion. I Sandarne anlades en sulfatmassaindustri i början av 1920-talet. Industrin var aktiv fram till 1992 då verksamheten lades ned. Endast oblekt massa

producerades, vilket samstämmer med att inga klorindikatorer återfanns i sedimentkärnan. 1930 byggdes en försöksanläggning för destillation av råtallolja i Sandarne, vilken senare utvecklades till att producera över 100 000 on råtallolja per år.

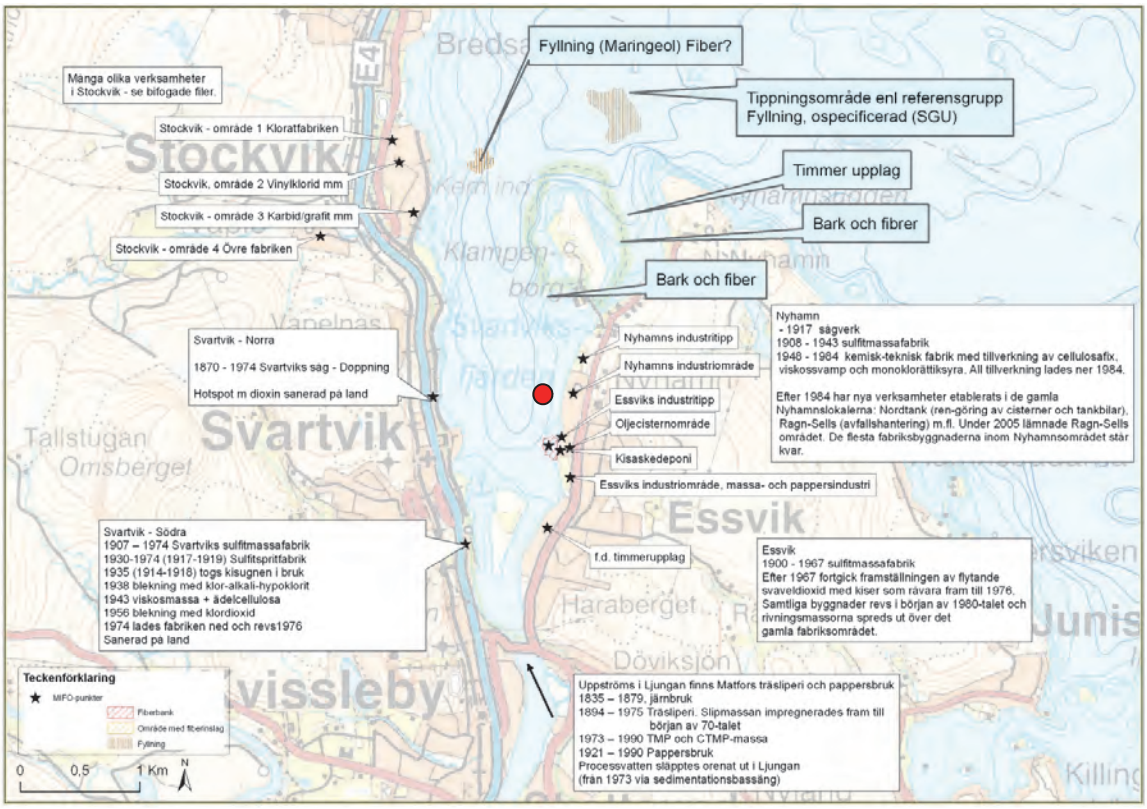


Figur 25. Källfördelning i sedimentkärnan från Sandarne. Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 3-4 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

Koncentrations- och kongenmönstertrenden i sedimenten tyder på att utsläppen av PCDD/F har pågått i Sandarneområdet under lång tid, men att utsläppen troligen var som störst under 1960-talet och möjligen under tidigt 1970-tal. Tidstrenden i sedimentproppen visade på minskande halter, men förbättringarna var relativt små under de senaste 30 åren, vilket tyder på att utsläppen har fortsatt om än i minskande omfattning.

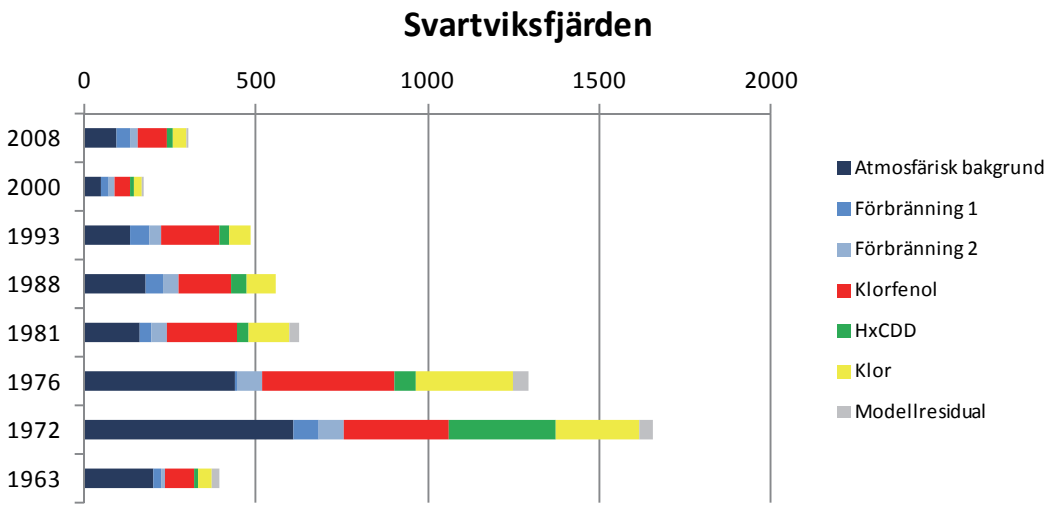
Svartviksfjärden

Industrihistoriken kring Svartviksfjärden är komplicerad med många olika typer av verksamheter varav flera kan ha bidragit till PCDD/F-förorening av sedimenten (Figur 26). Trots industrihistoriken i området var koncentrationerna i den studerade sedimentkärnan bara måttligt förhöjda och föroreningsmönstret var relativt konstant över tiden.



Figur 26. Industrihistorik i Svartviksfjärden enligt uppgifter från Länsstyrelsen i Västernorrland. Provtagningsområdet är markerat med en röd punkt.

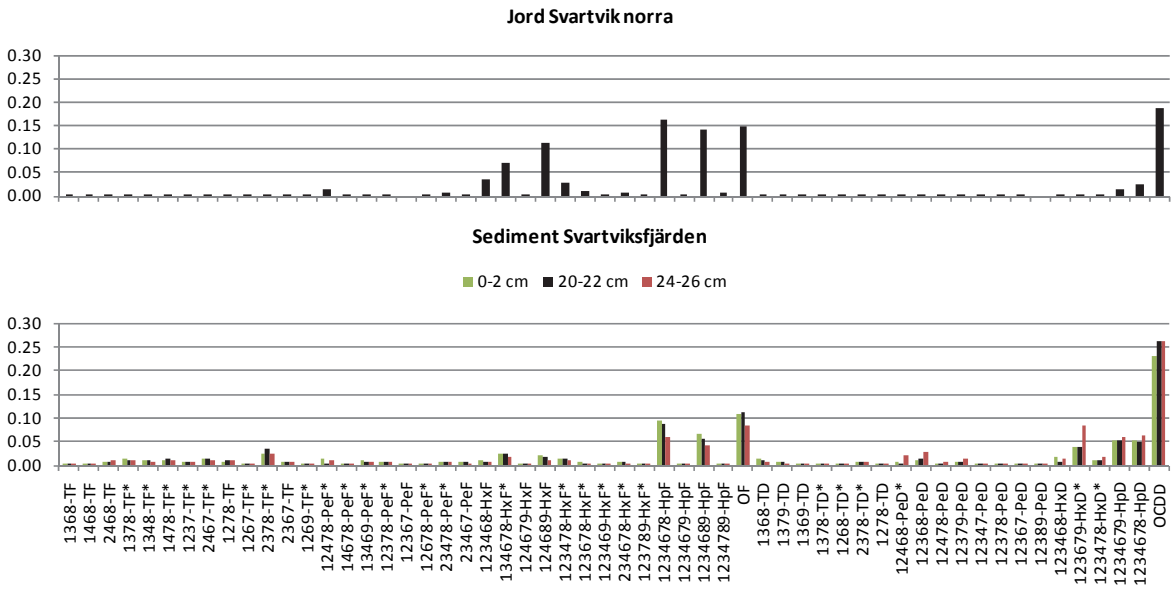
Receptormodellen indikerade att klorfenolanvändning, HxCDD/sulfatmassaproduktion och kloralkali/klorgasblekning har bidragit till föroreningen (Figur 27). Influenser från sulfatmassamönstret sågs dock i princip endast i ett av de analyserade lagren från sedimentkärnan. Två sulfatmassafabriker har varit verksamma i området; den ena lades ner redan 1943 och den andra 1974. Möjligen är de korta verksamhetstiderna en av anledningarna till att inte större inverkan noterades men det kan också bero på att föroreningen har förts till andra platser längre bort från Ljungans älvsmynning.



Figur 27. Källfördelning i sedimentkärnan från Svartviksfjärden. Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 3-4 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

Klorfenol användes vid Svartviks såg (doppning 1870-1974), och även i Nyhamn har ett sågverk varit aktivt, men inget är känt om doppning på den platsen. Doppningsområdet på Svartviks sågverk har nyligen sanerats, men det är oklart var det doppade virket torkades. Det är därför möjligt att ytterligare områden kan komma att saneras i framtiden. Det är troligt att de högklorerade PCDF-kongenerna i sedimenten främst härrör från klorfenolanvändning enligt modellens förslag, men även vinykloridtillverkning som har pågått i Stockviksområdet kan ha lett till utsläpp av högklorerade PCDF-kongener (framför allt av OCDF och 1234678-HpCDF). Det går inte att utesluta att denna verksamhet har bidragit[18].

Den höga andelen atmosfärisk bakgrund som föreslås av modellen kan möjligen bero på att det var pentaklorfenol som har använts i området. Den tydliga tidstrenden med ökad mängd av atmosfärisk bakgrund vid koncentrationsmaximum stödjer den hypotesen. Det skulle innebära att ännu större proportion av föroreningen i sedimenten har orsakats av klorfenolanvändning. En jämförelse mellan ett jordprov från Svartvik Norra och sedimenten, både under koncentrationsmaximum och i ytlagret, visade dock på stora skillnader i andelen högklorerade PCDD-kongener i jämförelse med högklorerade PCDF-kongener mellan proverna (Figur 28). I sedimenten sågs en betydligt högre andel PCDD jämfört med i jordprovet, men jämförelsen är osäker eftersom den baserades på enbart ett jordprov och en sedimentkärna. Resultaten tyder dock på att doppningen vid Svartvik Norra inte är den enda verksamhet som har bidragit med de högklorerade PCDD-kongenerna till sedimenten.

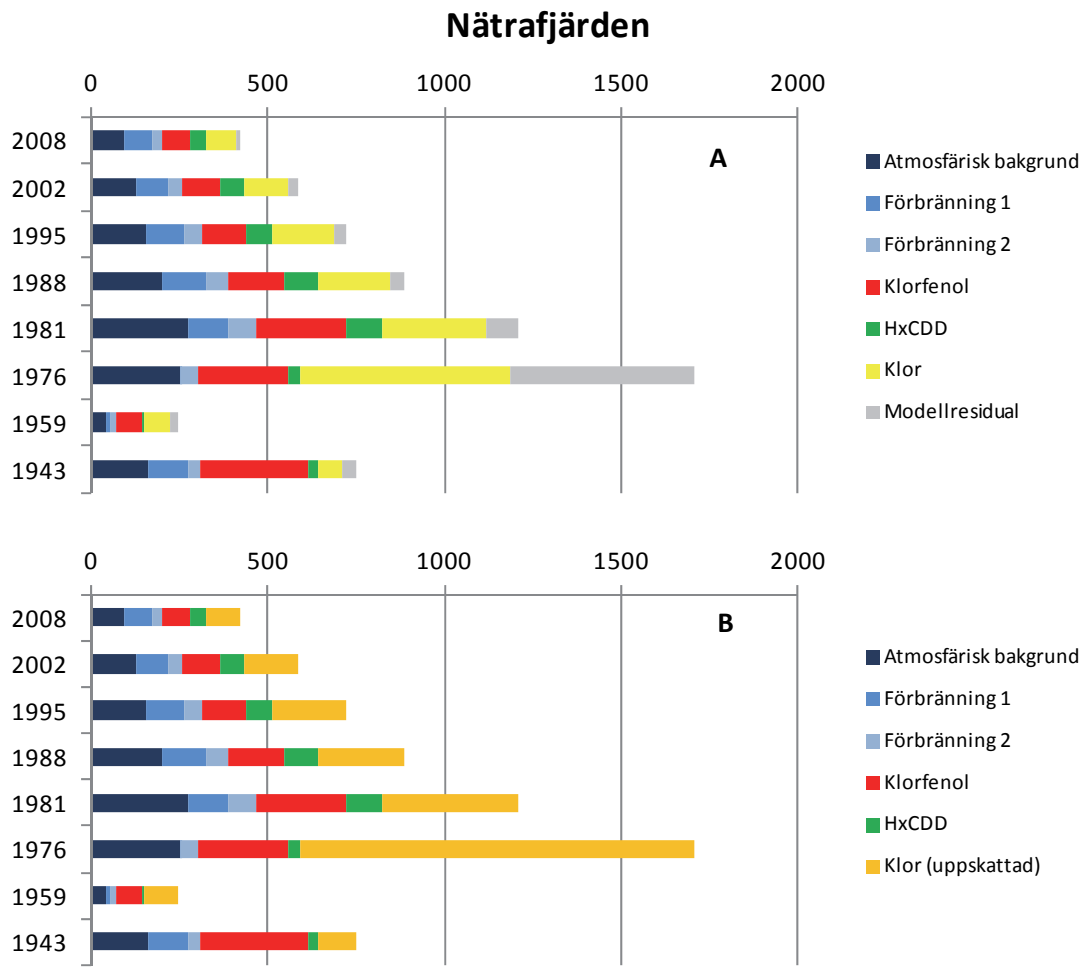


Figur 28. Föroreningsmönster i jord från Svartviks norra industriområde och i sediment från Svartviksfjärden.

Nätrafjärden

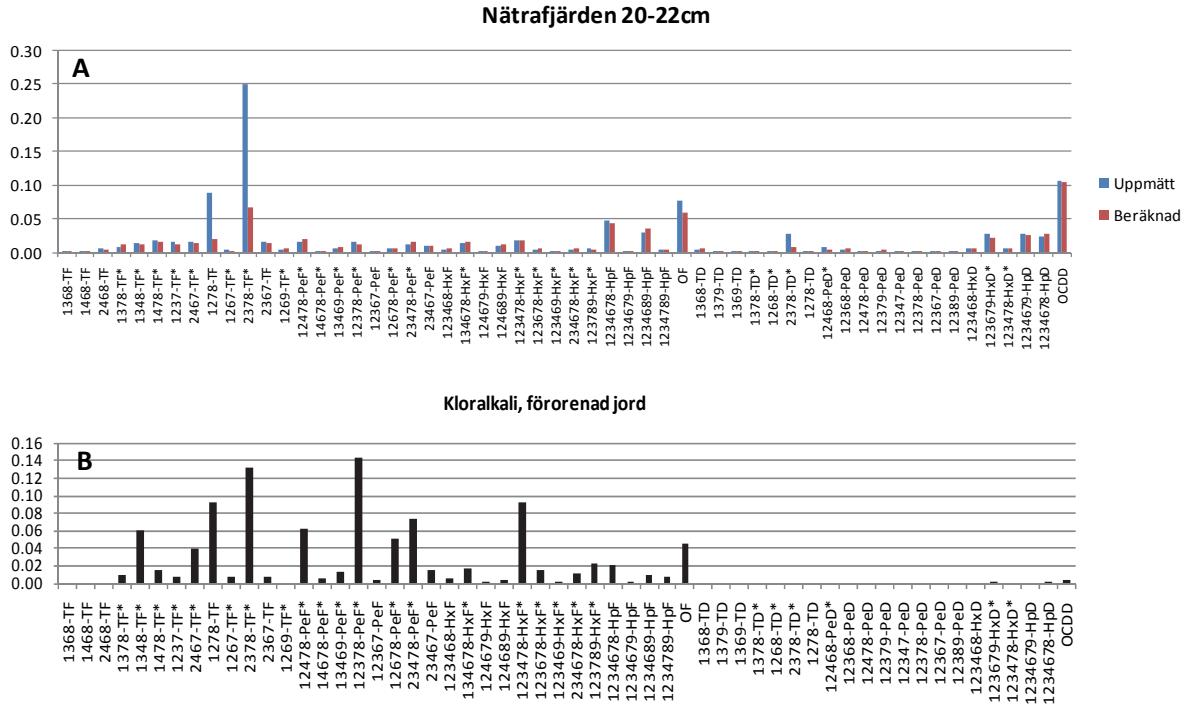
Sedimentkärnan från Nätrafjärden var en av de fåtal platser där modellen föreslår att en stor andel av föroreningen har orsakats av klormönstret, d.v.s. av kloralkaliproduktion eller klorgasblekning av massa (Figur 29A). I ett av de analyserade sedimentlagren gav modellen

en stor residual. Skillnaden mellan det uppmätta föroreningsmönstret och det som förklarades med modellen var framför allt den relativa förekomsten av tre kongener (Figur 30A). Dessa kongener (1278-TCDF, 2378-TCDF* och 2378-TCDD*) är markörer för just de misstänkta klorrelaterade källtyperna och återfanns i högre andel i sedimentprovet än vad som föreslogs av modellen. Anledningen till att modellen inte producerar ett mer extremt klorrelaterat mönster är svårt att precisera men beror sannolikt på att föroreningsmönster i andra prov styr mer än det aktuella provet i denna kärna. Baserat på detaljanalysen av föroreningsmönstret i sedimentprovet är det sannolikt att modellresidualen i kärnan från Nätrafjärden främst består av bidrag från klorindustrin. En alternativ beräknad källfördelning presenteras i Figur 29B där modellresidualen har slagit samman med klorbidraget. Klorindustrin kan baserat på denna uppskattning ha bidragit med som mest över 60 % av PCDD/F-föroreningen. Föroreningstoppen, med den stora andelen klorindikatorer, i sedimentkärnan ligger rimligt tidsmässigt eftersom kloralkalifabriken i Köpmanholmen grundades 1964 och drevs med öppet system fram till 1972 (uppgift från Länsstyrelsen i Västernorrland). Grafitelektroder användes i processen fram till 1975, vilket tros ha orsakat stora PCDD/F-utsläpp som fram till att det slutna reningssystemet infördes leddes direkt ut i fjärden.



Figur 29. Källfördelning i sedimentkärnan från Nätrafjärden. A) visar modellens källfördelning och B) den uppskattade källfördelningen om residualen antas härröra från klorkällor. Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 3-4 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

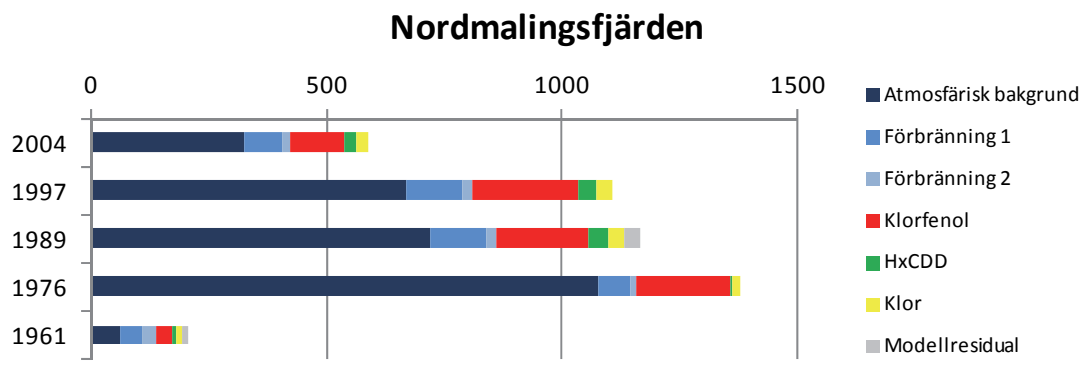
Både sulfit- och sulfatmassabruk har varit aktiva i Nätrafjärden utöver kloralkalifabriken, men modellen identifierade inget betydande bidrag från HxCDD/sulfatmassa. Modellen föreslog istället att klorfenolanvändning hade bidragit till föroreningen i fjärden. Någon dokumenterad uppgift om att klorfenoler har använts vid sågverket i fjärden finns inte men muntliga uppgifter anger att impregnering eventuellt har skett (Länsstyrelsen i Västernorrland). Modellen stödjer denna än så länge osäkra uppgift.



Figur 30. A) Jämförelse mellan uppmätt föroreningsmönster och beräknat mönster i Nätrafjärden. B) Uppmätt föroreningsmönster i jord förorenad på grund av kloralkaliproduktion.

Nordmalingsfjärden

Sedimentkärnan i Nordmalingsfjärden var tydligt dominerad av högklorerade kongener. Receptormodelleringen klassade föroreningen som övervägande atmosfärisk bakgrund, men även klorfenolmönstret bidrog (Figur 31). Den stora förekomsten av atmosfärisk bakgrund i kombination med klorfenol i sedimentkärnan indikerar att föroreningen kan ha sitt ursprung i pentaklorfenolanvändning, eftersom det modellmönster som benämns atmosfärisk bakgrund har stora likheter med föroreningsmönster i träimpregneringsmedel av pentaklorfenol. Vid fjärden finns Rundviks sågverk där verksamhet pågått sedan 1860 och en industri för produktion av träfiberskivor som startade 1930. Enligt uppgift har blånadsskyddsdoppning med pentaklorfenol skett under några år vid Rundviks sågverk (Länsstyrelsen i Västerbotten).

