

# PCB- och kvicksilverundersökning i Örserumsviken – Underlag för fördjupad riskbedömning



**April 1998**

**Johan Axelman**

Zoologiska Institutionen, Stockholms Universitet

**Gun Åkerman, Ulla Tjärnlund, Lennart Balk, och Dag Broman**

ITM, Stockholms Universitet

Akvatisk Kemisk Ekotoxikologi  
Zoologiska Institutionen  
Stockholms Universitet  
106 91 Stockholm

Akvatisk Ekotoxikologi  
Institutet för Tillämpad Miljöforskning  
Stockholms Universitet  
106 91 Stockholm

# Abstract

In this report the toxicity and the leakage and occurrence of PCB and mercury in the contaminated Örserum bay near the town of Västervik on the Swedish East Coast is described. During the activities of a paper mill situated in the inner part of the bay large amounts of mercury were released to the sediments of the bay. Recycled paper containing PCBs processed in the mill also lead to severe PCB contamination of the sediments. In the 1970's the major part of the sediments of the bay were dredged and placed in a deposit on land. Presently, the main three pools of PCB and mercury are the deposit, a sedimentation basin used for separation of paper pulp fibres, and the sediments of the bay. Together they contain approximately 1.0 ton PCB and 0.6 ton mercury. Significant amounts of both contaminants leak to the surrounding environment. The major pathways are volatilisation from the deposit and release from the sediments of the bay with subsequent volatilisation and advective transport with water. In total, 1.0 kg PCB and 1.1 kg mercury leak to the surrounding environment. The toxicity, including larvae mortality and development deformities and EROD-induction in *Oncorhynchus mykiss*, was high in the sedimentation basin, the deposit and sediments and seston from the inner part of the bay. The toxicity decreased with increasing distance from the sedimentation basin. Extracts of the tested matrices were also fractionated into mono-, di-, and polyaromatic compounds. The PCBs are found in the diaromatic fraction, however, in many of the tested matrices the polyaromatic fraction accounted for a significant part of the total toxicity.

# Innehåll

<b>1 SAMMANFATTNING OCH INTRODUKTION.....</b>	<b>5</b>
1.1 SLUTSATSER OCH SAMMANFATTNING AV RESULTAT .....	5
1.1.1 Förekomst av PCB och Hg.....	5
1.1.2 Spridning av PCB och Hg.....	5
1.1.3 Toxicitet.....	6
<b>2 MATERIAL OCH METODER.....</b>	<b>7</b>
2.1 BESKRIVNING AV PROVTAGNINGSSOMRÅDET .....	7
2.2 PROVTAGNING .....	7
2.3 UNDERSÖKTA VARIABLER.....	8
2.4 PROVBÄRBETNINGS- OCH ANALYSMETODER .....	8
2.4.1 PCB.....	8
2.4.2 Kviksilver.....	9
2.4.3 Toxicitet.....	9
2.4 STATISTIK.....	9
<b>3 KONCENTRATION AV PCB OCH HG I LUFT, SEDIMENTFÄLLOR, SPMD OCH VATTEN...9</b>	
3.1 LUFT (PCB OCH HG).....	9
3.2 SEDIMENTFÄLLOR (PCB OCH HG).....	13
3.3 VATTEN I VIKEN (PCB OCH HG).....	16
<b>4 BERÄKNING AV SPRIDNING AV PCB OCH HG FRÅN ÖRSERUMSVIKEN.....20</b>	
4.1 HUVAR.....	20
4.2 KOMPLETTERANDE UPPSKATTNINGAR BASERAT PÅ LUFTUTBYTE OCH KONCENTRATIONER AV PCB I LUFT.....	21
4.3 VOLATILISERING FRÅN VIKENS VATTEN.....	22
4.4 UTBYTE AV VATTEN MELLAN VIKEN OCH DET OMGIVANDE OMRÅDET .....	24
4.5 TRANSPORT AV PCB OCH HG MED GRUNDEVATTEN OCH LAKVATTEN.....	25
4.6 TRANSPORT AV PCB FRÅN SEDIMENTEN TILL VATTENPELAREN.....	26
4.6.1 Diffusivt utbyte.....	26
4.6.2 Resuspension.....	27
4.7 SUMMERING AV SPRIDNINGEN AV PCB FRÅN ÖRSERUMSVIKEN.....	29
<b>5 KONCENTRATIONER AV PCB OCH HG I FASTA MATRISER.....32</b>	
5.1 PROVTAGNINGSTRATEGIER.....	32
5.2 SEDIMENT .....	32
5.3 DEONIN.....	34
5.4 SEDIMENTATIONS-BASSÄNGEN .....	35
5.5 UTFYLLNADSSOMRÅDET.....	37
5.6 TOXISKA EKVALENTFAKTORER HOS SEDIMENT.....	38
<b>6 TOXICITET I OCH OMKRING ÖRSERUMSVIKEN.....39</b>	
6.1 SAMMANFATTANDE SLUTSATSER - TOXICITET.....	39
6.2 MATERIAL OCH METODER.....	40
6.2.1 Undersökta extrakt och fraktioner därav.....	40
6.2.2 Biologiskt test-system.....	41
6.2.3 Exponerings-system.....	41
6.2.4 Biologiska effekt variabler.....	42
6.3 RESULTAT .....	43