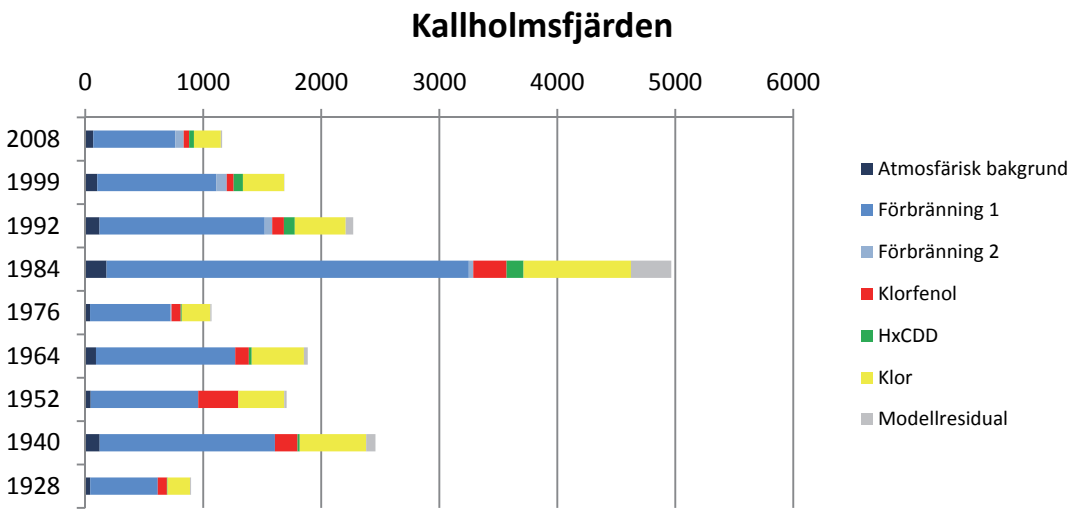


Figur 31. Källfördelning i sedimentkärnan från Nordmalingsfjärden. Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 4-5 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

I Nordmalingsfjärden kan det röra sig om flera olika källor som samverkar för att ge den observerade något förhöjda koncentrationen. Det är troligt att utsläpp från en sedimentationsdamm på Masonite ABs område i anslutning till fjärden har bidragit med högklorerade kongener, men även tidigare doppning kan delvis ha bidragit med HpCDF och OCDF. Doppningen skedde enligt uppgift inte i närheten av vattnet, men föroreningar kan trots det ändå finnas på andra platser i området då virke som doppats kan ha staplats upp för att torkas. Uppgifter finns även från andra sågverk att klorfenollösningen har hällts ut när vädret inte längre tillät doppning på grund av kyla. Enligt dateringen av sedimentkärnan ökade utsläppen till sedimenten någon gång mellan början av 1960-talet och slutet av 1970-talet. Klorfenol fick, som tidigare nämnts, användas fram till 1978. Masonite AB gick i konkurs hösten 2011, produktionen har nu upphört och vatten pumpas inte längre från sedimentationsdammen till Nordmalingsfjärden.

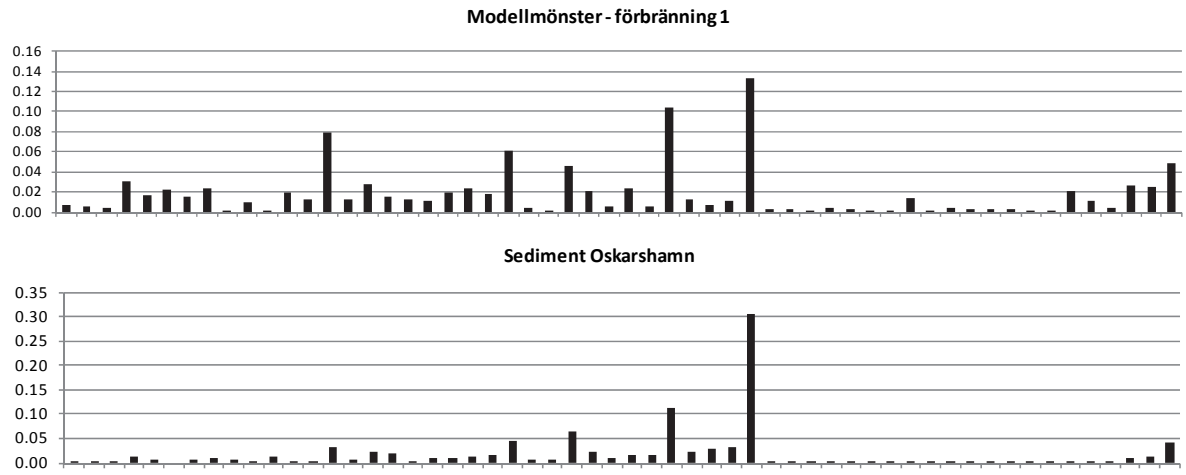
Kallholmsfjärden

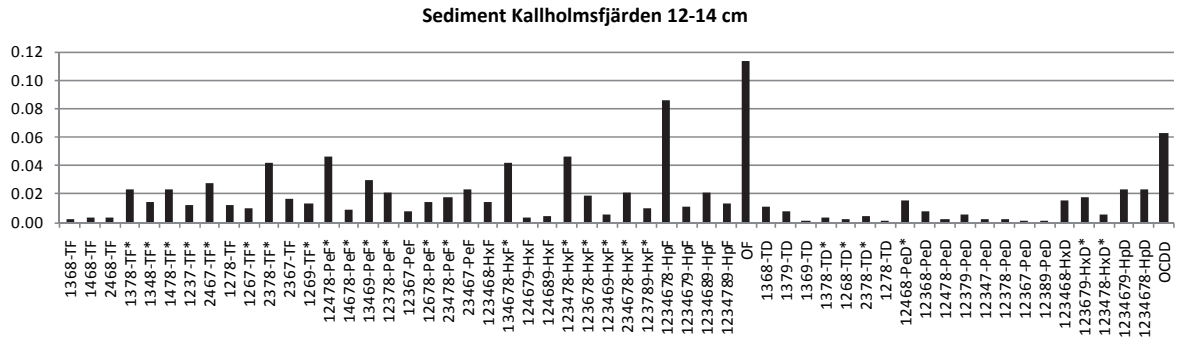
Kallholmsfjärden uppvisade en relativt homogen sammansättning i hela kärnan. De dominerande källtyperna beräknades vara Förbränning 1 och Klor (Figur 32). Anledningen till att modellen föreslog Klor som en av källorna berodde sannolikt på att klormönstret utöver de karaktäristiska klormarkörerna även innehöll de flesta andra lågklorerade PCDF-kongener som även är vanliga vid förbränning. Föroreningsmönstret i den studerade kärnan dominerades helt av PCDF vilket troligen beror på utsläpp från högtemperaturprocesser. Rönnskärsverken med sitt metallsmältverk har varit aktivt i området sedan 1930-talet, och en fragmenteringsanläggning öppnade i området 2005. Den korta verksamhetstiden för fragmenteringsanläggningen innebär att eventuella utsläpp från den verksamheten endast bör ha påverkat de ytligaste sedimenten. Avloppsvatten från både smältverket och från en sedimentationsbassäng på fragmenteringsanläggningen provtogs 2009 i samband med en mindre mönsteranalysstudie[7]. Kongenerna i vattenproverna stämde väl överrens med de kongener som här har hittats i fjärdens sediment. Avloppsvattnet från Rönnskärsverken uppvisade föroreningsmönster som dominerades av lågklorerade homologer, främst PCDF, medan sedimentationsbassängen vid Kuusakoskis fragmentering dominerades av OCDD. Även andra industrier i området kan potentiellt bidra med PCDD/F till fjärden, men mätningar saknas.



Figur 32. Källfördelning i sedimentkärnan från Kallholmsfjärden. Dateringen i den här sedimentkärnan är mycket osäker och bygger enbart på uppskattad sedimentationshastighet utifrån sedimentets laminering (se Bilaga 2). Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 4-5 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

En tidigare studie har visat att kopparslagg kan innehålla stora mängder PCDD/F och att PCDF-kongener då tydligt dominerar föroreningsmönstret[19]. Mätningar i sediment i Oskarshamn, där ett kopparsmältverk misstänks ha orsakat PCDD/F-förorening, visar också en tydlig dominans av PCDF och stora likheter med modellmönstret Förbränning 1 (Figur 33). Sedimenten i Kallholmsfjärden uppvisade ett större inslag av lågklorerade PCDF-kongener jämfört med sedimentprovet från Oskarshamn och därmed större likheter med modellmönstret.

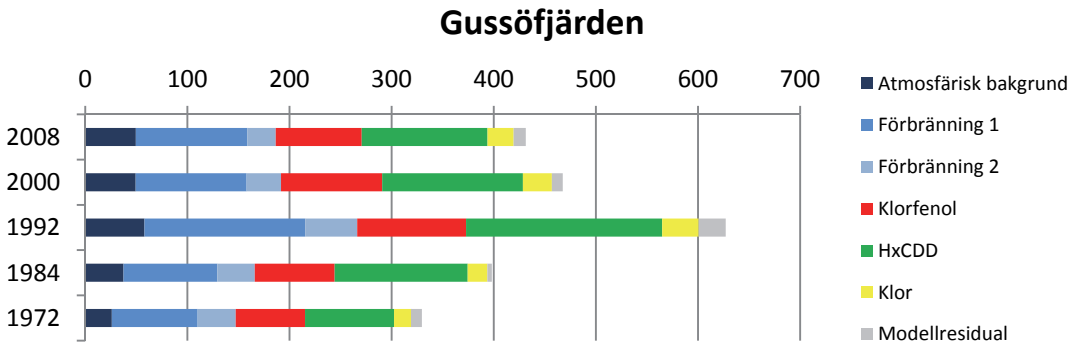




Figur 33. Jämförelse mellan modellmönstret Förbränning 1, ytsediment från Oskarshamn och sediment från Kallholmsfjärden. Föroreningen i Oskarshamn tros bero på utsläpp från ett tidigare kopparsmältverk.

Gussöfjärden

I Gussöfjärden var koncentrationen av PCDD/F något högre än förväntat då inga industrier ligger i närområdet. I källspårningsanalysen togs de undre sedimentlagren bort eftersom de innehöll mycket låga koncentrationer och att inkludera dessa prover hade lett till större osäkerhet i modellen. Källfördelningen inom sedimentkärnan var i princip konstant under den studerade tidsperioden och indikerade att PCDD/F har transporteras till området från platser med förorening på grund av klorfenolanvändning och HxCDD/sulfatmassaproduktion (Figur 34). I finska Kemi finns massabruk med sulfatmassaframställning, vilket möjligen kan ha bidragit till källmönstret i Gussfjärden. Den övergripande vattencirkulationen i Östersjön sker motsols, vilket gör områden norrut och österut till de främsta potentiella ursprungsområdena. Det kan inte helt uteslutas att partiklar även transporteras in i Gussöfjärden från söder under vissa perioder. PCDD/F från klorfenolanvändning kan ha sitt ursprung närmare provtagningsplatsen, men uppgifter om förorenad sågverksmark saknas i området.



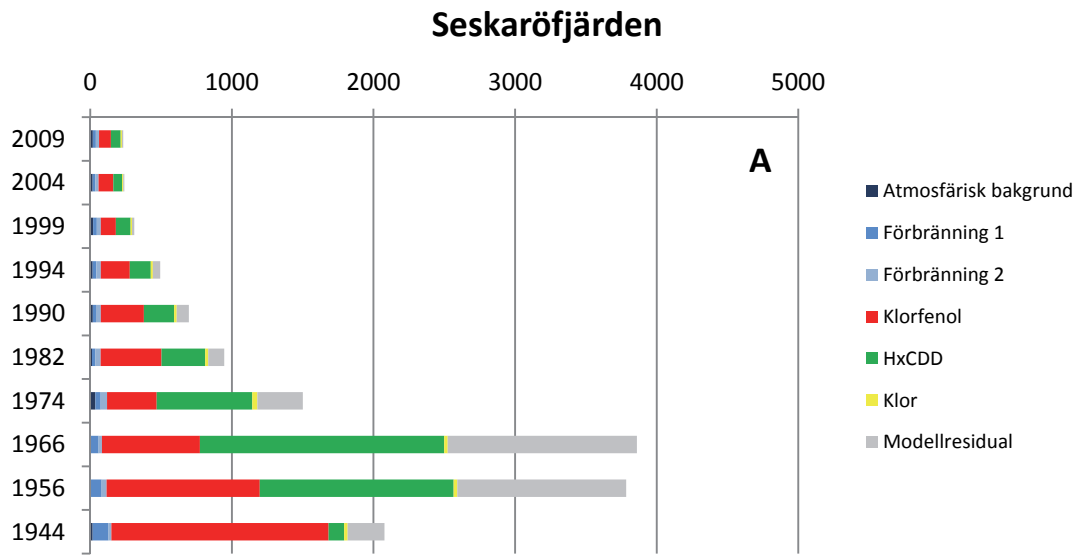
Figur 34. Källfördelning i sedimentkärnan från Gussöfjärden. Dateringen i den här sedimentkärnan är mycket osäker och bygger enbart på uppskattad sedimentationshastighet utifrån sedimentets laminering (se Bilaga 2). Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 4 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

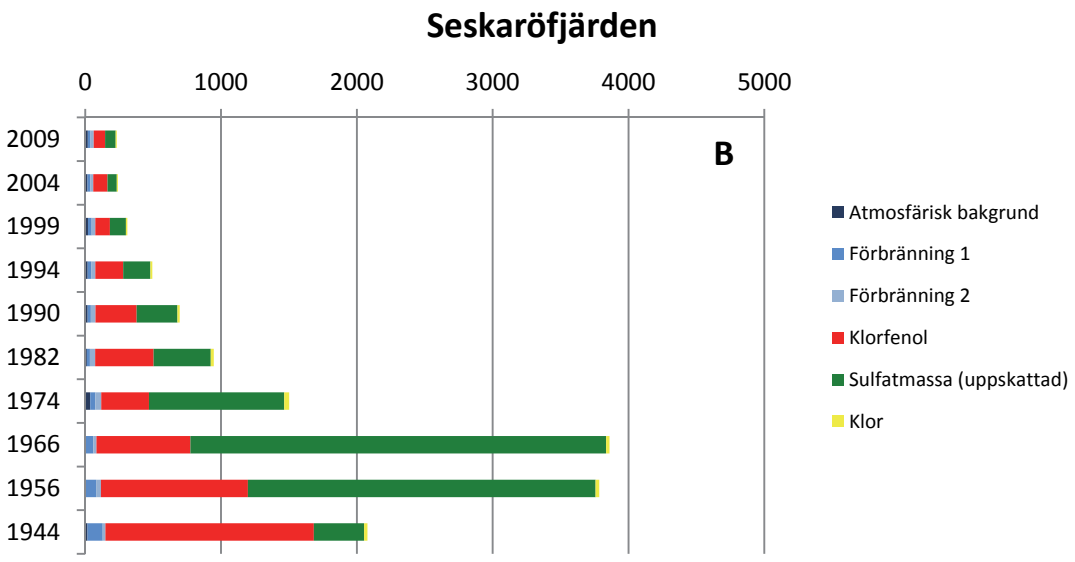
I källfördelningsanalysen noterades även ett relativt stort bidrag från Förbränning 1, vilket är ett föroreningsmönster dominerat av PCDF. Detta föroreningsmönster dominerade i sedimentkärnan från Kallholmsfjärden, och det är möjligt att PCDF-föroreningen i Gussöfjärden åtminstone till viss del beror på lufttransport från Skelleftehamnsområdet. Ännu

troligare är kanske att det handlar om transport från ett stålverk i Luleå. Även om den främsta tillförseln av PCDD/F-förorening till provtagningsplatsen i Gussöfjärden tycks bero på transport via vattenströmmar kan alltså även lufttransport delvis bidra till den något förhöjda koncentrationen.

Seskaröfjärden

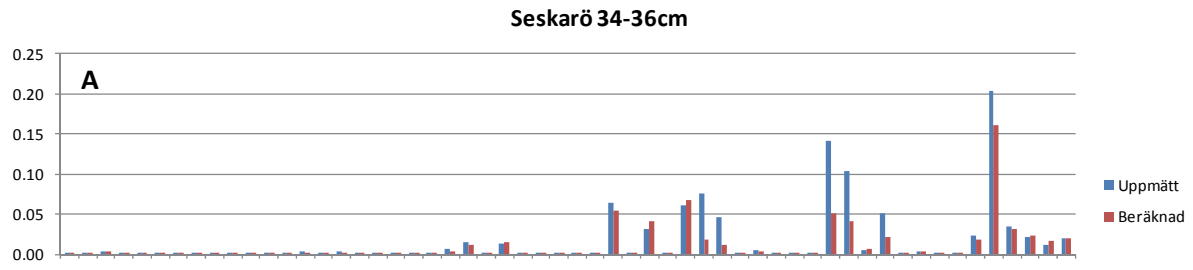
Källfördelningsanalysen av sedimentkärnan från Seskaröfjärden indikerade två huvudsakliga källtyper, klorfenolanvändning och HxCDD/sulfatmassaproduktion (Figur 35A). I två av de analyserade sedimentlagren kunde modellen endast förklara knappt 70% av föroreningsmönstret. Vid en jämförelse mellan det uppmätta och det beräknade föroreningsmönstret, baserat på modellresultaten, noterades att det framför allt var några TCDD- och PeCDD-kongener som inte förklarades bra av modellen i dessa lager (Figur 36A). Dessa kongener har tidigare noterats i ett tallhartsprov, vilket indirekt kopplar kongenerna till sulfatmassaproduktion (Figur 36B). Detta stöds av att HxCDD/sulfatmassa var en dominerande källa enligt modellen i de två aktuella sedimentlagren (Figur 35A). Liksom i Gussöfjärden kan sulfatmassaframställning i finska Kemi vara en av källorna. I Figur 35B visas källbidraget till Seskaröfjärden om modellresidualen helt antas vara bidrag från sulfatmassakällan.

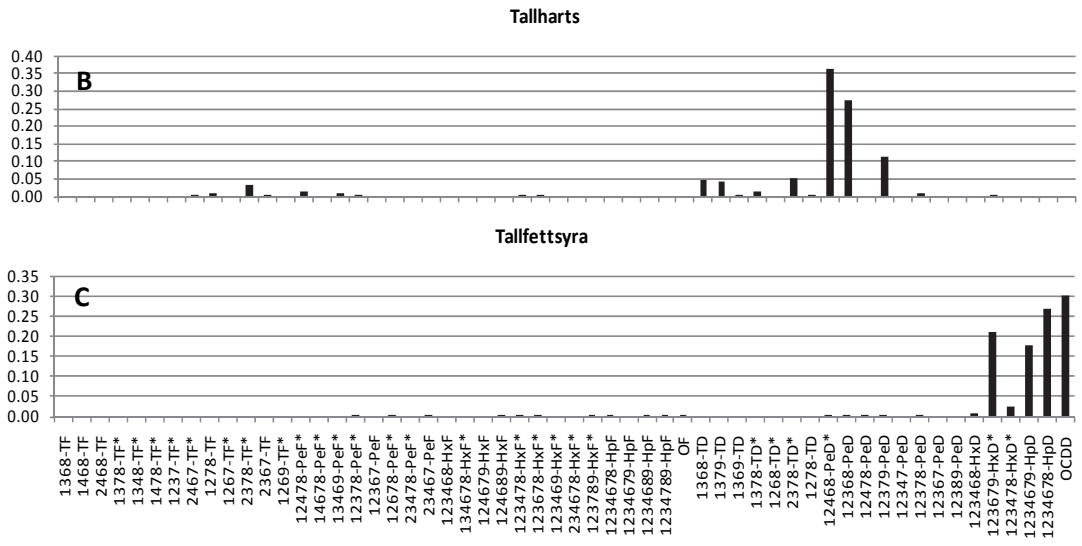




Figur 35. Källfördelning i sedimentkärnan från Seskarö enligt A) receptormodellens beräkningar och B) antagandet att modellresidualen kan kopplas till sulfatmassaproduktion. Dateringen i den här sedimentkärnan är mycket osäker och bygger enbart på uppskattad sedimentationshastighet utifrån sedimentets laminering (se Bilaga 2). Årtalen på y-axeln representerar mittenåret av ett intervall på ca 2-3 år, vilket motsvarar 2 centimeter sedimentavlagring.

Tidstrenden för klorfenolanvändning indikerade att maximum för dess påverkan ligger i det djupaste analyserade lagret eller ännu längre ner. Sulfatmassaproduktion verkade däremot ha bidragit mest till sedimenten under sent 1950-tal till 1960-tal. Doppning av virke började under 1940-talet även om klorfenolanvändningen troligen var mindre utbredd till att börja med. Det ska noteras att dateringen i Seskarö var problematisk, och att osäkerheten i sedimentationshastigheten därmed är stor. De uppskattade tidsperioderna är rimliga för respektive källtyp.

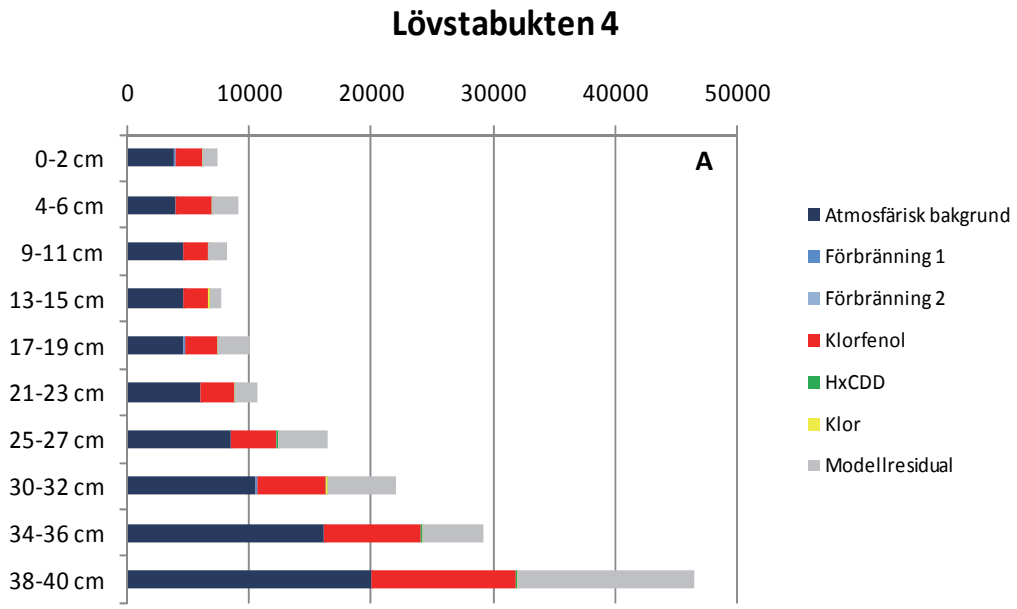


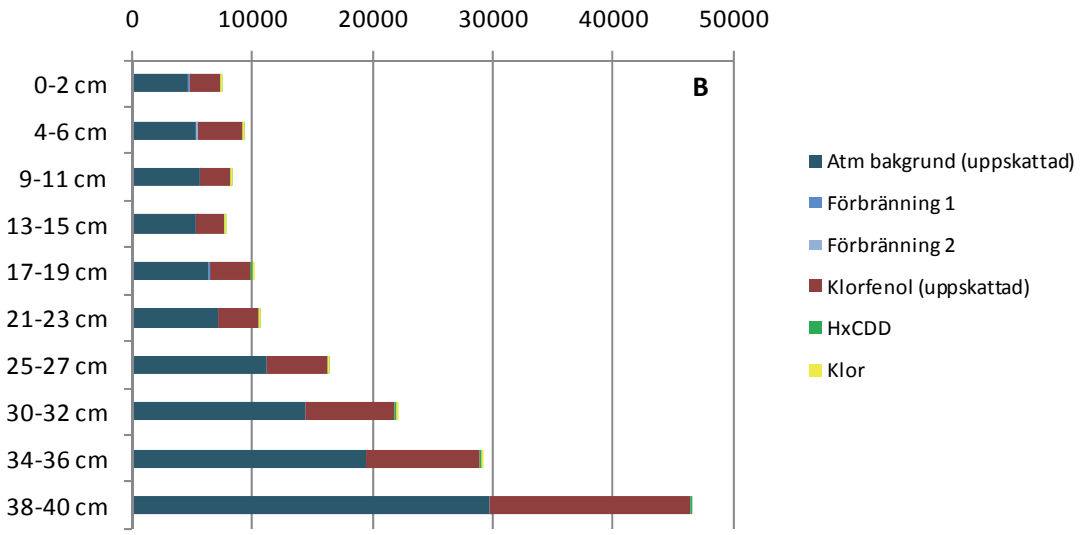


Figur 36. A) Jämförelse mellan uppmätt föroreningsmönster och beräknat mönster. B) och C) visar föroreningsmönster i enskilda prover av tallharts och tallfettsyra.

Lövstabukten

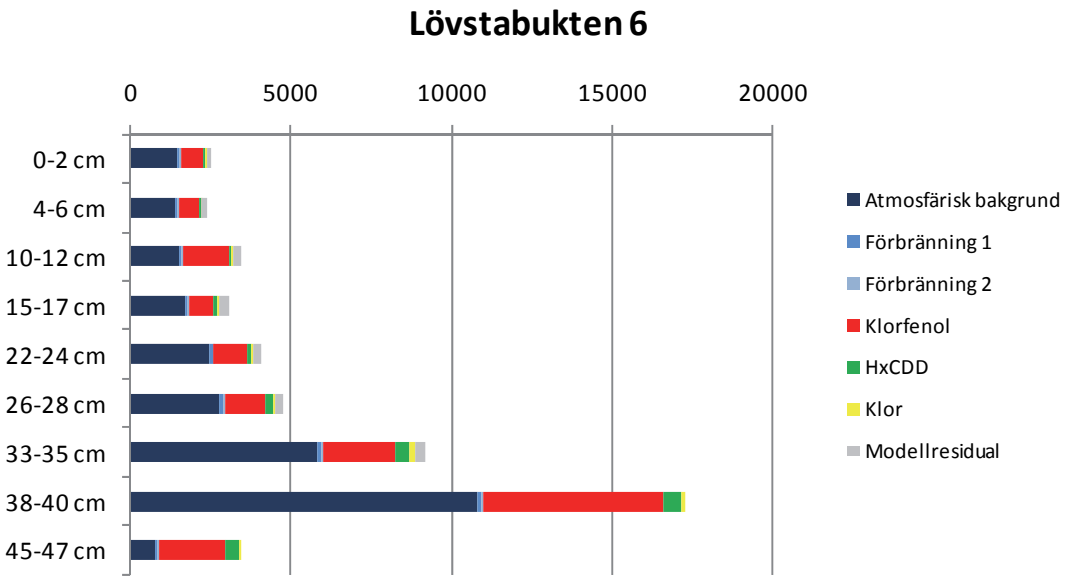
De två analyserade sedimentkärnorna från Lövstabukten uppvisade mycket lika koncentrationstrender även om koncentrationerna var över tre gånger så höga på station 4 jämfört med station 6. Källfördelningsanalysen indikerar att två föroreningsmönster, atmosfärisk bakgrund och klorfenolanvändning, stod för i det närmaste all förorening i båda kärnorna (Figur 37A och 38). Modellen hade dock problem att förklara mönstervariationen i station 4, framför allt i de djupare lagren.





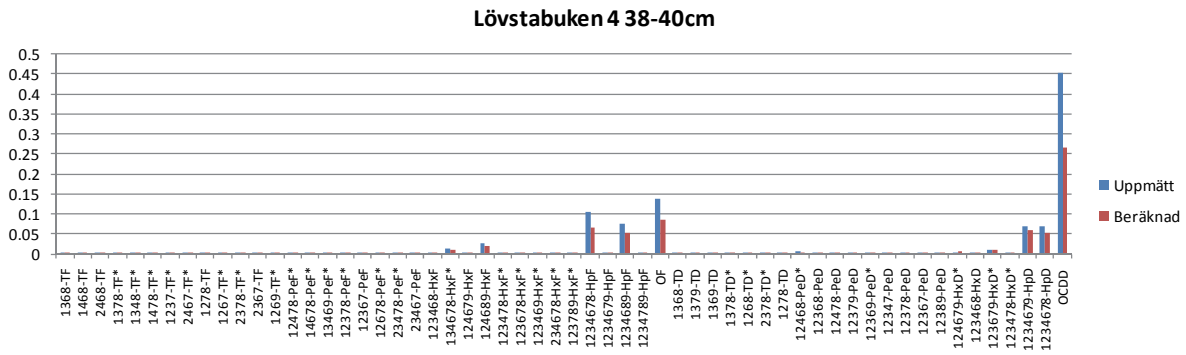
Figur 37. Källfördelning i sedimentkärnan från Lövstabukten 4. A) Visar modellens källfördelning och B) den uppskattade källfördelningen om residualen antas härröra från atmosfärisk bakgrund och klorfenol. Ingen datering finns tillgänglig.

En jämförelse mellan det uppmätta föroreningsmönstret och det beräknade visade att det framför allt var andelen av högklorerade kongener som modellen inte kunde fånga i station 4 (Figur 39). Dessa kongener är karaktäristiska för de två föroreningsmönstren som modellen identifierade som viktiga, vilket indikerade att det trots allt är dessa aktiviteter som var dominerande. I Figur 40B har modellresidualen beräknats om till atmosfärisk bakgrund och klorfenol med bibehållet förhållande mellan dessa två källtyper för att illustrera en trolig källfördelning.



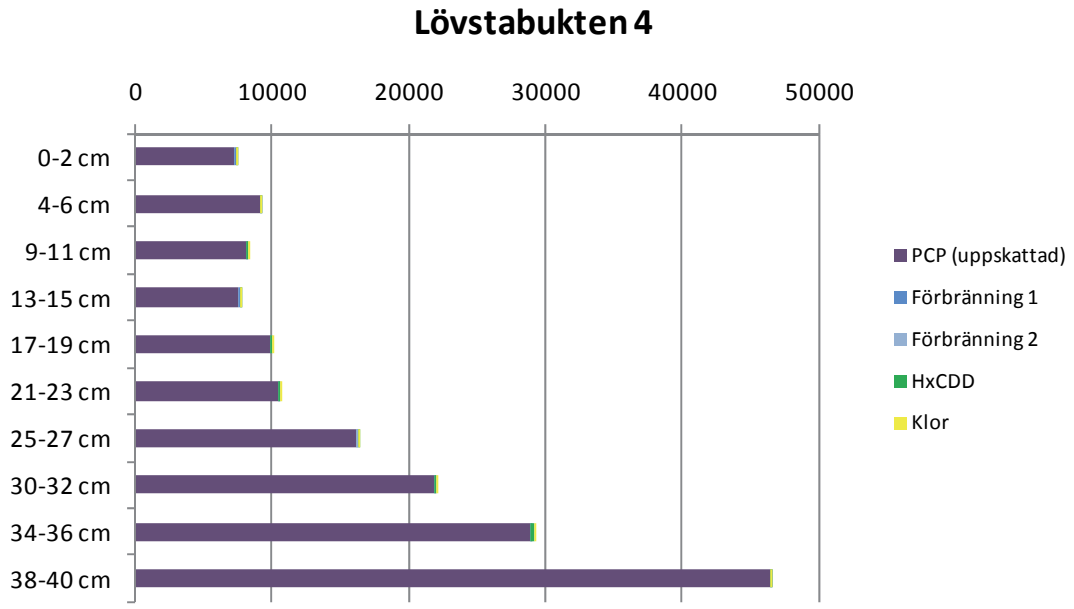
Figur 38. Källfördelning i sedimentkärnan från Lövstabukten 6. Ingen datering finns tillgänglig.

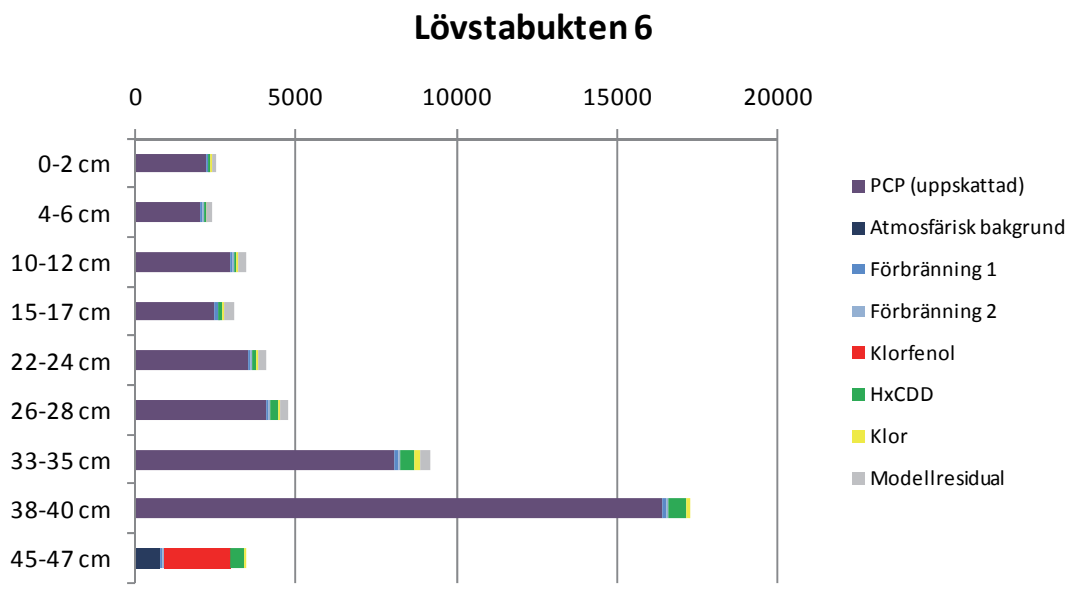
Genom hela kärnan från station 4 och i de flesta lager i station 6 var förhållandet mellan de två källtyperna, atmosfärisk bakgrund och klorfenol, relativt konstant vilket indikerade att det i det här fallet kan röra sig om pentaklorfenolanvändning istället för två separata källtyper.



Figur 39. Jämförelse mellan uppmätt föroreningsmönster och beräknat mönster i Lövstabukten 4.

Tre pentaklorfenolprodukter som har använts i Sverige har tidigare analyserats vid Umeå Universitet[8]. I två av dessa preparat var koncentrationen av OCDD ungefär 4 gånger så stor som OCDF-koncentrationen (Figur 22). Detta motsvarade väldigt väl förhållandet som noterades i Lövstabukten. Med detta antagande skulle närmare 100% av PCDD/F-föroreningen i de studerade sedimentkärnorna kunna kopplas till pentaklorfenolanvändning vilket visas i ett räkneexempel i Figur 40. Man bör dock notera i detta sammanhang att föroreningsmönstren i klorfenolpreparat har uppgetts variera mellan olika tillverkningsserier, så detta ska inte ses som ett bevis på att endast klorfenolanvändning har orsakat all PCDD/F-förorening i de analyserade sedimenten.



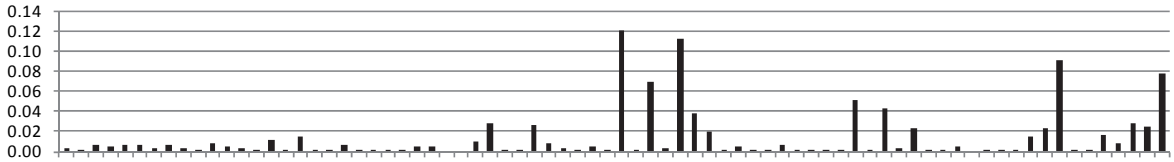


Figur 40. Räkneexempel för Lövstabukten. Sammanslagning av modellmönstren atmosfärisk bakgrund och klorfenol i de fall där de tillsammans motsvarar OCDD/OCDF-kvot=4.

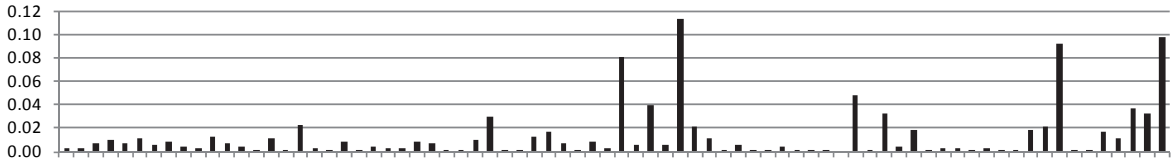
Föroreningsmönster i ytsediment jämfört med utsjölokaler

Ytsedimenten uppvisade inte bara olika koncentrationsnivåer på de olika provtagningsstationerna utan även tydliga mönsterskillnader (Figur 41). Mönsterskillnaderna i sig innebär att fortsatt tillförsel från lokala källor inte kan uteslutas, men det är också mycket troligt att det beror på resuspension av sedimentet. Både Seskaröfjärden och Gussöfjärden uppvisade en hög andel TCDD, PeCDD och HxCDD som kopplats mot sulfatmassproduktion och även en hög andel högklorerade PCDF-kongener som indikerar klorfenolanvändning. Det PCDF-dominerade mönster i Kallholmsfjärden stack ut bland de studerade lokalerna. Mönsteranalysen pekar mot att det kommer från förbränning. Nordmalingsfjärden och Lövstabukten uppvisade båda föroreningsmönster dominerade av HpCDD och OCDD vilket antyder pentaklorfenolanvändning som en dominerande källa. Ytsedimenten i Nätrafjärden har ett mönster som i stort liknar utsjösediment men avviker genom en onaturligt stor andel av 2378-TCDF* vilket kan kopplas till klorgasblekning/kloralkaliproduktion. Sandarnefjärden hade med sitt 123679-HxCDD*-dominerade mönster en tydlig källpåverkan som kopplas mot sulfatmassaproduktion och raffinering av restprodukter. Sedimentationen i Svartviksfjärden kan påverkas av att Ljungan har sitt utlopp i fjärden och trots en komplicerad industriell historia hittades relativt låga koncentrationer. Ytsedimenten har inte heller några extrema drag även om högklorerade PCDD utgjorde en högre andel än ytsediment i utsjöområden.

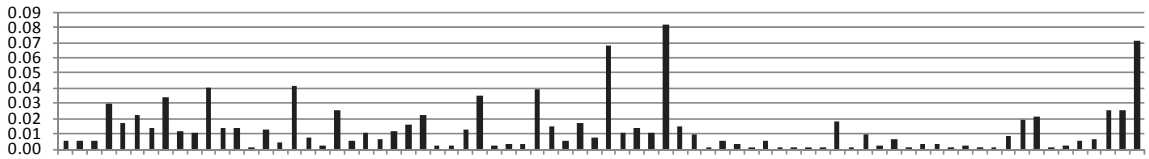
Seskaröfjärden



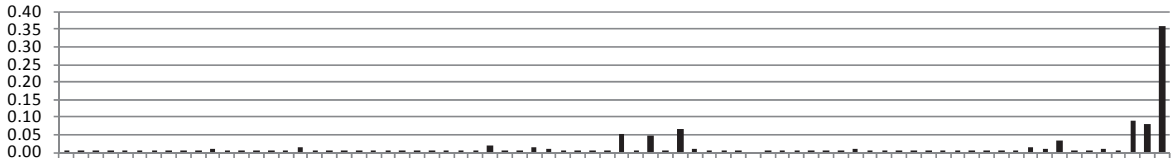
Gussöfjärden



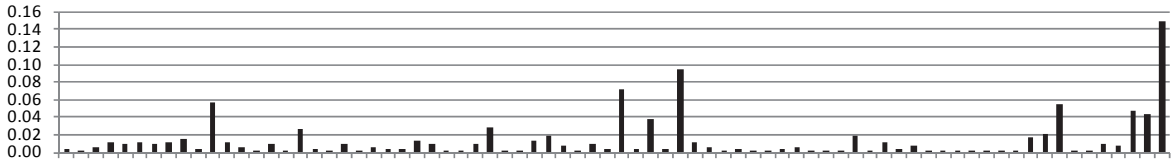
Kallholmsfjärden



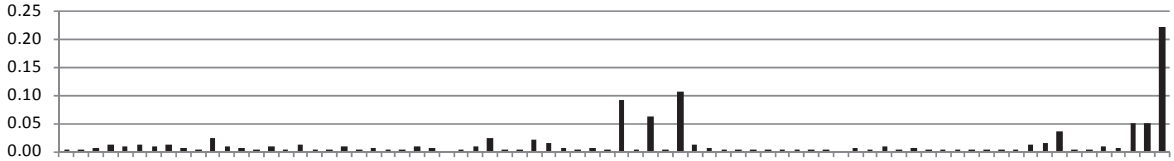
Nordmalingsfjärden

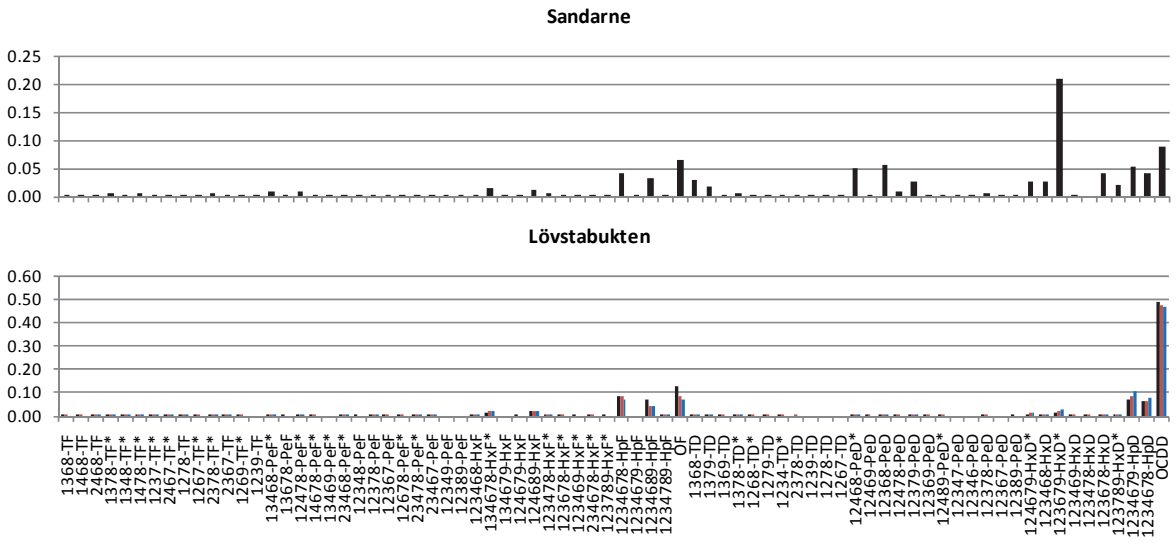


Nätrafjärden



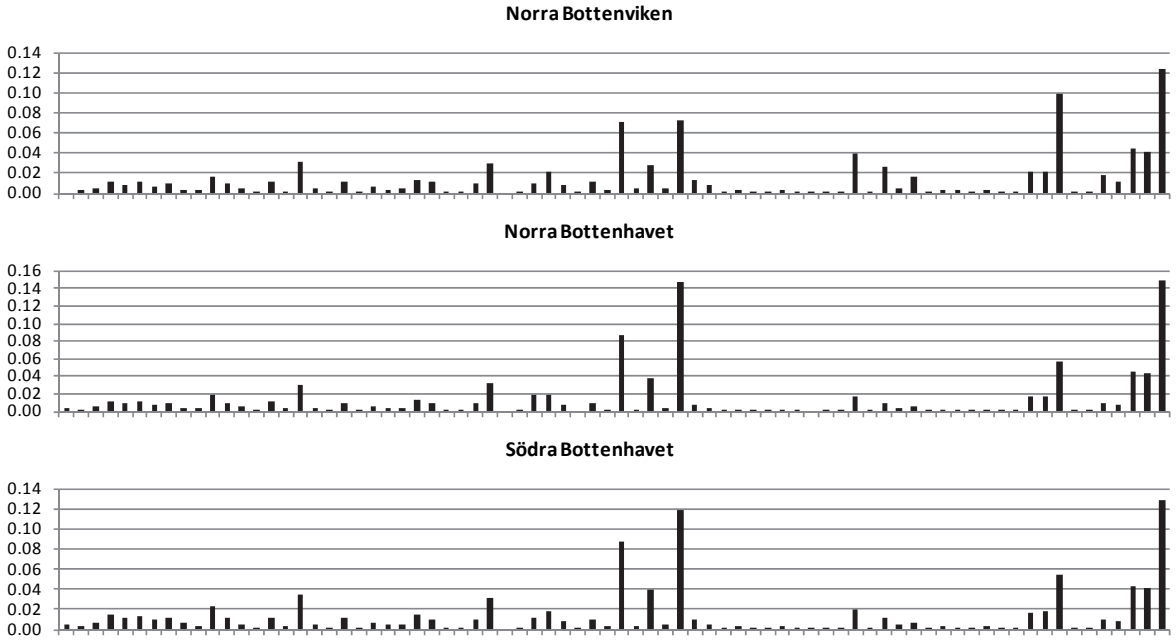
Svartviksfjärden

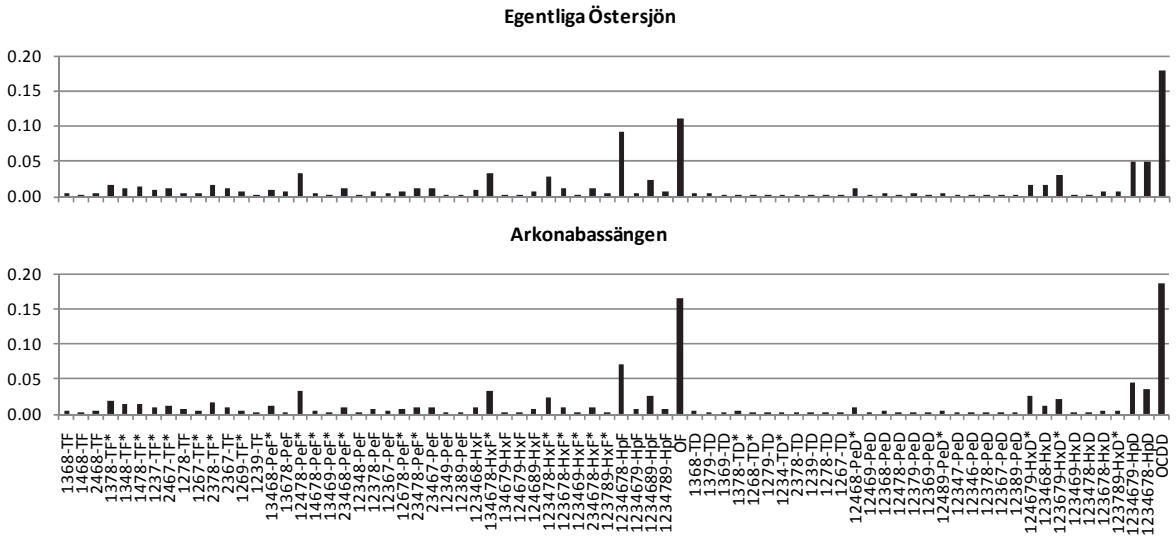




Figur 41. Föroreningsmönster i ytsediment på de studerade kuststationerna.