6.3.1 Mortalitet och utvecklingsskador.....	43
6.3.2 Cytokrom P-450 induktion, analyserat som etoxyresorufin O-deetylerings aktivitet (EROD) i levern.....	47
6.3.3 Indikationer på syreradikal toxicitet analyserade som induktion av total katalas aktivitet i levern hos regnbågsarver.....	56
6.4 DISKUSSION.....	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
<b>7 HÄLSOASPEKTER.....</b>	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
7.1 LUFT.....	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
7.2 DRICKSVATTEN.....	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
7.3 FÖDA – KONCENTRATION AV PCB OCH HG I GÄDDOR.....	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
7.3.1 PCB.....	<b>Fel! Bokmärket är inte definierat.</b>
7.3.2 Kviksilver.....	<b>Fel! Bokmärket är inte definierat.</b>
<b>8 FRAMTIDA UTVECKLING AV OMRÅDET.....</b>	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
8.1 DEPONI, SEDIMENTATIONSBASSÄNG.....	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
8.2 VIKEN.....	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
<b>9 ERKÄNNANDEN.....</b>	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
<b>10 REFERENSER.....</b>	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
<b>APPENDIX A.....</b>	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
<b>APPENDIX B.....</b>	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>
<b>APPENDIX C.....</b>	<b>FEL! BOKMÄRKET ÄR INTE DEFINIERAT.</b>

## 1 Sammanfattning och introduktion

### 1.1 Slutsatser och sammanfattning av resultat

#### 1.1.1 Förekomst av PCB och kvicksilver (Hg)

Vissa matriser i Örserumsviken innehåller höga koncentrationer av PCB. Proverna tagna i sedimentationsbassängen och deponin innehåller 10-100  $\mu\text{g g}^{-1}$  PCB. De största mängderna PCB finns i sedimentationsbassängen. Resultaten visar att omkring **500 kg** PCB finns där. Därefter kommer deponin i vilken det uppskattningsvis finns **350 kg** PCB. I själva Örserumsviken är mängderna mindre även om koncentrationen är mycket hög, åtminstone längst in i viken där halten ligger klart över 10  $\mu\text{g PCBg}^{-1}$ . Det finns dock en mycket tydligt avtagande trend med ökande avstånd från sedimentationsbassängen vad gäller PCB inne i viken, detta trots de muddringsarbeten som gjorts då de inre delarna av viken muddrats och lagts upp på deponin. Totalt bör det finnas ca **110 kg** PCB kvar i sedimenten i själva viken och enstaka kilon PCB utanför viken. Även sedimenten utanför viken verkar ha förhöjda halter PCB. Med ökande koncentration följer generellt en ökad andel lågklorerade PCB. I utfyllnadsområdet finns en punkt med en koncentration av PCB över 1  $\mu\text{g g}^{-1}$ , resten av proverna ligger under eller långt under denna koncentration. Vad gäller Hg observerades inte samma tydliga gradient i sedimenten. Mängden Hg skattades till ca **300 kg** i sedimentationsbassängen, **140 kg** i deponin och **120 kg** i sedimenten. Koncentrationerna var ca 10  $\mu\text{g Hg g}^{-1}$  i deponin medan variationen var större i sedimenten, ca 1-10  $\mu\text{g Hg g}^{-1}$ . I Inte heller Hg återfanns i höga koncentrationer i utfyllnadsområdet. Alla punkter låg under eller mycket under 1  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Se även figur 4.8 och 4.9 nedan.

**Totalt finns det ca 1.0 ton PCB och ca 0.6 ton Hg i det studerade området.**

#### 1.1.2 Spridning av PCB och Hg

En stor del av den PCB som sprids från området avges direkt till luften, dels direkt från deponin som innehåller höga koncentrationer PCB, dels genom volatilisering från vikens vattenyta. Från deponin avgår årligen omkring **110 g** PCB och från vikens vatten omkring **280 g** PCB. För beräkning av avgången av PCB från sedimentationsbassängen ytan som innehöll de högsta halterna PCB behövs ytterligare undersökningar eller avancerad modellering. Det största enskilda utflödet för PCB är uttransport med vikens vatten till området utanför, årligen ca **730 g**. Med grundvatten och infiltrerande ytvatten transporteras endast ca **6 g** årligen från sedimentationsbassängen och utfyllnadsområdet ut till viken. Detta innebär att sedimenten med sina förhöjda koncentrationer av PCB är den huvudsakliga källan till PCB i vikens vatten, något som kunde bekräftas med beräkningar av avgången av PCB från sedimenten. Det samma gäller Hg, högst **3 g** per år kommer ut i viken med grundvattnet. Volatiliseringen från vikens vatten skattades till **60 g** per år och utflöde med vatten till **930 g** per år. Se även figur 4.8 och 4.9 nedan.

**Totalt sprids ca 1.1 kg PCB per år och ca 1.0 kg Hg från Örserumsviken via de studerade flödena.**

Dessa värden är behäftade med en del osäkerhet. Det skall ses som ett max-värde vad gäller avgångsflödet från deponin eftersom dessa mättes vid hög temperatur sommartid. Dessutom kommer volatiliseringsflödet både i viken och deponin under delar av året att hindras av snö- och istäcken. Å andra sidan uppskattades inte flödet av PCB från sedimentationsbassängen inom denna studie. Direkta mätningar av volatilisering gjordes bara på deponin och för att kunna uppskatta flödet från sedimentationsbassängen krävs antingen nya mätningar eller mer

avancerad modellering. Sammanfattningsvis bör dock det sanna medelvärdet kunna ligga inom den angivna storleksordningen.