Inom forskningsprogrammet BalticPOPs (2010-2012, finanserat av NV) har motsvarande studier av sedimentproppar i utsjöområden visat att en viss mönstervariation också existerar där (Figur 42). Denna variation kan bero på fördröjd regional källpåverkan, när partiklar från kusten transporteras ut från erosions- och transportbottnar till ackumulationsbottnar, men även på geografiska variationer i det atmosfäriska tillskottet. Tidigare mätningar har visat att när luftmassorna kommer från sydliga, sydöstliga och östliga riktningar så resulterar det i kraftigt förhöjda koncentrationer av dioxiner i Östersjöluft (provtagen i Aspvreten) jämfört med om luftmassorna kommer direkt från väst eller norr[6]. Mönsteranalysen av sedimentkärnorna i utsjöområden antydde också att ackumulationsbottnarna på de nordligare stationerna har mottagit en större andel dioxiner från punktkällor längs kusten, medan de sydligare stationerna främst har påverkats av luftburna föroreningar.

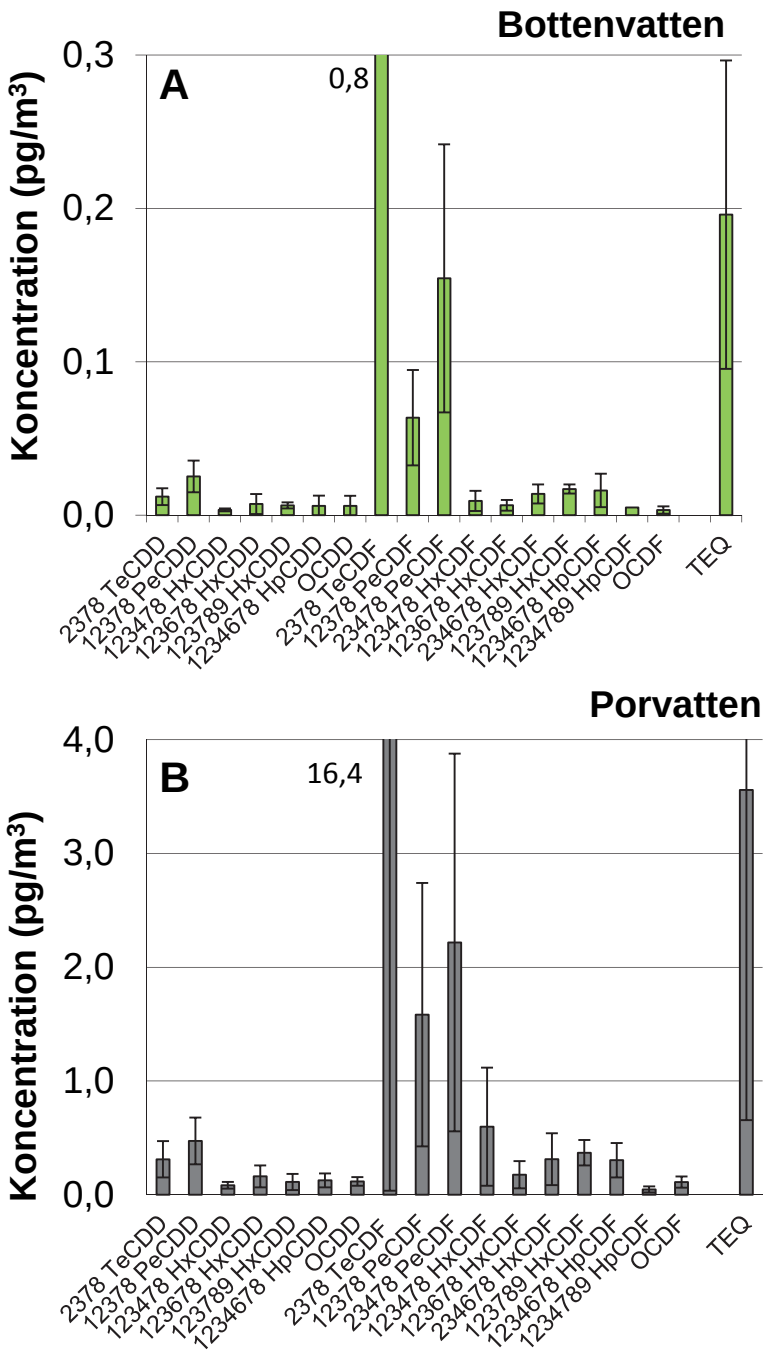




Figur 42. Föroreningsmönster i ytsediment från utsjöstationer studerade inom projektet BalticPOPs

Dioxinkoncentrationer i bottenvatten och porvatten

Dioxinkoncentrationerna i bottenvattnet var generellt mycket låga och varierade för de flesta kongener och stationer mellan 0,005 och 0,1 pg/m3 (Figur 43A). För några furaner med 4 och 5 klor (2378-TCDF; 12378-PeCDF; 23478-PeCDF) var koncentrationerna dock betydligt högre och varierade mellan 0,05 och 0,8 pg/m3. Eftersom de mest toxiska kongenerna är de med klor i positionerna 2,3,7,8, avspeglades de förhöjda koncentrationerna av dessa kongener i det beräknade TEQ-värdet (Figur 43B). Bottenvatten-, och porvattenkoncentrationer för respektive lokal redovisas separat i Bilaga 5. De uppmätta bottenvattenkoncentrationerna i de kustnära lokalerna kan jämföras med dioxinkoncentrationer i bottenvatten vid utsjöstationer i Östersjön och Bottenhavet från 2007[9]. Där anges bottenvattenkoncentrationerna variera mellan 0,005 och 1 pg/m^3 (korrigerade värden för POM-17), vilket är i samma storleksordning som kustproverna undersökta i detta projekt.



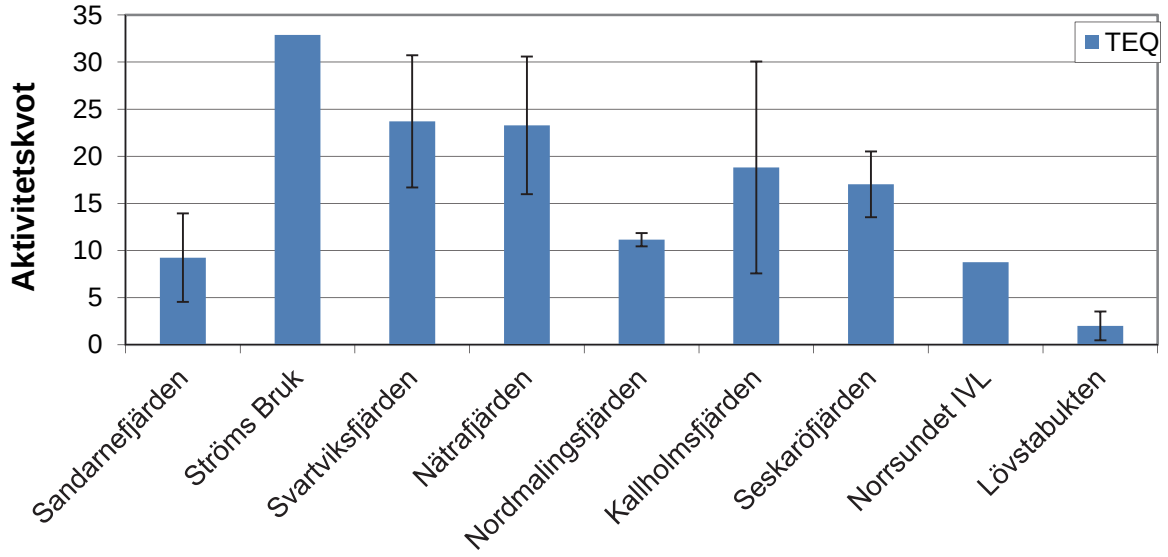
Figur 43. Dioxinkoncentrationer (pg/m^3) i bottenvatten (A) och porvatten (B). Medelvärde av de 7 provtagna stationerna. Felstaplar representerar standardavvikelse för medelvärde mellan samtliga lokaler.

Dioxinkoncentrationer i sedimentens porvatten varierade mellan 0,05 och 16,4 pg/m^3 (median 0,3 pg/m3; Figur 43B). Liksom för bottenvattnet var det de 2,3,7,8-subsitituerade furanerna som dominerade. Ett medelvärde på TEQ för samtliga lokaler i porvattnet var 3,6 pg/m^3, att jämföra med 0,2 pg/ m^3 i bottenvattnet. En jämförelse med porvattenkoncentrationer i utsjölokaler från 2007 (omräknade med K_{pom}-17) visar att porvattenkoncentrationerna i de kustnära lokalerna är 3-17 (median 11) gånger högre än i utsjölokalerna undersökta 2007.

Sedimenten; källa eller sänka för dioxiner?

För att bedöma om sedimenten utgör en källa eller sänka för dioxiner beräknas kvoten (”aktivitetskvot”) mellan koncentrationen i porvattnet och i bottenvattnet. Ett värde över 1 innebär att nettoflödet av ämnet går i riktning från sediment till överliggande vatten; och det motsatta gäller för värden lägre än 1. Aktivitetskvoten för TEQ är tydligt över 1 på varje station, och varierar mellan 9 och 33 (Figur 44). Vid samtliga lokaler kan därmed sedimenten antas läcka ut dioxiner till överliggande vatten. I Figur 47 ingår även data från Norrsundet (projekt IVL) samt Lövstabukten (Lst Uppsala). Även vid dessa båda stationer är aktivitetskvoten högre än 1 (9 och 2). Vid Norrsundet lades massabruket ned vid årsskiftet 2009-2010. Resultaten från den här studien visar att vattnet fortsatt tillförs dioxiner från sedimenten. En grundligare utvärdering av flöden av dioxiner och upptag i näringsväven i Norrsundet har utförts av IVL[20]. Att Lövstabukten ”bara” har en aktivitetskvot på 2 för TEQ beror främst på att de dominerande kongenerna inte var de som bidrar mest till TEQ-kvoten.

Det är intressant att notera att aktivitetskvoterna i utsjölokalerna från 2007 var nära 1, vilket innebär att dioxiner i sedimentets porvatten och dioxiner i bottenvattnet var i kemisk jämvikt utan ett tydligt nettoflöde i någon riktning[9]. Sammantaget stämmer det här väl överens med tidigare observationer och modelleringsresultat, som visar att atmosfärsdeposition är den viktigaste källan för dioxiner till Östersjön i stort, men att andra lokala källor (som förorenade sediment) kan spela en viss roll i kustnära och grundare områden[3,5,6].

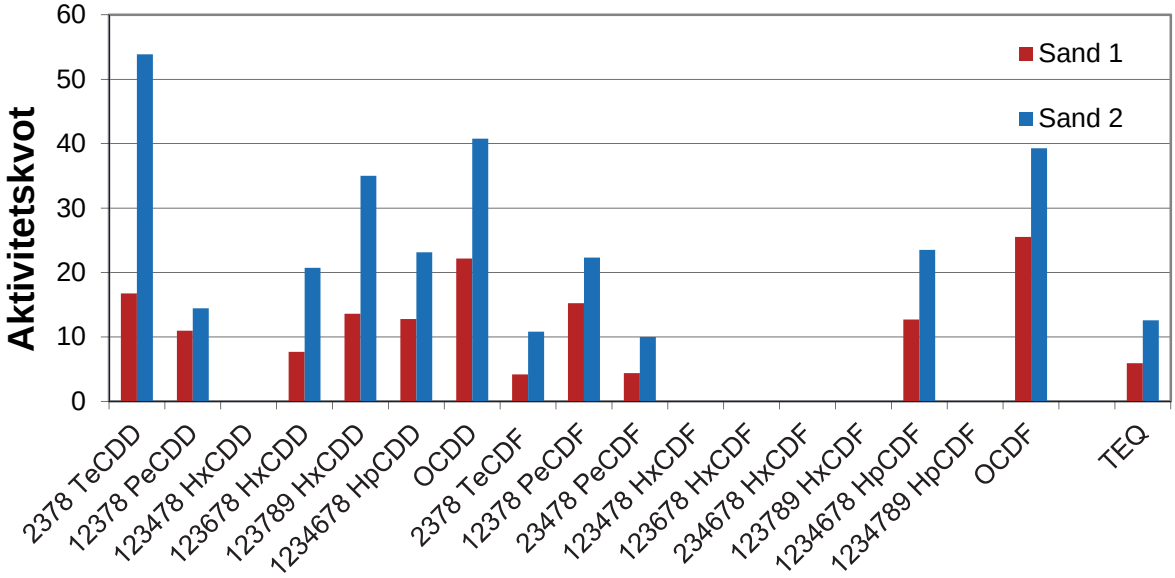


Figur 44. Aktivitetskvot för TEQ vid samtliga provtagna fjärdar (medelvärde om flera lokaler i samma fjärd). Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten. Felstaplar representerar en standardavvikelse för flera lokaler i samma fjärd (n=1-5).

Sandarnefjärden

I Sandarnefjärden analyserades porvatten och bottenvatten vid två lokaler (Figur B6, Bilaga3), där Sand 1 låg längre in i fjärden. Flera kongener var under detektionsgräns och kunde därför inte inkluderas i beräkning av aktivitetskvot (Figur 45). För de kongener där aktivitetskvot

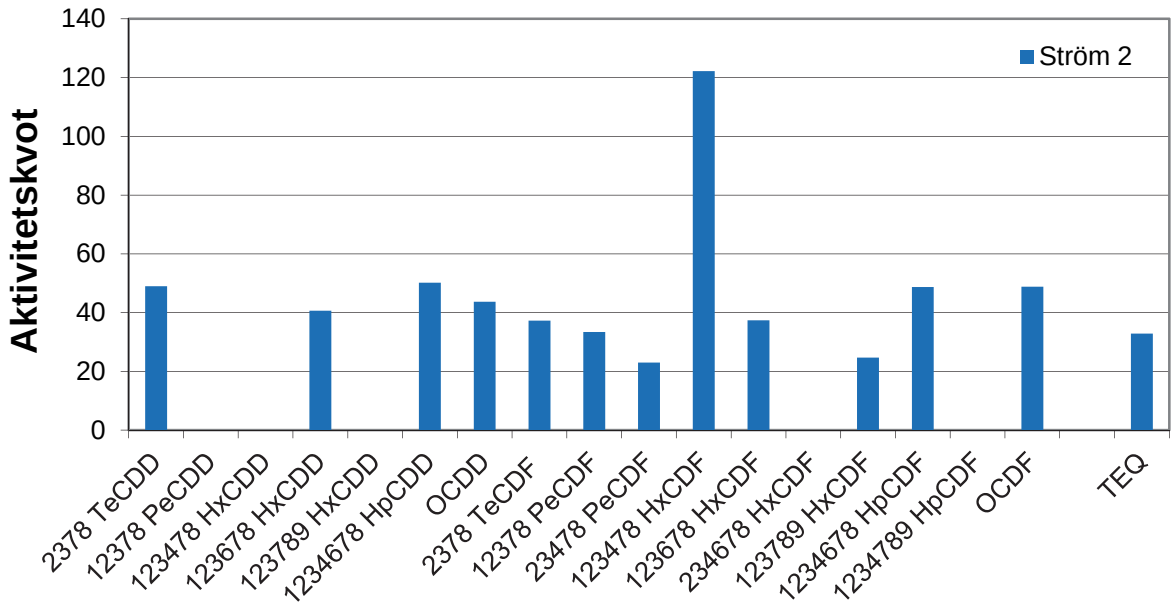
kunde beräknas för både Sand 1 och Sand 2, hade Sand 1 (4-25) lägre kvot än Sand 2 (10-54). TEQ var dock lägre än vi flera av de andra fjärdarna (6 och 12).



Figur 45. Aktivitetskvot vid två lokaler i Sandarnefjärden. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten.

Ströms Bruk – Norra Mellersta Bottenhavets kustvatten

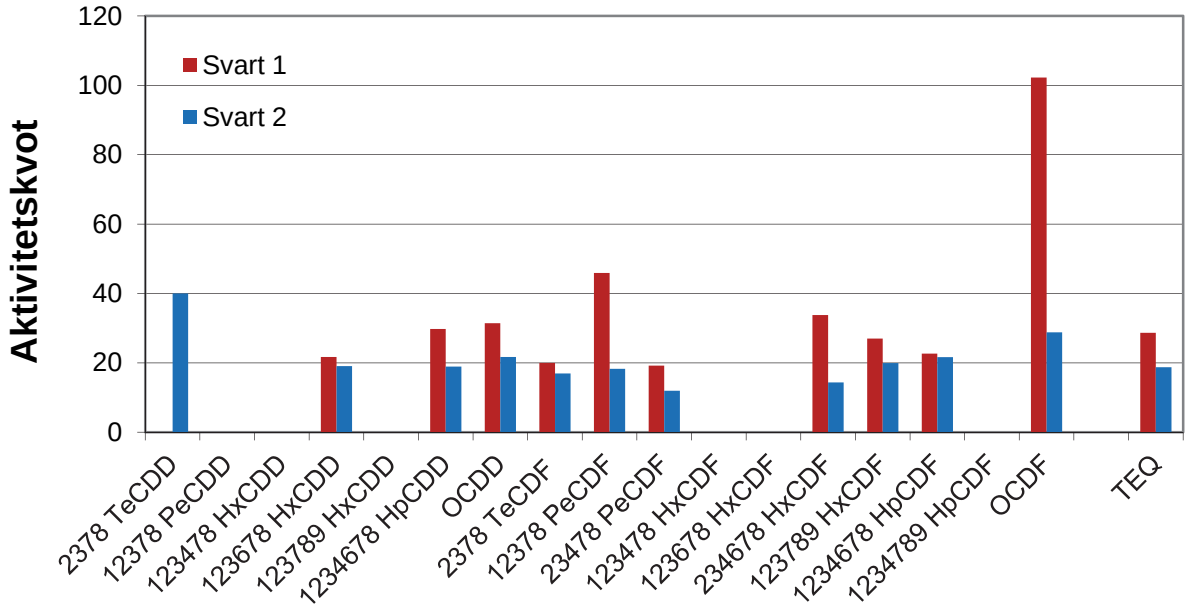
Vid Ströms Bruk analyserades porvatten och bottenvatten endast vid en lokal (Figur B7, Bilaga 3), Ström 2. I det här området var det tyvärr inte möjligt att ta sedimentprov för porvattenanalys längre in mot kusten. Trots att Ström 2 därmed ligger relativt långt från kusten, uppmättes ganska höga aktivitetskvoter (Figur 46; 23-122); de flesta kongenerna pendlade mellan 20 och 40. Aktivitetskvoten för TEQ var 33.



Figur 46. Aktivitetskvot vid en lokal vid Ströms Bruk. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten.

Svartviksfjärden

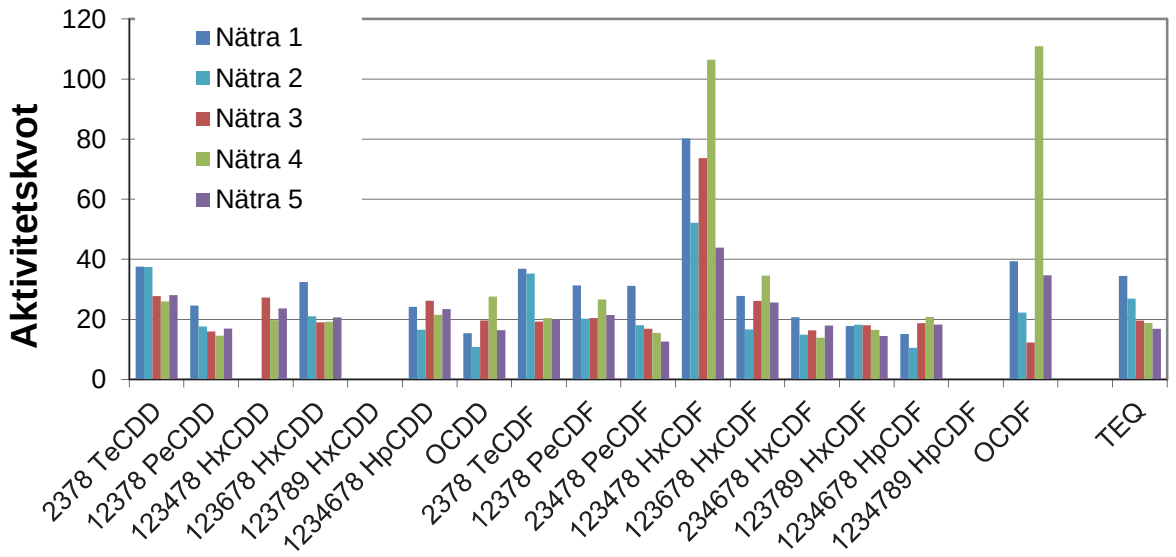
I Svartviksfjärden analyserades porvatten och bottenvatten vid två lokaler (Figur B8, Bilaga 3), där Svart 1 låg längre in i fjärden. Flera kongener var under detektionsgräns och kunde därför inte inkluderas i beräkning av aktivitetskvot (Figur 47). För de kongener där aktivitetskvot kunde beräknas för både Svart 1 och Svart 2, hade Svart 1 ngt högre kvot. Båda lokalerna hade aktivitetskvoter mellan 12 och 46; undantaget OCDF i Svart 1 (102). TEQ var nära 20 vid båda lokalerna.