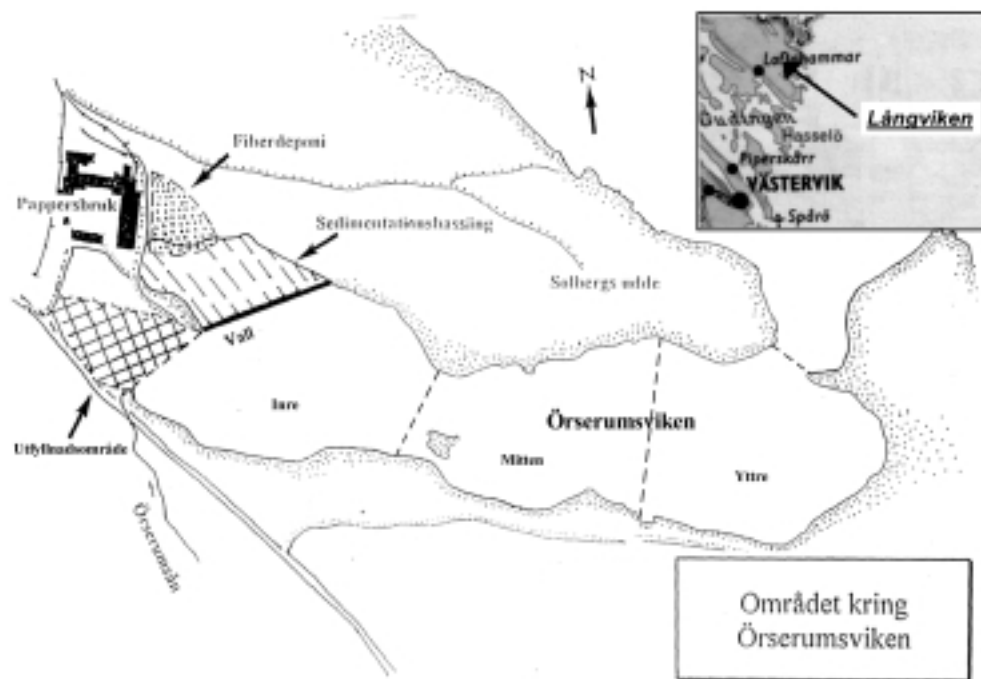
### 1.1.3 Toxicitet

I effektvariablerna mortalitet, deformationer och EROD-induktion hittades, liksom för PCB koncentrationer, en tydligt avtagande trend med ökande avstånd från vikens inre del. Detta gällde främst matriserna sediment och sedimentfällor men även i viss mån SPMD. I effektvariabeln katalas-aktivitet kunde inget tydligt rumsligt mönster observeras. Biotillgängliga substanser som samlades in i vattenpelaren med hjälp av SPMD gav induktion av EROD-aktivitet på den innersta lokalen i viken. En viktig slutsats är också att PCB långt i från ensamt kan förklara den EROD-induktion som kan observeras i den lösta fasen av biokoncentrerande substanser. Detta visade sig också tydligt vad gäller andra matriser i det att för fraktionerade extrakt förklarade diaromat-fraktionen (som innehåller PCB) en mindre av toxiciteten än vad polyaromat-fraktionen gjorde. Analyser av toxicitet delade i en opolär och en polär fraktion visade att mer polära substanser gav en många gånger större toxicitet än den opolära fraktionen. Det är möjligt att mer polära metaboliter av PCB kan stå för en stor del av den totala toxiciteten i Örserumsviken.

Det kan vara svårt att direkt jämföra Örserumsviken toxikologiskt med andra lokaler som inte har inkluderats i denna studie i syfte att ge svar på frågan: Hur giftigt är det i Örserumsviken om man jämför med andra kontaminerade lokaler? Det står emellertid klart att Örserumsviken, särskilt dess inre del, är mer påverkad än Långviken, Loftahammar som valdes som referensvik i denna studie för att tjäna som exempel på en typisk liknande lokal i omgivningen. Extrakt från matriser från Örserumsviken har också klart större toxicitet än extrakt från helt opåverkade lokaler. Extrakt från sådana lokaler ligger i effekt mycket nära de kontroller av ren triolein som kördes parallellt genom alla tester. Med de nivåer av toxicitet som observerats är det mycket sannolikt att biota *in-situ* har observerbara toxikologiska effekter som en följd av antropogen påverkan.

## 2 Material och metoder

### 2.1 Beskrivning av provtagningsområdet



**Figur 2.1.** Skiss över området kring Örserumsviken med en angiven indelning som används i spridningsberäkningar. Infällt uppe till höger är referensviken Långvikens läge i förhållande till Västervik.

### 2.2 Provtagning

Semipermeabla membran och sedimentfällor lades i en gradient ut från vikens inre del (Figur 2.1). Samtliga fasta matriser (sediment, jord och fiber) togs med rena skedar ur grävda gropar eller från jordborrkärnor (se vidare provtagningsstrategier sektion 5.1). Grundvattenprover om 20-30 liter togs upp med hjälp av pump och transporterades hem till lab i rena, rostfria fat. Efter 12 timmars sedimentering filtrerades proverna med brända GF/F-filter (avskiljning: 0.45  $\mu\text{m}$ ) och polyuretanpluggar (PUF) (2 st 50  $\times$  40 mm) i serie. Både filter och PUF analyserades sedan m a p PCB. Under filtreringen togs via ett parallellt flöde utgående vid en punkt mellan GF/F-filtret och PUF-pluggarna. Detta vatten analyserades m a p kvicksilver. Vattenprover i viken för kvicksilveranalys togs direkt i syratvättade 50 ml flaskor på 5 stationer i samband med utläggning och upptagning av SPMD. Dessa prover filtrerades sedan (0.22  $\mu\text{m}$ ) i samband med analys på IVL.

**Tabell 1.** Översikt över samtliga prover som tagits i detta projekt.

Provtyp	Antal tillfällen	Antal per tillfälle	Analys
Deponi	1	6	PCB, Hg
Grundvatten	1	12 <sup>a</sup>	PCB, Hg
Gädda	1 <sup>b</sup>	15	PCB, Hg
Jord, referenslokal	1	2	PCB
Volatilisering, mark	1	6	PCB
Luft	1	6 <sup>a</sup>	PCB
Sedimentationsbassäng, 20 positioner poolade	1	4	PCB, Hg
Sedimentationsbassäng, enskilda prover	1	3	PCB, Hg
Sediment	1	23	PCB, Hg
Sedimentfälla	1	5	PCB, Hg
SPMD	1	5	PCB
Utfyllnadsområde	1	5	PCB, Hg
Vatten för Hg-analys	2	5	Hg
Vatten för PCB-analys	1	3	PCB

<sup>a)</sup> Varje prov ger två prov vid analys av PCB eftersom filter och adsorbent (PUF) analyseras separat. <sup>b)</sup> Proverna togs under inte under samma dag. För överskådlighetens skull klumpades de ihop till ett tillfälle eftersom de avsikten inte var att göra upprepade mätningar under olika tider.