Figur 47 Aktivitetskvot vid två lokaler i Svartviksfjärden. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten.

Nätrafjärden

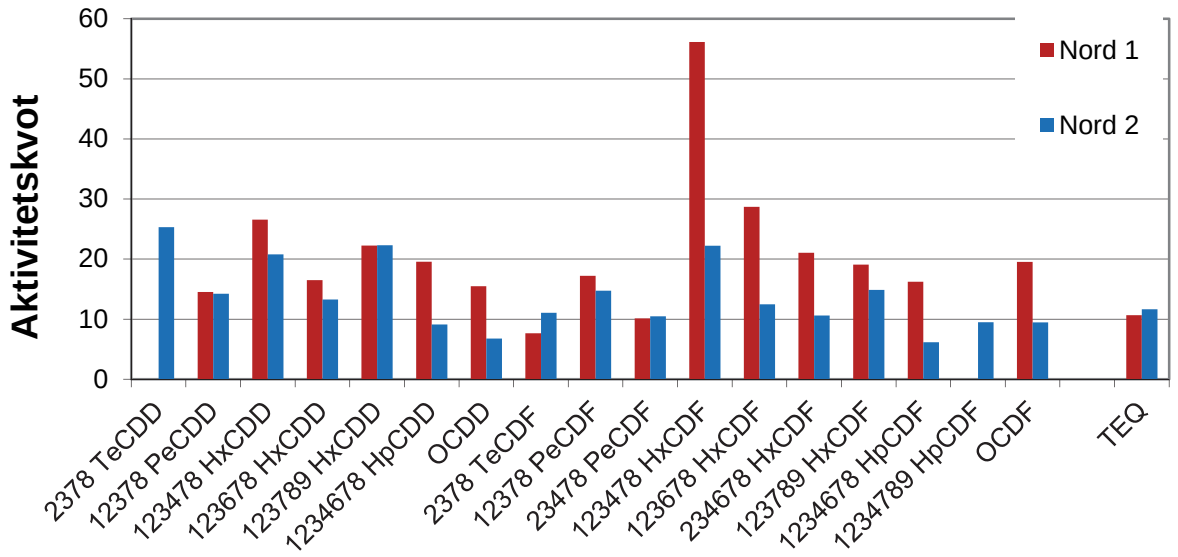
I Nätrafjärden, vid Köpmanholmen, analyserades porvatten och bottenvatten vid fem lokaler längs med en transekt (B9, Bilaga 3). Ingen trend kunde observeras längs den provtagna transekten, med undantag för TEQ som var högst vid Nätra 1 (34; Figur 48) och minskade sedan till 16 vid Nätra 5. Förutom 123478-HxCDF som stack ut med höga aktivitetskvoter på samtliga lokaler och OCDF på Nätra 4, pendlade de andra kongenerna på aktivitetskvoter runt 20.



Figur 48. Aktivitetskvot vid fem lokaler i Nätrafjärden, vid Köpmanholmen. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten.

Nordmalingsfjärden

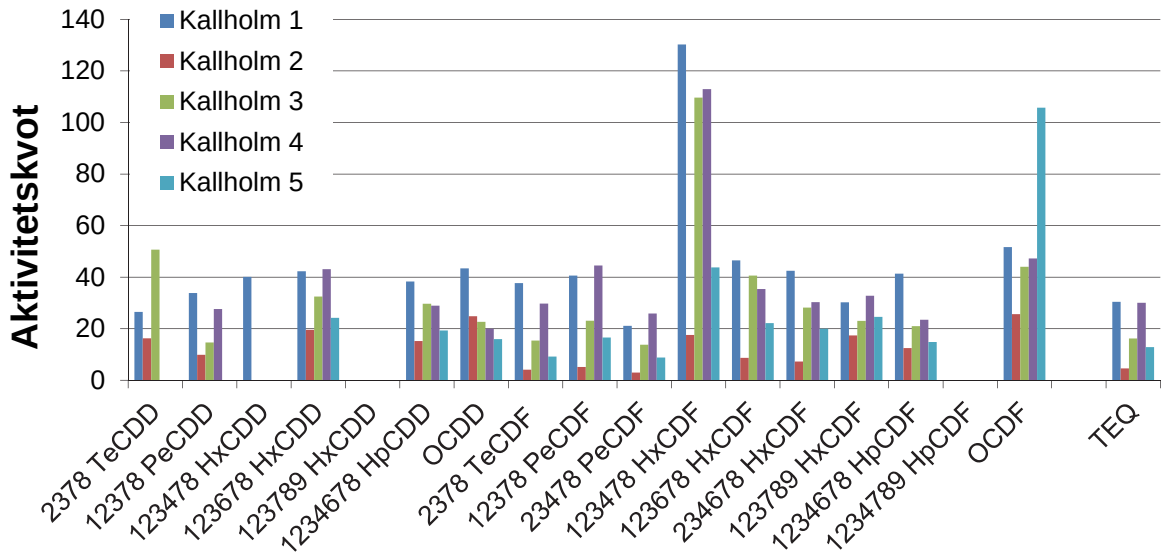
Porvatten och bottenvatten analyserades från två lokaler (Figur B10, Bilaga 3), Nord 1 och Nord 2. Aktivitetskvoterna skiljde inte så mycket mellan de två lokalerna och pendlade mellan 6 och 25 (med undantag för 123478 HxCDF i Nord 1; Figur 49). TEQ var 11 i båda lokaler.



Figur 49. Aktivitetskvot vid två lokaler i Nordmalingsfjärden. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten.

Kallholmsfjärden

Porvatten och bottenvatten analyserades från fem lokaler (Figur B11, Bilaga 3). Ingen tydlig trend observerades längs med transekten. Generellt hade Kallholm 2 de lägsta aktivitetskvoterna (3-25; Figur 50), medan de andra fyra lokalerna pendlade mellan 20 och 40 (dock betydligt högre för 123478 HxCDF). Aktivitetskvoten för TEQ var 5 i Kallholm 2, och varierade mellan 12 och 30 på de andra lokalerna.



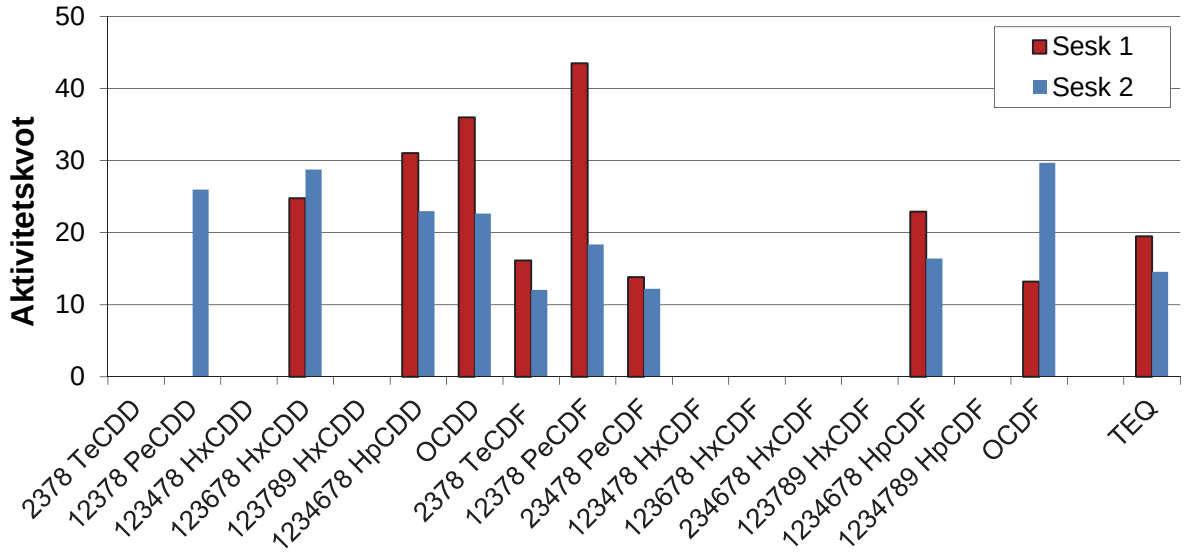
Figur 50. Aktivitetskvot vid fem lokaler i Seskaröfjärden. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten.

Gussöfjärden

Inga data finns tillgängliga på bottenvattenkoncentrationer i Gussöfjärden.

Seskaröfjärden

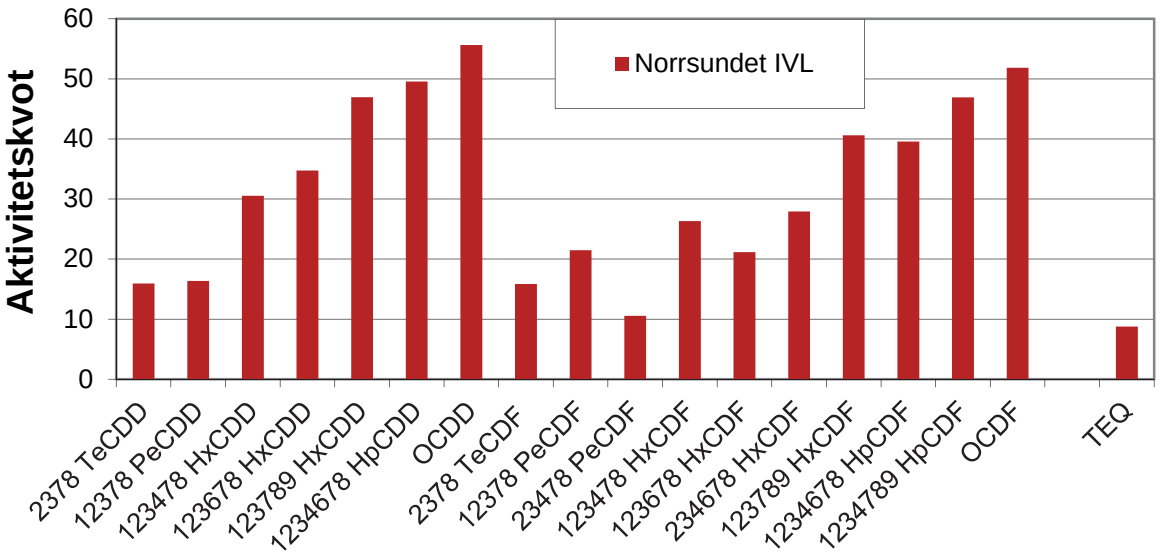
Porvatten och bottenvatten analyserades från två lokaler (Figur B12, Bilaga 3), Sesk 1 och Sesk 2. Aktivitetskvoterna varierade mellan 13 och 43 i Sesk 1 och mellan 12 och 30 i Sesk 2 (Figur 51). För flertalet av kongenerna hade Sesk 1 en högre aktivitetskvot än Sesk 2. TEQ låg runt 15.



Figur 51. Aktivitetskvot vid två lokaler i Seskaröfjärden. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten.

Norrsundet

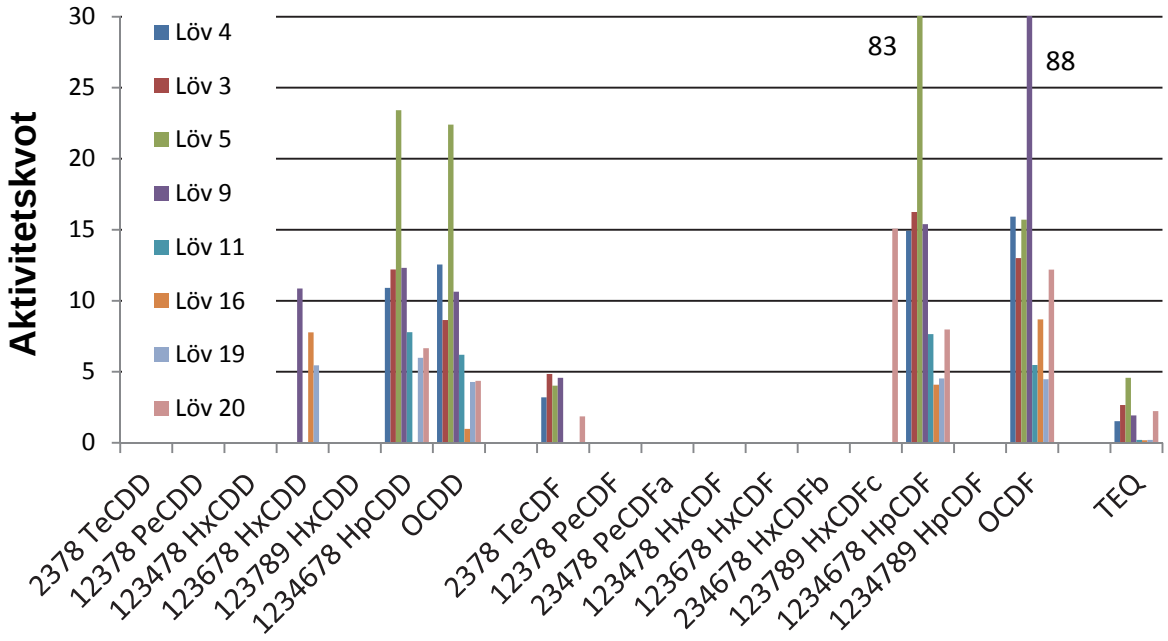
I Norrsundet (Gävleborg) utanför det nyligen nedlagda pappersmassabruket har IVL utfört en studie för att studera sedimentets roll för upptag av dioxiner i den marina näringsväven. Som jämförelse studeras recipienten utanför det fortfarande aktiva pappersmassabruket i Iggesund[20]. Inom IVLs studie i Norrsundet kvantifieras inte nettoflödet av dioxiner mellan sediment och vatten, men vi kunde inkludera en sådan punkt i detta projekt (dock endast Norrsundet, inte Iggesund). Dioxiner i porvatten och bottenvatten analyserades från en lokal i Norrsundet (Figur 52). Aktivitetskvoten varierade mellan 7 och 31, men eftersom det inte är de mest toxiska kongenerna som dominerade stannar aktivitetskvoten för TEQ på 8.



Figur 52. Aktivitetskvot vid en lokal i Norrsundet. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten

Lövstabukten Uppsala län

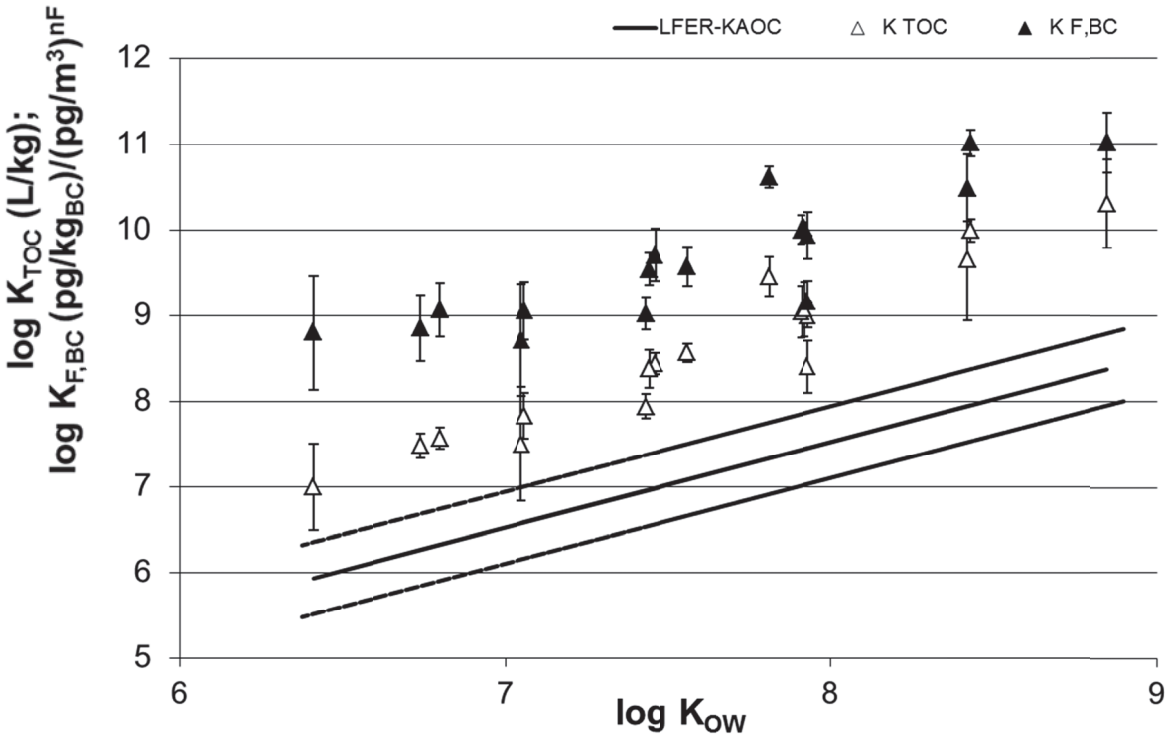
Länsstyrelsen i Uppsala driver ett Havsmiljöfinansierat projekt där man tittar på dioxinsituationen i Lövstabukten. I samarbete med det projektet analyserades porvatten och bottenvatten enligt den metodik som användes i detta projekt (POM-17). Sammantaget ingick 8 lokaler (karta kommer till tryckt rapport). Flera av kongenerna kunde inte detekteras i både porvatten och bottenvatten. I Löv 5 och Löv 9 sticker 1234678-HpCDF respektive OCDF ut med höga aktivitetskvoter (Figur 53). För övriga lokaler och kongener ligger aktivitetskvoten mellan 3 och 22. Aktivitetskvoten för TEQ var relativt låg; mellan ”0” och 5.



Figur 53. Aktivitetskvot vid åtta lokaler i Lövstabukten, Uppland. Aktivitetskvoter >1 indikerar ett nettoflöde från sediment till överliggande vatten.

Fördelning mellan organiskt kol och porvatten i sediment

Många organiska miljögifter binder starkt till sot, vilket kan påverka dess rörlighet i miljön eftersom sot finns i stort sett överallt (sediment, vatten, luft, is, etc.). Dioxiners molekylstruktur gör att de binder mycket starkt till sot, vilket också har visats i många tidigare undersökningar och även i Östersjöns utsjölokaler från 2007[9]. Sotinnehållet mättes därför i samtliga sedimentprover i detta projekt, och fördelningen av dioxiner mellan sot och vatten ($K_{F,BC}$) beräknades. Även fördelningen mellan totalt organiskt kol (TOC) och vatten beräknades (K_{TOC}). Figur 54 visar $K_{F,BC}$ och K_{TOC} som en funktion av dioxinernas fettlöslighet (K_{ow}). De fyllda trianglarna representerar därmed bindningsstyrka till sot, och de öppna trianglarna till TOC. Figuren visar tydligt att bindning till sot är mycket stark i de provtagna sedimenten. Den heldragna linjen i figuren (streckade linjer = osäkerhetsinterval), visar förväntad bindningsstyrka till organiskt material som inte innehåller något sot.



Figur 54. Bindningsstyrka för dioxiner till sot ($K_{F,BC}$) och till totalt organiskt kol (K_{TOC}) som en funktion av dioxinernas fettlöslighet (K_{ow}). Den heldragna linjen i figuren (streckade linjer = osäkerhetsinterval), visar förväntad bindningsstyrka till organiskt material som inte innehåller något sot.

Trots att samtliga studerade sediment i den här studien läcker ut dioxiner till överliggande vatten, innebär resultaten som redovisas i Figur 48 att en mycket stor andel av sedimentets totala innehåll av dioxiner är starkt bundna till organiskt material i sedimentet. Totalkoncentrationerna redovisade för respektive lokal i Figur 8 till 16 säger därmed inte så mycket om tillgängligheten av de uppmätta dioxinerna för läckage till vatten och/eller upptag i biota.

SLUTSATSER

Den här studien visar på tydligt minskande koncentrationstrender i sediment i de undersökta lokalerna. Variationer noterades dock mellan stationerna och på två av stationerna (Gussöfjärden och Kallholmsfjärden) observerades koncentrationsmaxima relativt nära sedimentytan. I Gussöfjärden i nordligaste Bottenviken har inga närliggande punktkällor kunnat identifieras, men koncentrationen i ytsediment är högre än förväntat på en bakgrundsstation. Tidstrenden visade också på en koncentrationstopp relativt nära ytan. I Kallholmsfjärden noterades stora fluktuationer i PCDD/F koncentrationen under den studerade tidsperioden, men ingen koppling kunde göras till förändringar i reningen på Rönnskärs smältverk som är den största anläggningen i området. Kopplingar till tidigare och pågående verksamheter kunde annars göras vid de flesta av stationerna. Mönsteranalysen indikerade att klorfenolanvändningen har haft en stor inverkan på flera platser och en påverkan kan fortfarande ses även i ytliga sediment. Tidigare klorgasblekning visade tvärtemot klorfenolanvändningen ha en liten påverkan på de studerade sedimenten. Endast i Nätrafjärden, där klorgastillverkning har skett, observerades tydliga tecken på förorening på grund av kloranvändning.

Pågående (och även historiska) källor inkluderar t ex sulfatmassaproduktion samt atmosfäriskt relaterade källor inklusive olika typer av förbränning och högtemperaturprocesser (t.ex. metallindustri). Förbränning (högtemperatur) hade stor påverkan i Kallholmsfjärden utanför Rönnskärsverken. Atmosfäriskt relaterade källor inklusive olika typer av förbränning bedöms generellt vara den viktigaste källan för Östersjön i stort. Den här typen av källor kan leda till långväga transport av föroreningar i luften. Källområdet är därför stort och inbegriper inte nödvändigtvis enbart de länder som direkt gränsar till Östersjön. Punktkällor till vattenmiljön kan ha en inverkan på det lokala eller regionala planet. Den här studien visar att historiska punktkällor både kan vara tydligt avgränsade i tiden och fortsatt pågående.