### 2.3 Undersökta variabler

I denna studie undersöktes i samtliga prover koncentrationen av följande PCB-kongener: ## (8,5), (18, 17), (28, 31), (33, 20), 52, 49, 44, (41, 64), 95, (90, 101), 99, 110, 118, 105, 149, (132, 153), 138, 128, 156, (182, 187), (174, 181), 177, 180, (170, 190), 199, (196, 203) samt 194 (kongener inom parantes co-eluerar på GC-kolonnen samt har samma molekylvikt och kan därför inte kvantifieras separat). Summan av alla kongener redovisas nedan som PCB. I vissa prover undersöktes och koncentrationen av tre st plana PCB-kongener: ## 77, 126 och 169. I samtliga fasta matriser (deponi, sedimentations-bassäng, sediment, utfyllnadsområde och sedimentfällematerial) undersöktes också förekomsten av total kvicksilver (nedan benämnt Hg). I vissa av dessa matriser bestämdes och koncentrationen av metylkvicksilver (nedan benämnt met-Hg).

Utöver dessa kemiska variabler bestämdes också kolhalt och torrsubstans i de fasta matriserna. Alla rapporterade värden av PCB och kvicksilver där ej annat anges är baserade på torrsvikt.

### 2.4 Provbearbetnings- och analysmetoder

#### 2.4.1 PCB

Samtliga prover extraherades i våt form med toluen (Burdick and Jackson, glasdestillerad kvalitet) under 24 timmar i Soxhlet-extraktor med Dean-Stark-fälla för att ta bort vatten. Extrakten dunstades in och renades sedan på SiO<sub>2</sub>-kolonner med hexan som mobilfas. SiO<sub>2</sub>-kolonnen innehöll tre lager; ett basiskt (SiO<sub>2</sub> + KOH), ett surt (SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) och ett neutralt (SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). Extrakten från PUF renades dessutom först på en neutral kolonn med toluen som mobilfas. Kemisk analys skedde med GC/MS (Fisons GC8000/MD800). Totalt 27 mono- och diorto substituerade kongener (icke-plana PCB) identifierades och kvantifierades



mot  $^{13}\text{C}$ -märkta standarder (PCB## 52, 101, 105, 118, 138 och 180) som tillsattes före extraktion.  $^{13}\text{C}$ -märkt PCB #153 användes som analysstandard för beräkning av "recovery".

I de prover där non-orto substituerade kongener (plana PCB) analyserades kördes de uppenade extrakten från  $\text{SiO}_2$ -kolonnerna i ett HPLC-system med pyren-kolonn som separerar de plana kongenerna från de icke-plana kongenerna. Därefter kördes de två fraktionerna separat på GC/MS.

#### 2.4.2 Kvicksilver

Total-kvicksilver (Hg) analyserades av Institutet för Vatten och Luftvårdsforskning (IVL) i Stockholm, ackrediterat av SWEDAC. Metyl-kvicksilver analyserades av Institutet för Vatten och Luftvårdsforskning (IVL) i Göteborg, ackrediterat av SWEDAC.

#### 2.4.3 Toxicitet

Se sektion 6.1.2

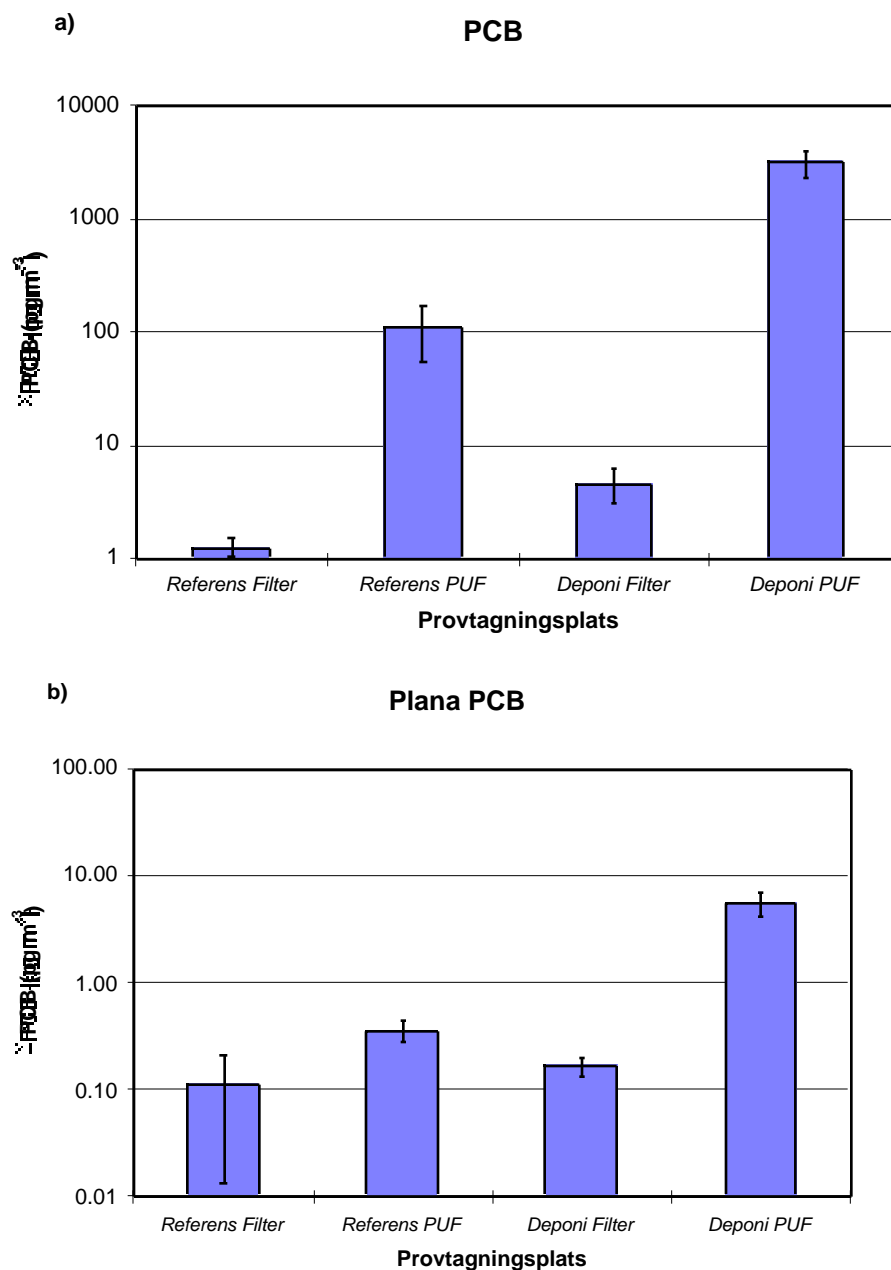
### 2.4 Statistik

I denna rapport görs ett antal test avseende huruvida koncentrationer vid olika provtagningslokaler skiljer sig åt. Som övergripande signifikansnivå har valts  $\alpha=0.05$ . Eftersom de test som utförs är upprepade används en lägre signifikansnivå vid varje enskilt test. Denna nivå är lika med  $(0.05)$  delat med det totala antalet test (8), i detta fall 0.00625.