Sedimenten i de undersökta kustnära lokalerna bidrar med dioxiner i överliggande vatten, med aktivitetskvoter (koncentration i bottenvatten/ koncentration i porvatten) på många lokaler runt 10-20. Detta skiljer sig från utsjölokaler undersökta 2007, där inget nettoflöde mellan sedimentens porvatten och överliggande bottenvatten observerades. Koncentrationer i bottenvatten är i samma storleksordning som vid utsjölokaler, medan porvattenkoncentrationen är betydligt högre i de kustnära sedimenten (3-17 ggr). Sedimenten har därmed en potential att förse överliggande vatten med dioxiner. Fortsatta åtgärder för att minska pågående utsläpp är därmed viktiga för att få en överlagring av sediment med lägre koncentrationer av dioxiner. Dioxiner binder mycket starkt till organiskt material i de undersökta ytsedimenten, vilket innebär att totalhalten av dioxiner i sedimenten inte är något bra mått på vad som är tillgängligt för läckage till vatten eller upptag i biota. Det är dock inte enbart det organiska materialet som styr aktivitetskvoten mellan sedimentets porvatten och överliggande vatten, utan också omblandning av vattenmassan, vattenströmmar och utbyte med atmosfären.

REFERENSER

1. Bignert, A.; Nyberg, E.; Sundqvist, K. L.; Wiberg, K. Spatial variation in concentrations and patterns of the PCDD/F and dioxin-like-PCB content in herring from the northern Baltic Sea. *Journal of Environmental Monitoring* 2007, *9* (6), 550-556.

2. Bignert, A.; Danielsson, S.; Greyerz, E.; Bergek, S. *Säsongsvariation och geografisk variation i koncentrationer av dioxiner, dibensofuraner och dioxinlika PCB:er i strömming från Bottenhavet*; Rapport 2009:7; Länsstyrelsen Gävleborg 2009.

3. Wiberg, K.; McLachlan, M. S.; Jonsson, P.; Johansson, N. *Sources, transport, reservoirs and fate of dioxins, PCBs and HCB in the Baltic Sea environment*; Rapport 5912; Swedish Environmental Protection Agency 2009.

4. Sundqvist, K. *Sources of dioxins and other POPs to the marine environment. Identification and apportionment using pattern analysis and receptor modeling*. PhD Thesis. Umeå University, 2009.

5. Armitage, J. M.; McLachlan, M. S.; Wiberg, K.; Jonsson, P. A model assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran sources and fate in the Baltic Sea. *Science of the Total Environment* 2009, *407* (12), 3784-3792.

6. Sellstrom, U.; Egeback, A. L.; McLachlan, M. S. Identifying source regions for the atmospheric input of PCDD/Fs to the Baltic Sea. *Atmospheric Environment* 2009, *43* (10), 1730-1736.

7. Jansson, S.; Sundqvist, K.; Hjelt, M.; Liljelind, P.; Sjöblom, V.; Wiberg.K. *Dioxiner i Nordmalingsfjärden och Kallholmsfjärden. Kartläggning av källor till dioxiner i sediment längs Västerbottens kust*; Umeå Universitet: 2009.

8. Sundqvist, K. L.; Tysklind, M.; Geladi, P.; Hopke, P. K.; Wiberg, K. PCDD/F Source Apportionment in the Baltic Sea Using Positive Matrix Factorization. *Environmental Science & Technology* 2010, *44* (5), 1690-1697.

9. Cornelissen, G.; Wiberg, K.; Broman, D.; Arp, H. P. H.; Persson, Y.; Sundqvist, K.; Jonsson, P. Freely Dissolved Concentrations and Sediment-Water Activity Ratios of PCDD/Fs and PCBs in the Open Baltic Sea. *Environmental Science & Technology* 2008, *42* (23), 8733-8739.

10. Meili, M.; Jonsson, P.; Carman, R. *^{137}Cs dating of laminated sediments in Swedish archipelago areas of the Baltic Sea*. Ilus, E., Ed.; Proceedings of the Second International NKS Seminar: Helsinki, 1998.

11. Algesten, G.; Brydsten, L.; Jonsson, P.; Kortelainen, P.; Lofgren, S.; Rahm, L.; Raike, A.; Sobek, S.; Tranvik, L.; Wikner, J.; Jansson, M. Organic carbon budget for the Gulf of Bothnia. *Journal of Marine Systems* 2006, *63* (3-4), 155-161.

12. Jonsson, P.; Persson, J.; Holmberg, P. *Skärgårdens bottnar*; Rapport 5212; Naturvårdsverket, 2003.

13. US Environmental Protection Agency *Interim report on data and methods for assessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin risks to aquatic life and associated wildlife*; EPA/600/R-93/055; US EPA: 2002.

14. Canadian Council of Ministers of the Environment *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*; Canadian Council of Ministers of the Environment: 2001.

15. Luthe, C. E.; Berry, R. M.; Voss, R. H. Formation of Chlorinated Dioxins During Production of Bleached Kraft Pulp from Sawmill Chips Contaminated with Polychlorinated Phenols. *Tappi Journal* 1993, *76* (3), 63-69.

16. Persson, Y.; Lundstedt, S.; Oberg, L.; Tysklind, M. Levels of chlorinated compounds (CPs, PCPPs, PCDEs, PCDFs and PCDDs) in soils at contaminated sawmill sites in Sweden. *Chemosphere* 2007, *66* (2), 234-242.

17. Rappe, C.; Swanson, S.; Glas, B.; Kringstad, K. P.; Desousa, F.; Johansson, L.; Abe, Z. On the Formation of Pcdds and Pcdfs in the Bleaching of Pulp. *Pulp & Paper-Canada* 1989, *90* (8), 42-47.

18. Isosaari, P.; Kohonen, T.; Kiviranta, H.; Tuomisto, J.; Vartianinen, T. Assessment of levels, distribution, and risks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the vicinity of a vinyl chloride monomer production plant. *Environmental Science & Technology* 2000, *34* (13), 2684-2689.

19. Fiedler, H.; Hutzinger, O.; Lau, C.; Cikryt, P.; Hosseinpour, J. Case-Study of A Highly Dioxin Contaminated Sports Field - Environmental Risk Assessment and Human Exposure. *Journal of Hazardous Materials* 1995, *43* (3), 217-227.

20. Malmaeus, M.; Karlsson, M.; Rahmberg, M. *Bottensedimentens roll för dioxinsituationen i industrirecipienter*; Rapport B2053; IVL Svenska Miljöinstitutet 2012.

BILAGOR

Bilaga 1. Tabell med undersökta fjärdar, med pågående verksamheter (EMIR, A- och B-anläggningar) samt förorenade områden

Bilaga 2. Sedimentkaraktärisering

Bilaga 3. Kartor

Bilaga 4. Modellmönster

Bilaga 5. Figurer med koncentrationer i bottenvatten och porvatten

BILAGA 1

Tabell B1. Undersökta fjärdar, med pågående verksamheter (EMIR, A och B-anläggningar) samt förorenade områden.

		Aktiv verksamhet			Förorenade områden			
Län	**Vattenförekomst**	**Anläggningsnamn**	**Beskrivnig**	**Bransch-instans**	**Anläggningsnamn**	**Aktiv/nedlagd**	**Beskrivning**	**Riskklass**
Norrbotten	1. Gussöfjärden[1]							
	2. Seskaröfjärden				Båtskärsnäs sågverk[2]	Nedlagd	Sågverk/fd. Träimpregnering	2
					Båtskärsnäs avfallsdeponi[2]	Nedlagd	Deponi	2
					Seskarö sågverk	Nedlagd 2009	Sågverk/fd. Träimpregnering	3
Västerbotten	3. Nordmalingsfjärden	Masonite AB	Tillverkning träfiberskivor	A	Notholmen oljelager	Nedlagd	Övrigt	2
		Rundvik sågverk	Sågverk	B	SCA Timber AB Rundviks sågverk	Aktiv	Sågverk	2
		Rundviks AVR		B	Masonite AB	Aktiv	Fiberskivetillverkning	2
		Nordmalings AVR		B				
	4. Kallholmsfjärden	Rönnskärsverken	Metallverk ej Fe, ur malm mm	A	Rönnskärsverken	Aktiv	Metallindustri	1
		Ekologisk teknologi Skellefteå AB	Avfall farliga massor	A	Skelleftehamn Oljedepåer	3 aktiva, 2 nedlagda	Övrigt, oljedepåer	2
		Utternbåtar AB, Skelleftehamn	Plastproduktion, polymerisering	B				
		Kuusakoski Sverige AB /Fragmenteringsanläggning	Avfallsåtervinning; Isol.olj	B				
		Skellefteå Hamn	Hamnar, fartyg>1350 ton	B				
Västernorrland	Nätrafjärden	Blästa Plast AB	Tillverkning av plastprodukter, polymerisering	B	Köpmanholmens industriområde	Nedlagd. Industriområdet på land sanerat. Fiberbanken delvis undersökt (innehåller Hg och dioxin) men kompletterande undersökning och ev åtgärd återstår.	Sågverk, sulfat och sulfitmassafabrik, spritfabrik och kloralkalifabrik. Fiberbank	1 ej omklassat efter efterbehandlingsåtgärd
		Bjästa Slamlagun	Förbränning eller annan behandling av avfall	B				
		Norac Andos AB heter numera Syrgis Performance Initiators AB	Tillverkning av organiska baskemikalier	A				
		Köpmanholmens AVR		B				

	Svartviksfjärden	Akzo Nobel Surface Chemistry SBUExpancel Expancel ligger numera under Eka Chemicals AB	Tillverkning av org. Kemiska prod.	A	Stockvik-område 4 Övre fabriken	Aktiv	Övr. org. Samt övr. oorg. Kemisk industri.	1
		Akzo Nobel Surface Chemistry AB. Surfactants Europe	Tillverkning org. Baskemikalier	A	Stockvik –område 2	Aktiv / Nedlagd vinylklorid tillverkning nedlagd	Övr. org. Kemisk industri. Tillverkning vinylklorid, Hg katalysator.	1
		Carbide Sweden AB	Tillverkning oorg. kemiska prod.	A	Norra Svartvik	Nedlagd Industriområdet har sanerats med avseende på tungmetaller, arsenik och dioxin. Sista återställningsåtgärderna pågår.	Sågverk, sulfitmassafabrik kisaskeupplag.	1
		Casco Adhesives AB. Pergopak	Tillverkning basplastpolymerer	A	Essvik	Nedlagd Miljöteknisk undersökning genomförd av landområdet och fiberbanken i en huvudstudie	Varv, såg, sulfitmassafabrik, övr. kemisk fabrik. Fiberbank	1
		Essviksverket		B	Nyhamn	Nedlagd Miljöteknisk undersökning genomförd av landområdet i en huvudstudie	Sulfitmassafabrik Kemisk-teknisk fabrik med tillverkning av cellulosafix, viskossvamp, monoklorättiksyra	1
		Gansca Deponi AB (Valpe)	Deponering farligt avfall	B				
		Superior Graphite Europe Ltd	Tillverkning oorg. Kemiska prod.	B				
Gävleborg	N M B-havets kustvatten	Ströms bruk AVR		B	Ströms Bruk	Nedlagd	Pappersbruk	1
					Ströms Bruk industrideponi	Nedlagd	Deponi	2
					Stocka sågverk	Nedlagd	Sågverk	1
	Sandarnefjärden	Arizona Chemical AB	Kemikalietillverkning	A				
		Källskär AVR		B	Sandarne sulfatmassafabrik-kemiindustri	Nedlagd/aktiv	Massa och pappersindustri. Organisk kemisk industri	2
					Källvattentjärnstippen, Sandarne ind.dep	Aktiv	Industrideponi.	2
					Lackhartsfabriken Sandarne	Nedlagd	Framställning bindemedel.	2

[1]Valet av punkt är inte kopplat till någon verksamhet, ursprunget till de förhöjda dioxinhalterna är okänt

[2]Objekten ligger i anslutning till en angränsande vattenförekomst

BILAGA 2

SEDIMENTKARAKTÄRISERING

Bottentyp

Vattenhalt (W) och glödgningsförlust (LOI) i ytsedimentprover kan användas för att erhålla en indikation på bottentypen[1]; sammanfattat som tumregler i Tabell B2). Utifrån dessa tumregler kan Sand 2, Nätra 2, Gus 1 och Sesk 2 karaktäriseras som goda ackumulationsbottnar för finsediment. På motsvarande sätt karaktäriseras Ström 2, Svart 2, Nord 3 och Kall 1 som transportbottnar (Figur B1). Utsjökärnan Ström 2 har uteslutits som olämplig att analysera m a p dioxiner eftersom den är kraftigt bioturberad och därför inte förväntas kunna användas för tolkning av halttrender över tiden.

Tabell B2. Samband mellan vattenhalt (W) och glödgningsförlust (LOI) i ytsediment och bottentyp[1]

Bottentyp	W (% WS)	LOI (% TS)
Erosionsbotten	0-50	<4
Transportbotten	50-80	4-10
Ackumulationsbotten	75-99	>10

Datering

Sandarnefjärden (Sand 2)

Djup: 13,1 m. Kärnans längd 54 cm

Sand 2 har ett oxiderat ytskikt på ca 2 cm och därunder är sedimentet reducerat och uppvisar tydliga varvstrukturer hela vägen ned genom kärnan. Jämna och succesiva kurvor för W och LOI indikerar goda A-bottenförhållanden. Vid 15 cm noteras en klar radiocesium -pik representerande 1986 (Figur B2), vilket ger en depositionshastighet på 6,3 mm/år i de översta 15 cm av kärnan. Med största sannolikhet kan man även urskilja den ökade aktiviteten som härrör från det maximala utfallet av radiocesium från atombombsproven 1963/64 på 29 cm djup. Detta innebär att 14 cm avsatts mellan 1963 och 1986 vilket motsvarar en depositionshastighet på 6,1 mm/år, d v s i stort i enlighet med dateringen från 1986 till 2010. Kärnan uppvisar tecken på ringa bioturbation vilket är en god indikator på att kärnan lämpar sig väl för retrospektiva trendstudier.

Ströms Bruk (NM Bottenhavets kustvatten) (Ström 2)

Djup: 69,3 m. Kärnans längd: 23 cm.

Provtagningar i närområdet till Ströms Bruk visade på erosions- och transportbottnar. Denna kärna har därför tagits på det som bedömdes som den första ackumulationsbottnen utanför

Ströms Bruk. Kärnan är oxiderad med ett ca 2 cm brunaktigt ytskikt och därunder blågrå lergyttja/gyttjelera utan synliga strukturer. Vattenhalten är förhållandevis låg (30-64 %) och glödgningsförlusten varierar mellan 2 och 9 % (Figur B2). Cesiumprofilen (Figur B2) visar likartade aktiviteter kring 2 hela vägen ned genom kärnan, vilket indikerar bioturberade förhållanden. Utsjökärnan Ström 2 har uteslutits som olämplig att analysera främst p g a att den är kraftigt bioturberad och därför inte förväntas kunna användas för tolkning av halttrender.

Svartviksfjärden (Svart 2)
Djup: 45,8 m. Kärnans längd: 32 cm.

Kärnan som tagits strax utanför Ljungans mynning är oxiderad i ytskiktet men har ett parti mellan 7 och 22 cm djup med tydliga varvstrukturer. Cesiumdateringen ger en markant aktivitetspik på 15 cm (Figur B2). Markerad aktivitetsuppgång från drygt 2 vid 17 till drygt 13 vid 15 cm. Om aktivitetsmax vid 15 antas vara 1986 erhålles en depositionshastighet på 6,3 mm/år i de översta delarna av kärnan. Ingen topp kan iakttas för 1963/64. Från ca 22 cm och upp till ca 7 cm framträder ganska tydliga varvstrukturer där varven är i genomsnitt 15 mm mäktiga. Om dessa bedömdes som representativa för hela kärnan skulle 1986 ligga längst ned i eller djupare än kärnans längd på 32 cm. Sålunda erhålles motsägande resultat från cesiumdatering och varvräkning. Svartviksfjärden är mycket påverkad av utflödet från Ljungan. Det är därför högst sannolikt att detta kan leda till att det är svårt att datera en kärna i mynningsområdet utifrån varvräkning eftersom flödet i älven till stor del styr hur varvstrukturerna bildas. Bedömningen i detta fall är att cesiumdateringen är tillförlitlig och kärnans historik har därför grundats på denna.

Nätrafjärden (Nätra 2)
Djup: 91,9 m. Kärnans längd 38 cm.

Nätra 2 som tagits i Nätrafjärden ca 1 distansminut från Köpmanholmen uppvisar en speciell lagerföljd. De översta ca 3 cm är oxiderade och därunder finns ett skikt med nedåt allt mörkare lergyttja som sträcker sig ned till 18 cm här och där med antydan till varvsstrukturer. Mellan 18 och 22 cm finns ett tydligt laminerat skikt med 3 tydliga varv. Därunder finns ett näst intill kolsvart skikt mellan 20 och 25,5 cm. Detta skikt var mycket speciellt och provet från denna nivå var efter torkning i 105 ºC fortfarande mjukt och kletigt. Vattenhalten i detta skikt var också avsevärt lägre än både över och under denna nivå. Oregelbundna kurvor för W och LOI indikerar olika depositionsförhållanden med tiden (Figur B1). En distinkt aktivitetspik indikerar 1986 (Figur B2) på 15 cm djup, vilket ger en genomsnittlig sedimenttillväxt på 6,3 mm/år i de övre 15 cm av kärnan. Detta styrks av 3 ganska tydliga varv på 18-20 cm som ger en varvtjocklek på 6-7 mm. På 33 cm finns en mindre pik som måhända härrör från det maximala utfallet av radiocesium från atombombsproven 1963/64. Om vi antar att 18 cm avsatts mellan 1963 och 1986 motsvarar en sedimenttillväxt på 7,8 mm/år, vilket är något högre än depositionen efter 1986. Industribelastningen har sannolikt haft en viss påverkan på sedimentackumulationen under 50-80-talen. Cesiumdateringen ger en god vägledning och kärnans datering bygger på denna.

Nordmalingsfjärden (Nord 3)
Djup: 11,0 m. Kärnans längd: 38 cm.

Cesiumprofilen visar en markant aktivitetsuppgång från 12-14 cm till 10-12 cm (Figur B2). Kärnan uppvisar dock ingen lika tydlig aktivitetspik som i Sand 2, Svart 2 och Nätra 2 utan har ett mer successivt förlopp vilket åtminstone i de övre delarna visar på en viss bioturbation. År 1986 ligger troligen på ca 11 cm vilket ger en genomsnittlig sedimenttillväxt 4,6 mm/år från 1986 till 2010. I de nedre delarna, från 22 cm till slutet av kärnan på 38 cm, framgår tydliga varv med varvtjocklekar på 3-6 mm. Varvens tjocklek i kärnans nedre delar stämmer väl med cesiumdateringen, vilket gör att en tämligen god datering kan göras av kärnan.

Kallholmsfjärden (Kall 1)
Djup: 18,0 m. Kärnans längd: 43 cm.

Kärnan är tagen i omedelbar närhet till Rönnskärsverken. Cesiumprofilen (Figur B2) visar på successivt svagt ökande cesiumaktivitet mot sedimentytan. Påslaget från Tjernobylolyckan var litet i Bottenviken, varför datering med ^{137}Cs inte har varit möjlig för denna sedimentkärna. Vattenhalten beskriver en jämn långsam ökning från drygt 65 % på 40 cm djup i kärnan (Figur B1) till ca 75 i ytsedimentet, vilket indikerar goda ackumulationsförhållanden. LOI-profilen har dock ett oregelbundet förlopp med halter varierande mellan 2,2 och 9,5 %. Orsaken till detta är svår att säkert avgöra, men kan vara kopplad till varierande utsläpp av minerogent material från Rönnskärsverken med tiden. Genom att manipulera fotografierna av kärnan i Photoshop (Figur B3) har varvsstrukturer noterats på olika nivåer i kärnan. Mäktigheten på de på detta sätt framkallade varven varierar mellan ca 3 och 10 mm, med ett ungefärligt medelvärde på 5 mm. En osäker datering grundad på detta medelvärde skulle resultera i att de nedersta delarna av kärnan härrör från mitten av 1920-talet.

Gussöfjärden (Gus 1)
Djup: 13,5 m. Kärnans längd: 40 cm.

Denna kärna visar i likhet med Kall 1 svagt ökande cesiumaktivitet mot sedimentytan (Figur B2). Cesiumdatering är dock omöjlig att göra. Profilerna för vattenhalt och glödgningsförlust (Figur B1) visar på goda ackumulationsförhållanden med en vattenhalt i ytsedimentet på nästan 90 %. På likartat sätt som för Kall 1 har fotografiet för Gus 1 manipulerats i Photoshop (Figur B4). Varvstrukturer kan på detta sätt upptäckas på olika nivåer i kärnan och även liksom i Kall 1 varierar varvmäktigheterna mellan 3 och 10 mm. Om vi även här antar ett högst osäkert medelvärde på sedimenttillväxten på 5 mm/år kan de nedersta delarna av sedimentkärnan vara avsatta i början på 1930-talet.

Seskaröfjärden (Sesk 2)
Djup: 14,5 m. Kärnans längd: 54 cm.

Cesiumprofilen för Sesk 2 är i stort sett en rak linje utan några pikar (Figur B2). Den är således inte användbar för datering. Vattenhalt- och LOI-profilerna visar på goda ackumulationsförhållanden (Figur B1). Detta konfirmeras av dokumentationen av kärnan som uppvisar ett brunt oxiderat skikt på ca 3 cm överst och därunder successivt allt fastare

lergyttja med svaga varvstrukturer. Strukturerna blir tydligare om fotografiet manipuleras i Photoshop (FigurB5). Varvmäktigheterna varierar mellan 5 och 12 mm men är otydligare än i både Kall 1 och Gus 1. Därmed blir också en eventuell datering av Sesk 2 osäkrare än övriga kärnor. Om en genomsnittlig sediment på 8 mm/år antas blir åldern på det understa lagret i kärnan ca 70 år, d v s avsatt omkring år 1940.

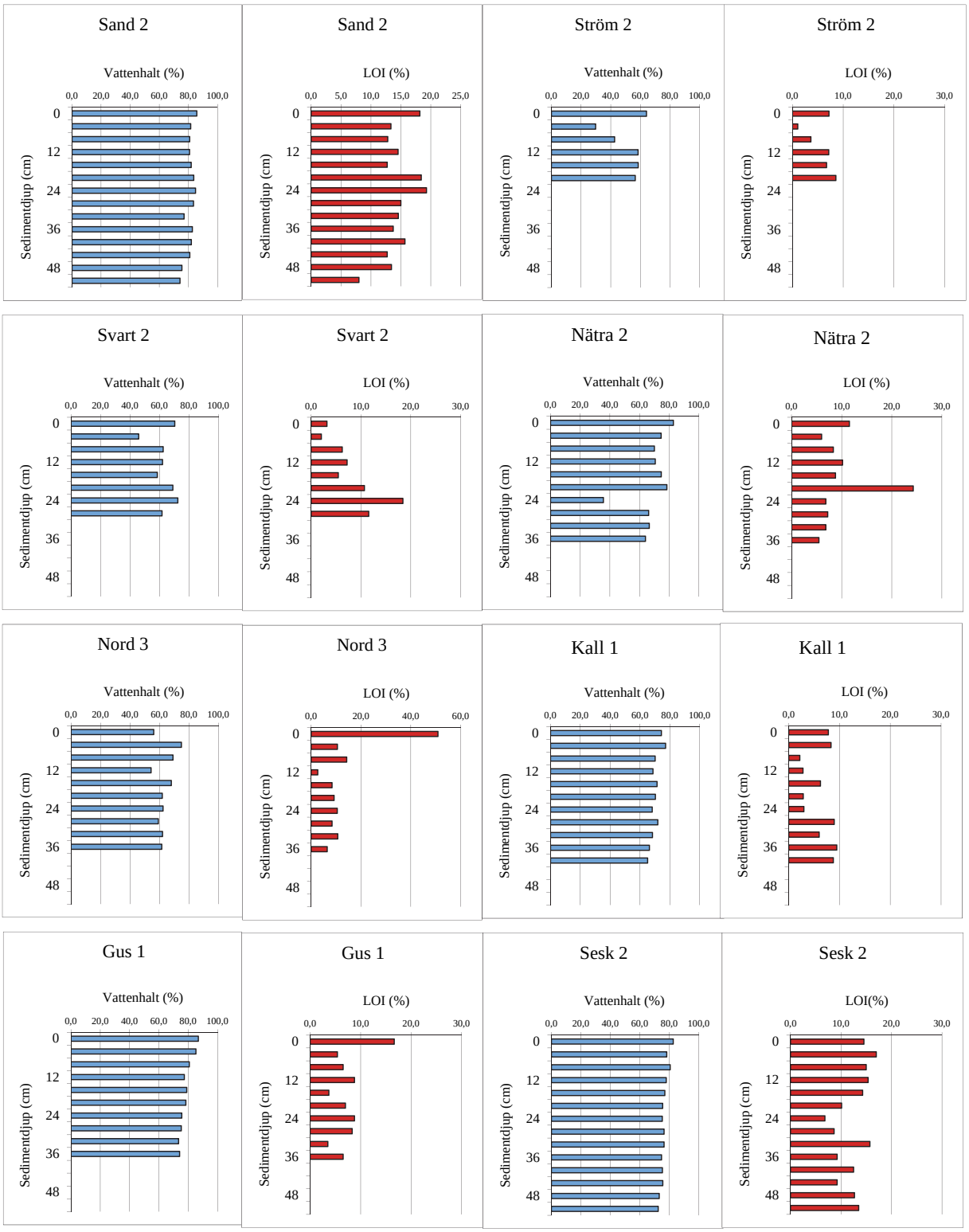
Datering av olika nivåer ned i sedimentkärnorna

Nedan har vi gjort bedömningar av åldern på olika sedimentnivåer i de undersökta kärnorna. Utifrån antagandet att depositionshastigheten varit densamma genom årtiondena i de enskilda kärnorna så kan en översiktlig grov tidsskala uppskattas för varje sedimentkärna. I Tabell B2 har ett första försök gjorts att översiktligt datera kärnorna. För dateringen har det antagits att sedimenttillväxten varit konstant under de aktuella tidsperioder som kärnorna representerar. För att kunna göra denna datering mer tillförlitlig har vi utifrån data på vattenhalt och glödgningsförlust beräknat densiteten från olika nivåer i kärnorna. Härigenom har vi kunnat beräkna den ackumulerade torrsubstansmängden ned till nivån för där cesiumdateringen fastställt 1986. Genom att dividera denna mängd med 24 (antalet år från 1986 till 2010) har vi kunnat fastställa den genomsnittliga årliga torrsubstansdepositionen. Utifrån denna har vi sedan kunnat uppskatta åldern på alla nivåer i respektive sedimentkärna. Vi har valt att endast göra detta för de kärnor där vi erhållit säkra cesiumdateringar. Uppskattningarna från övriga kärnor, som bygger på osäkra uppskattningar av varvmäktigheter, kommer dock att diskuteras i samband med tolkningen av föroreningsprofilerna.

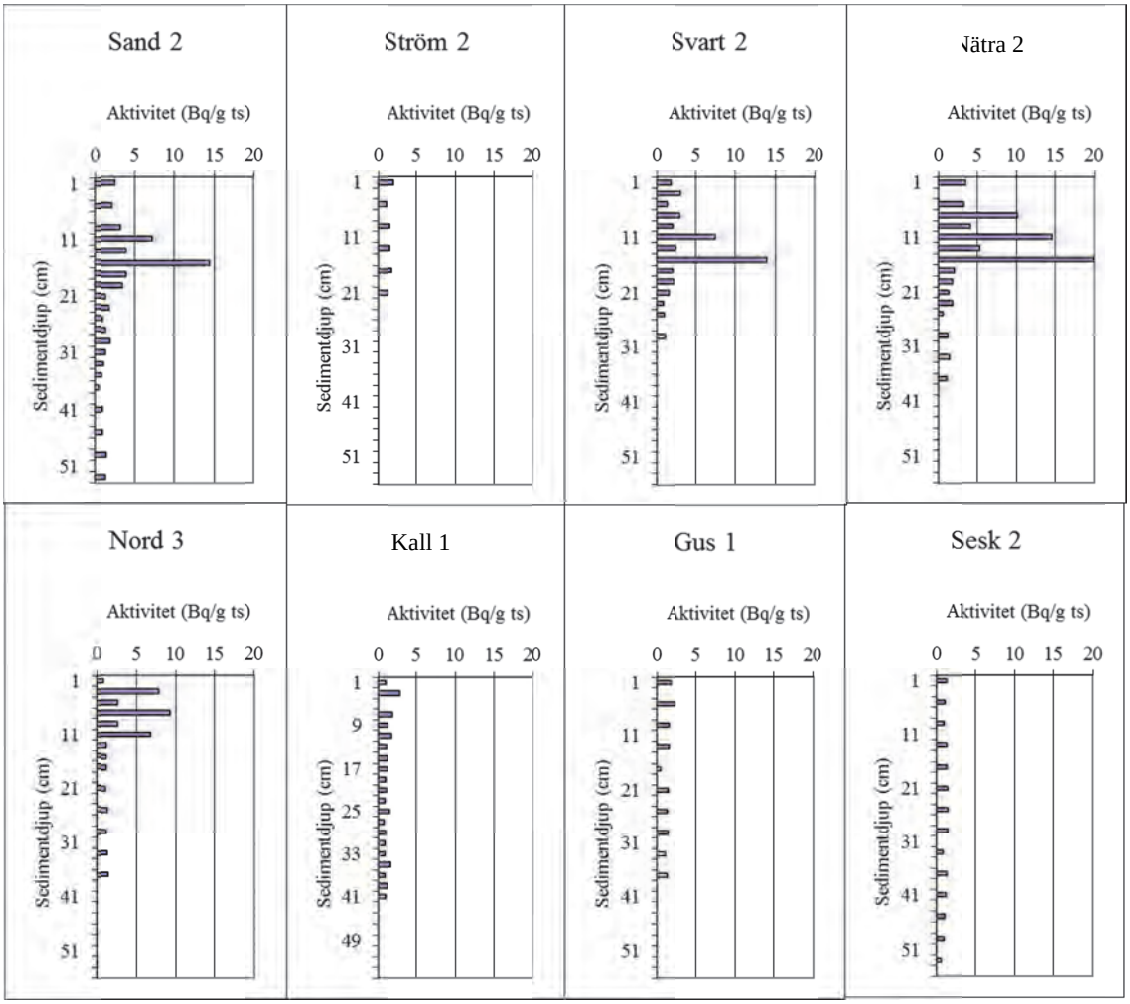
Tabell B1. Datering av sedimentnivåer i de kärnor som kunnat dateras med ^{137}Cs.

Sedimentnivå		Kärna			
Övre	**Undre**	**Sand 2**	**Svart 2**	**Köp 2**	**Nord 3**
0	2	2008	2008	2008	2004
2	4	2005	2005	2005	2000
4	6	2001	2000	2002	1997
6	8	1998	1996	1999	1993
8	10	1995	1993	1995	1989
10	12	1991	1990	1991	1983
12	14	1988	1988	1988	1976
14	16	1984	1984	1984	1971
16	18	1981	1981	1981	1966
18	20	1978	1979	1978	1961
20	22	1975	1976	1976	1956

22	24	1972	1974	1970	1950
24	26	1970	1972	1959	1945
26	28	1967	1970	1952	1939
28	30	1964	1967	1947	1934
30	32	1961		1943	1928
32	34	1956		1939	1923
34	36	1953		1934	1917
36	38	1950		1929	1912
38	40	1947			
40	42	1943			
42	44	1940			
44	46	1937			
46	48	1933			
48	50	1928			
50	52	1924			
52	54	1919			



Figur B1. Vattenhalt och glödgningsförlust i samtliga sedimentkärnor.



Figur B2. Radiocesiumprofiler i samtliga sedimentkärnor.

Figur B3. Sedimentkärnan från Kallholmsfjärden (Kall 1) manipulerad i Photoshop.

Figur B4. Sedimentkärnan från Gussöfjärden (Gus 1) manipulerad i Photoshop.

Figur B5. Sedimentkärnan från Seskaröfjärden (Sesk 2) manipulerad i Photoshop.

References

1. Håkanson, L.; Jansson, M. *Principles of sedimentology;* Springer Verlag: Berlin, 1983.

BILAGA 3

Kartor

Figur B6. Passiva provtagare i Sandarnefjärden.

Figur B7. Passiva provtagare i N M Bottenhavets kustvatten, utanför Ströms Bruk. Prov från Ström 1 för porvattenanalys kunde inte tas.

Figur B8. Passiva provtagare i Svartviksfjärden.

FigurB9. Passiva provtagare i Nätrafjärden, vid Köpmanholmen

Figur B10. Passiva provtagare i Nordmalingsfjärden.

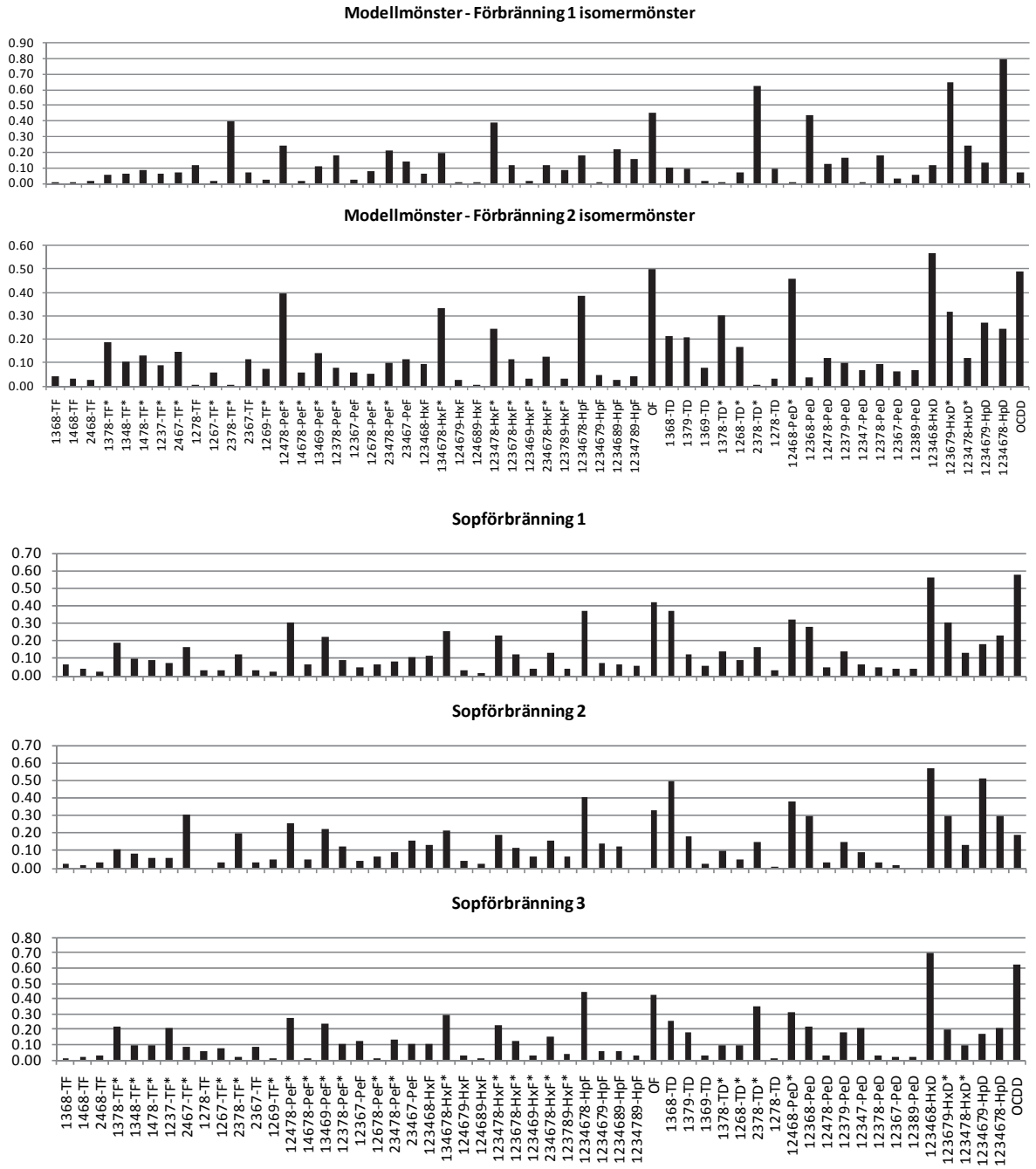
. .

Figur B11. Passiva provtagare i Kallholmsfjärden.

Figur B12. Passiv provtagare i Gussöfjärden (Guss 1).

Figur B13. Passiva provtagare i Seskaröfjärden.

BILAGA 4. Modellmönster



Figur B14. Isomermönster där normalisering har utförts enskilt för varje homologgrupp förrutom för hepta- och oktaklorerade homologer som har slagits samman.

BILAGA 5

Figurer med koncentrationer i bottenvatten och porvatten

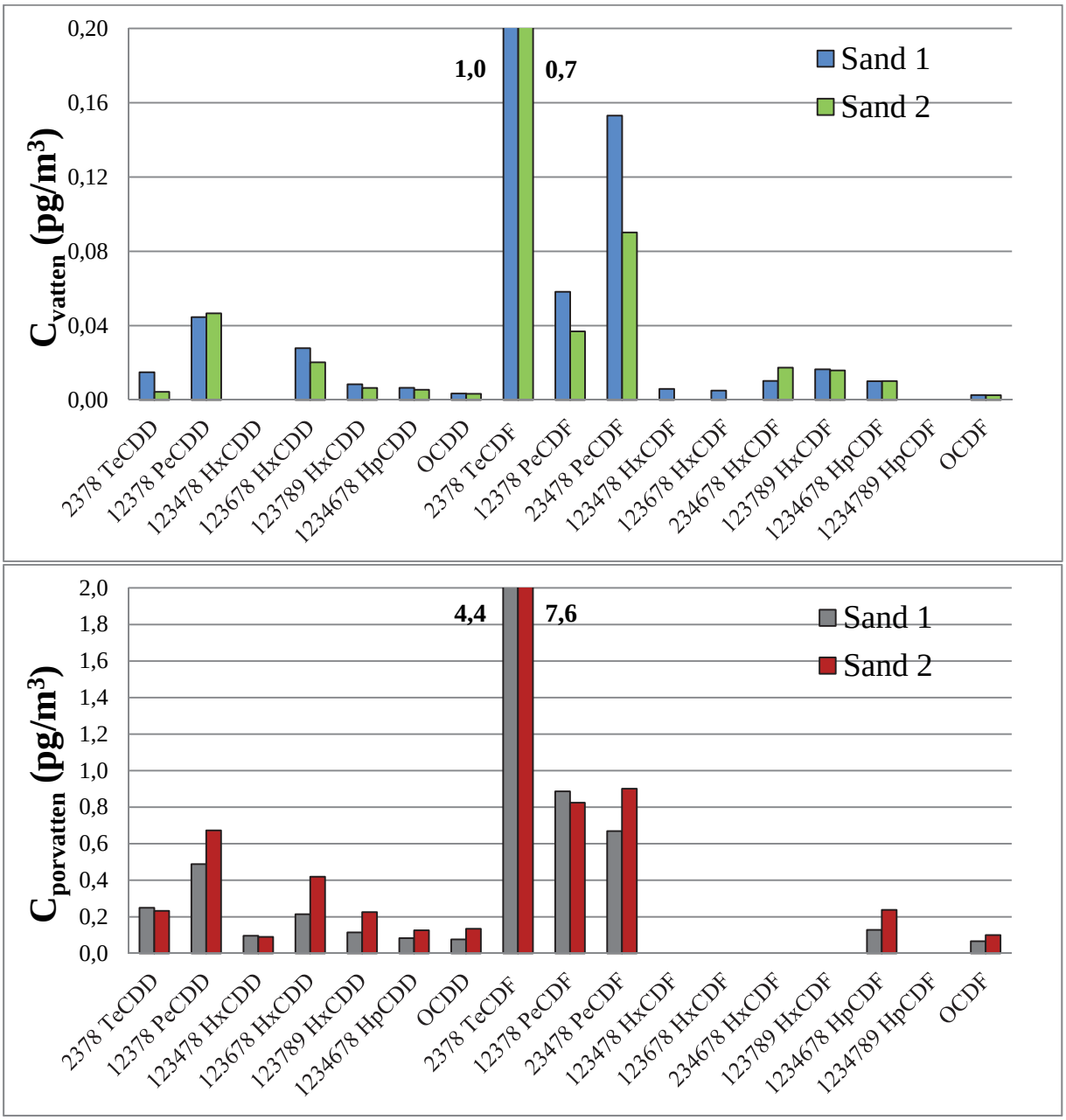


Figure B15. Bottenvatten och porvattenkoncentration i Sandarnefjärden

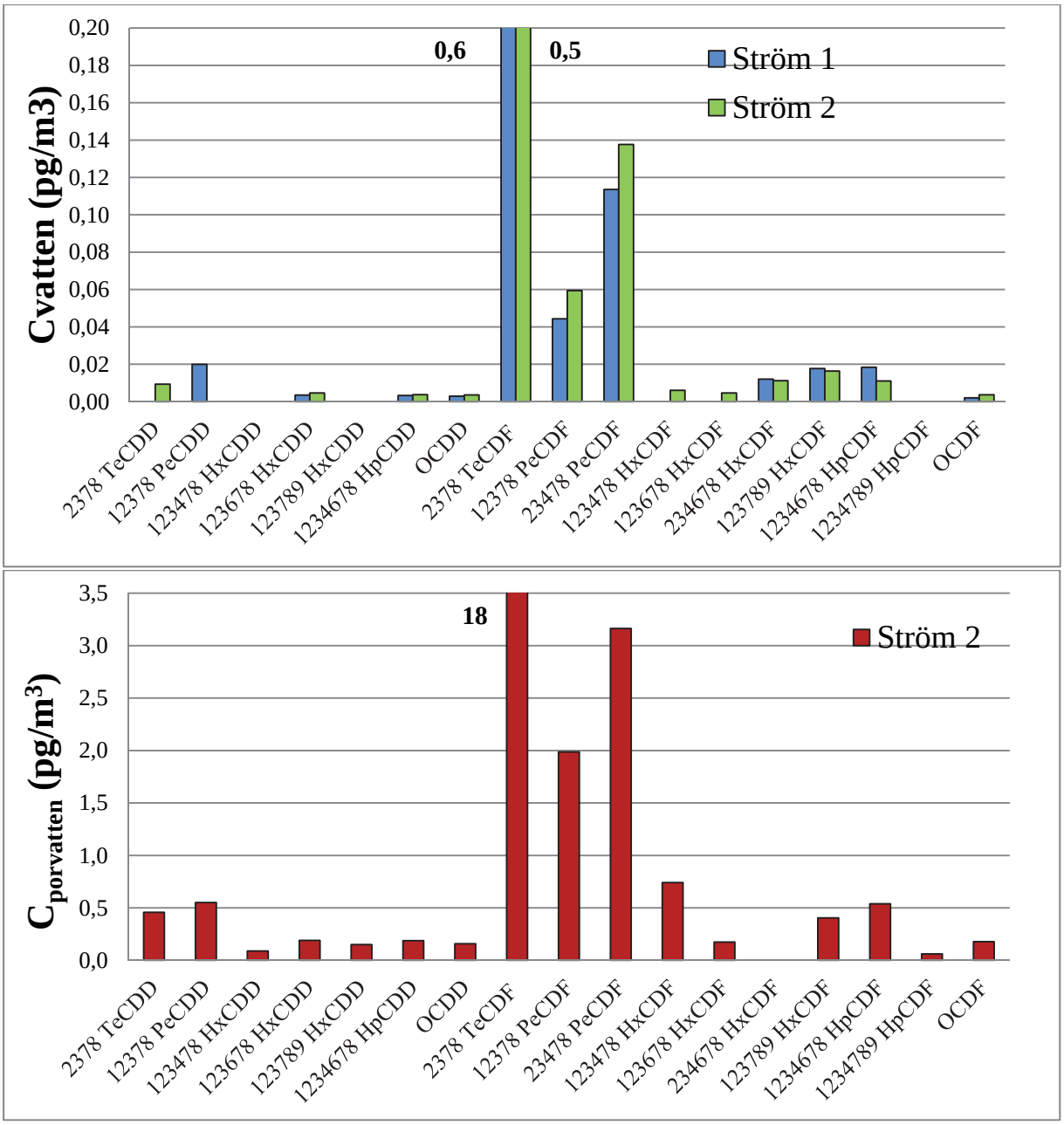


Figure B16. Bottenvatten och porvattenkoncentration i Ströms Bruk (NM Bottenhavets kustvatten)

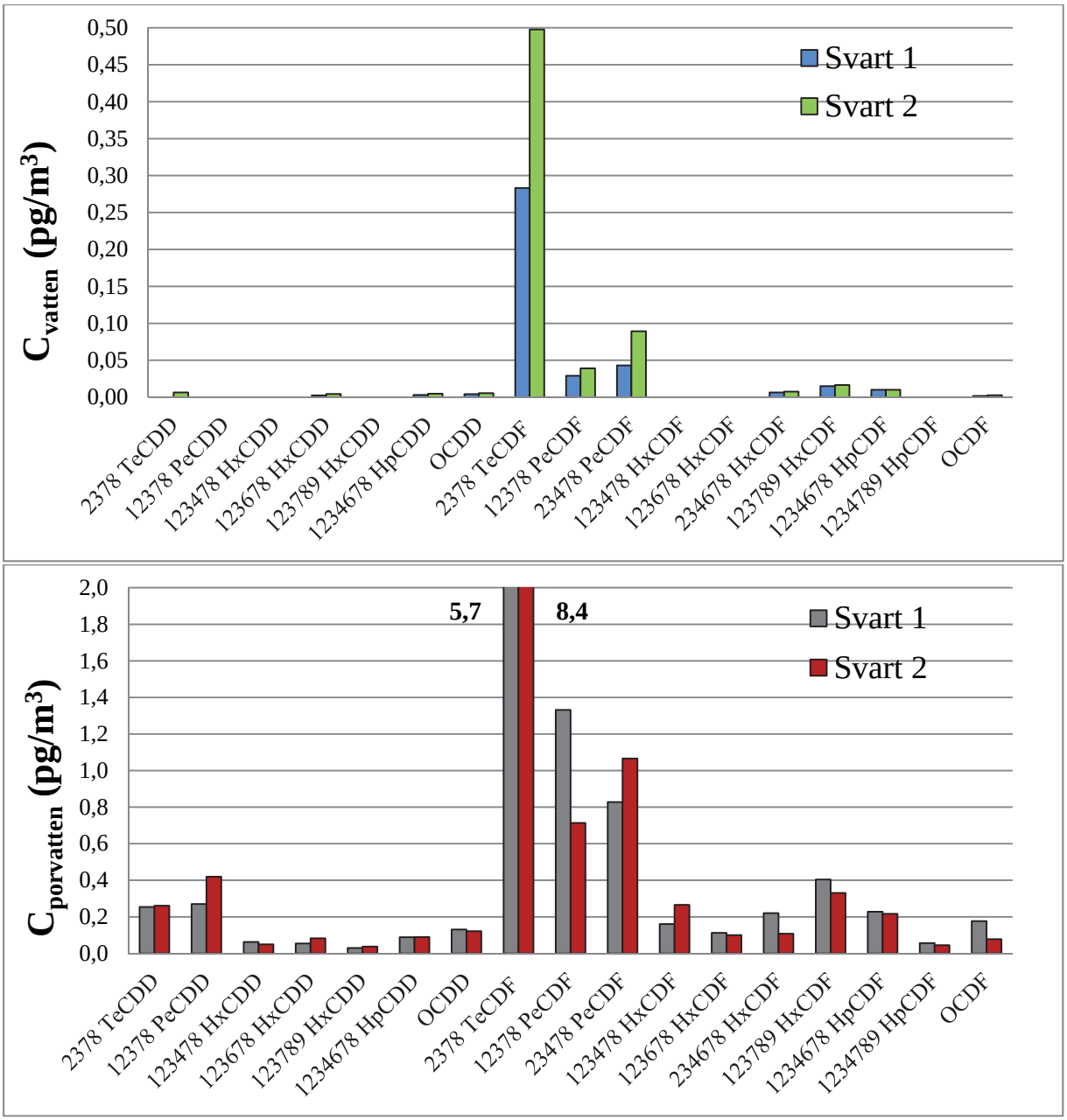


Figure B17. Bottenvatten och porvattenkoncentration i Svartviksfjärden

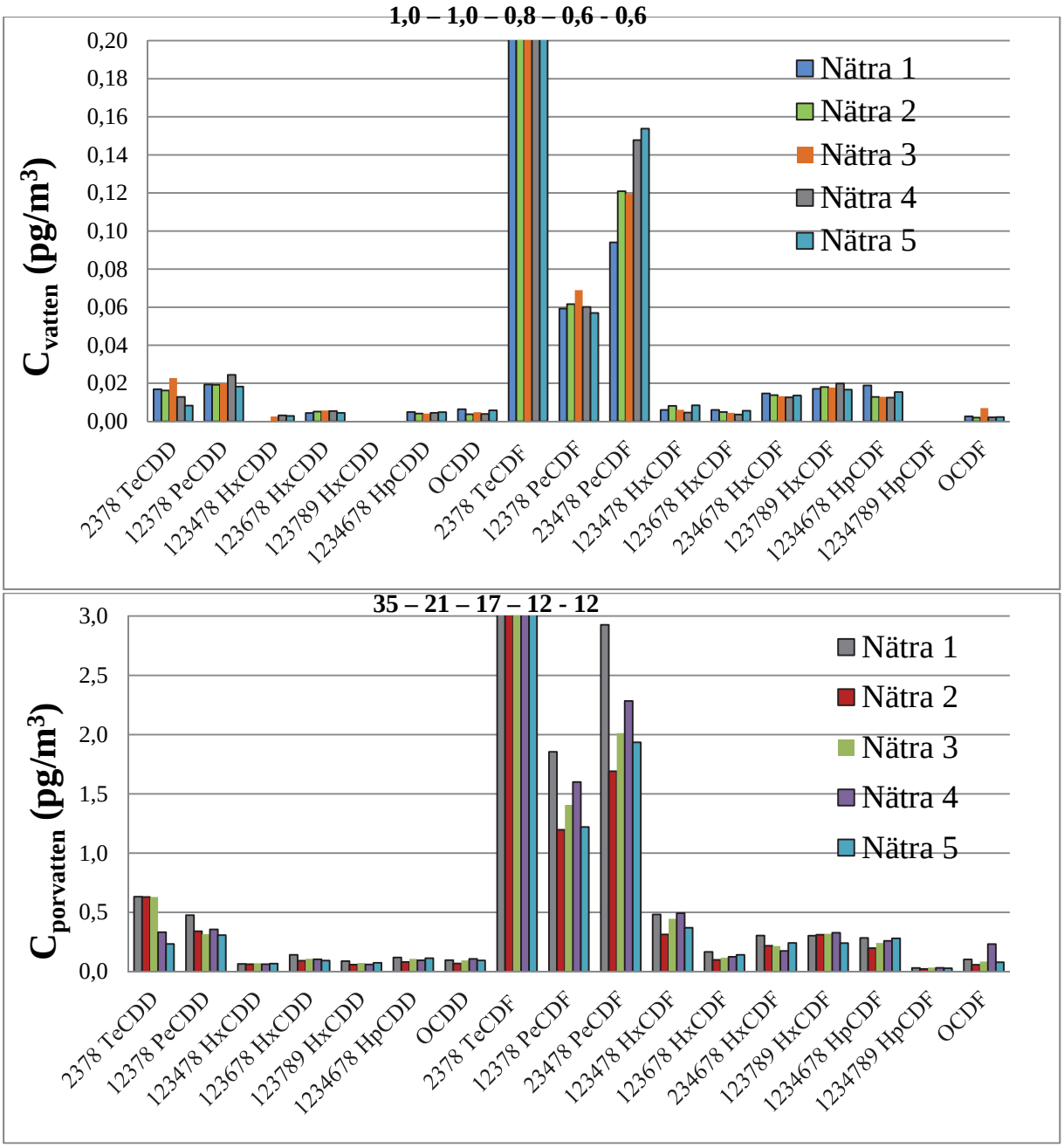


Figure B18. Bottenvatten och porvattenkoncentration i Nätrafjärden

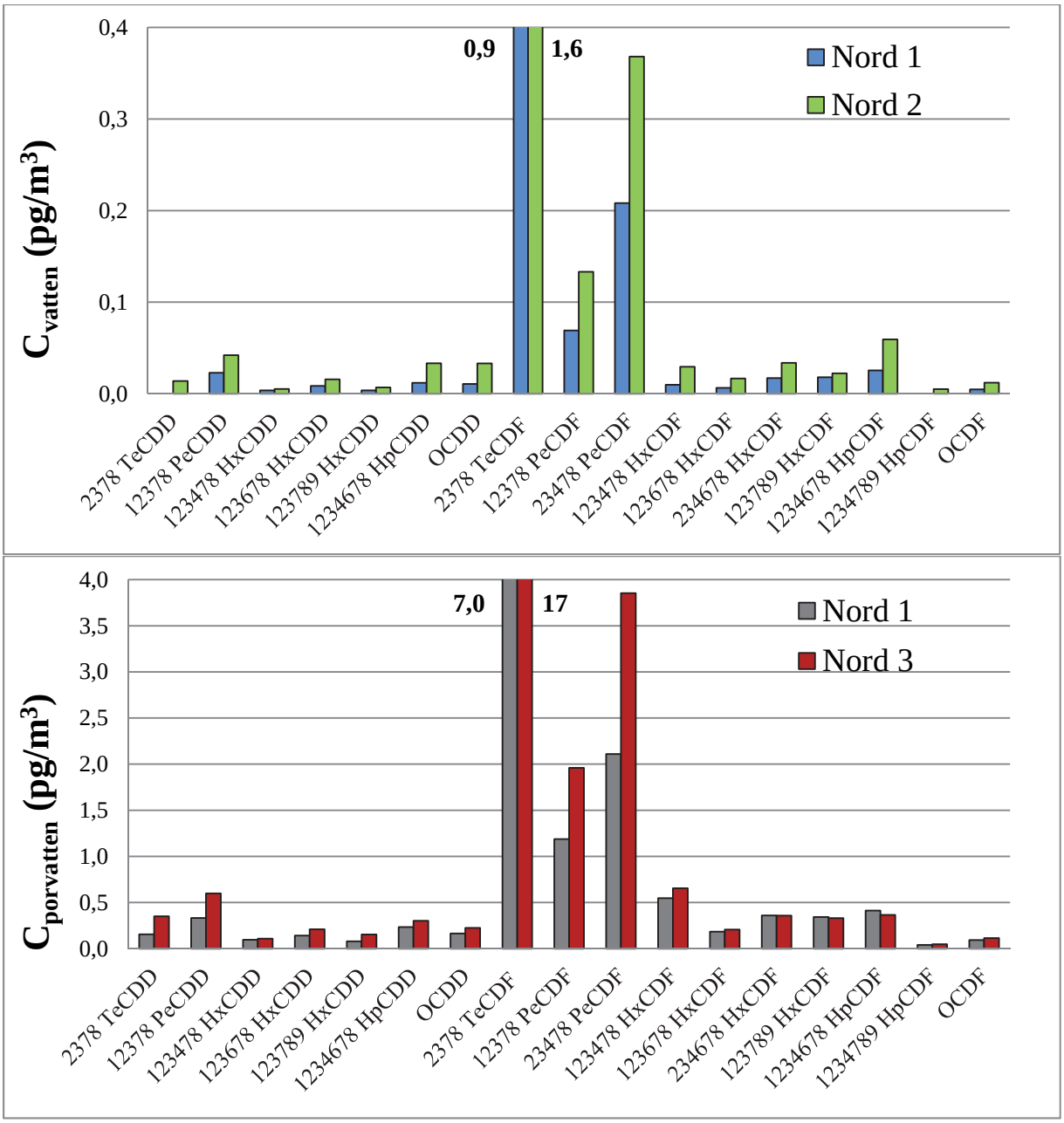


Figure B19. Bottenvatten och porvattenkoncentration i Nordmalingsfjärden

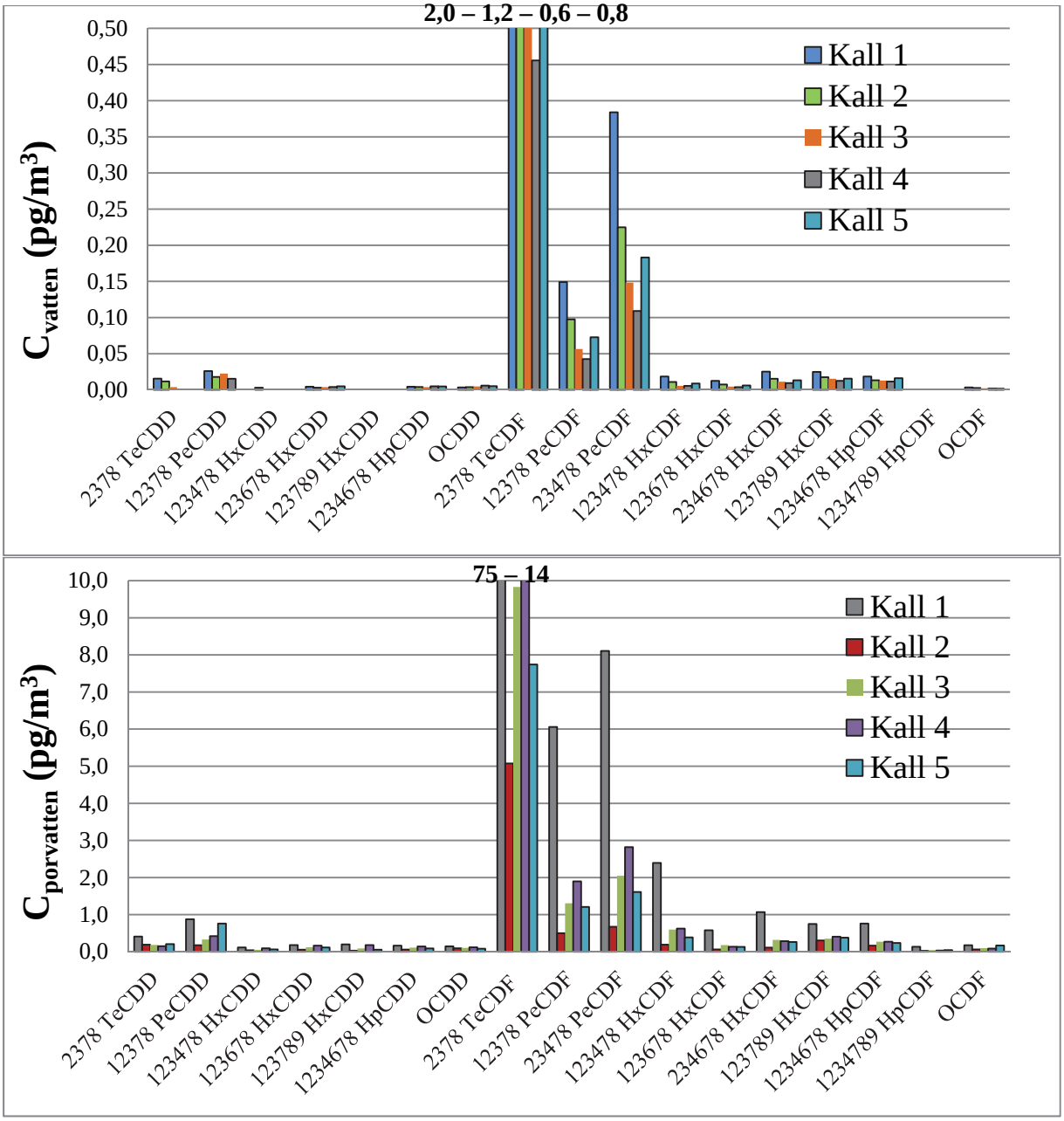


Figure B20. Bottenvatten och porvattenkoncentration i Kallholmsfjärden

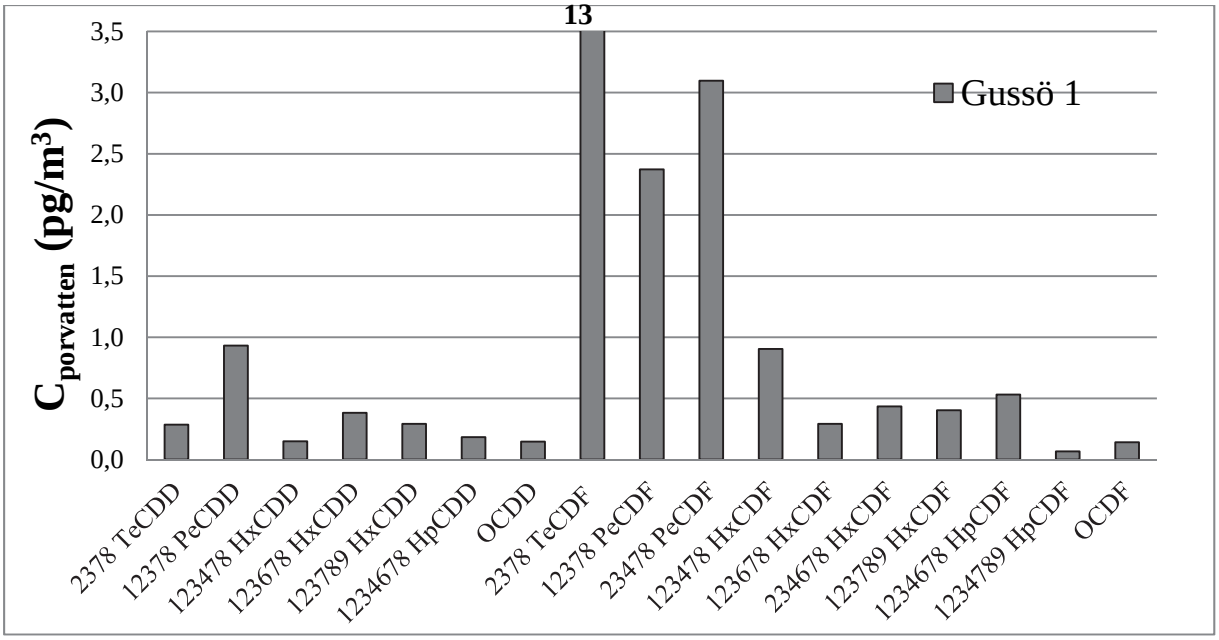


Figure B21. Porvattenkoncentration i Gussöfjärden

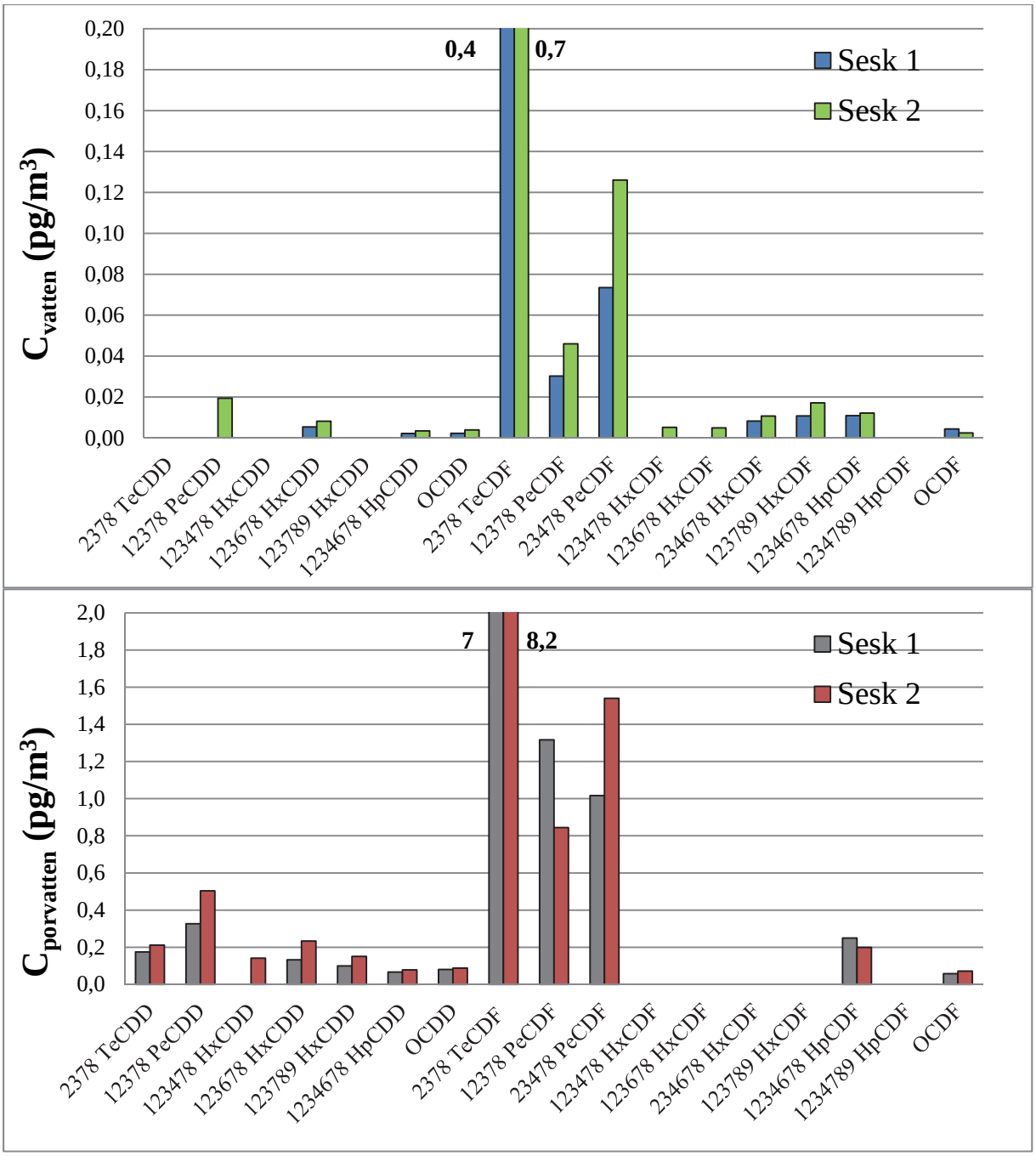


Figure B22. Bottenvatten och porvattenkoncentration i Seskaröfjärden

Länsstyrelsens rapporter 2012

2012:1 Förebyggande arbete inom området ANDT - Alkohol, Narkotika, Dopning och Tobak i Gävleborgs län 2011
2012:2 Fisketurismens fiskar i Gävleborg – En resursöversikt
2012:3 Bredbandsstrategi för Gävleborgs län 2012-2020
2012:4 Miljögifter i Gävleborg, resultat från verifieringar 2009 – 2011
2012:5 Bostadsmarknaden i Gävleborgs län 2012 – Bostäder för nyanlända
2012:6 Klimat- och energimål för Gävleborgs län – Beslutade mål samt bakgrundsinformation
2012:7 Dioxiner i Bottenhavet och Bottenviken - pågående utsläpp eller historiska synder

Länsstyrelsen Gävleborg
Rapportnr: 2012:7
ISSN: 0284-5954
Foto: Fredrik Stjernholm

Länsstyrelsen
Gävleborg

Besöksadress: Borgmästarplan, 801 70 Gävle **Telefon:** 026-17 10 00
Webbadress: www.lansstyrelsen.se/gavleborg