## 3 Koncentration av PCB och Hg i luft, sedimentfällor, SPMD och vatten

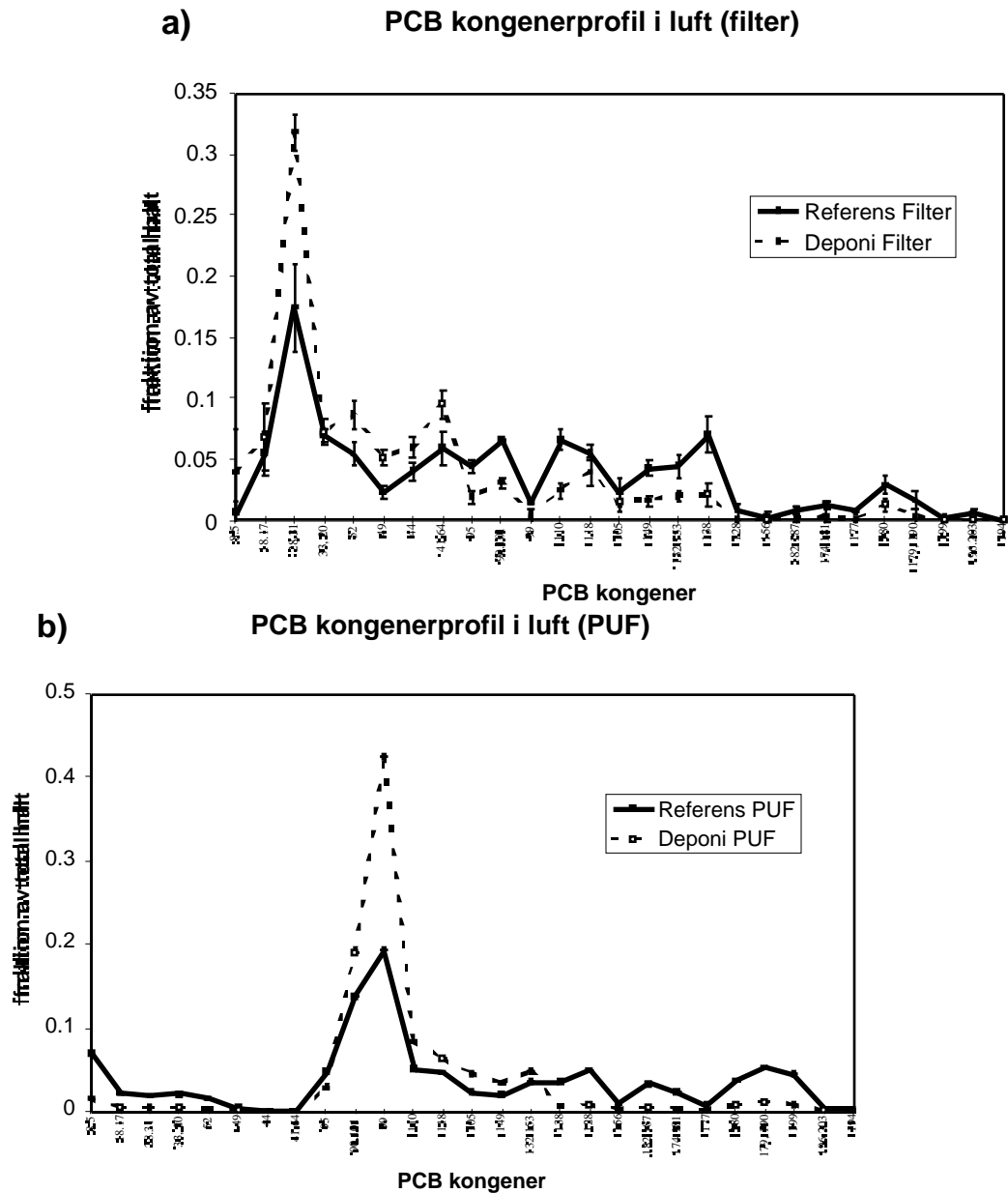
### 3.1 Luft (PCB och Hg)

Koncentrationen av PCB i luft mättes 1.5-2 m ovan mark, dels på deponin, dels på en referensstation nordväst om Västervik (vid Vattenverket). På varje lokal samlades luft med hjälp av med tre likadana uppsättningar provtagare. Provtagningen skedde med sk. lågvolyms-teknik vilket innebar att luft samlades under 14 dagar. PCB associerade till aerosoler fångades på GF/C-filter efter vilket ett hydrofobt adsorbent samlade in PCB i gasfas. På varje lokal erhöles således ett medelvärde av varje enskild PCB-kongener samt en uppskattning av mätvariationen inkluderande allt från uppsamlingsvariation till kemiskt analysfel.



**Figur 3.1** Koncentration av PCB (a) och plana PCB (b) i luft, i aerosolbunden fas (filter) och gasfas (PUF) vid de två lokalerna.

Koncentrationen av summan av alla icke-plana PCB ( PCB) i gasfas, "vapour phase" ( $C_g$ ) visade sig vara 28 ggr högre ovan deponin än på referenslokalen (Figur 3.1). Däremot var skillnaden i koncentrationen av aerosolbundna ( $C_a$ ) PCB endast 3.6 ggr mellan deponin och



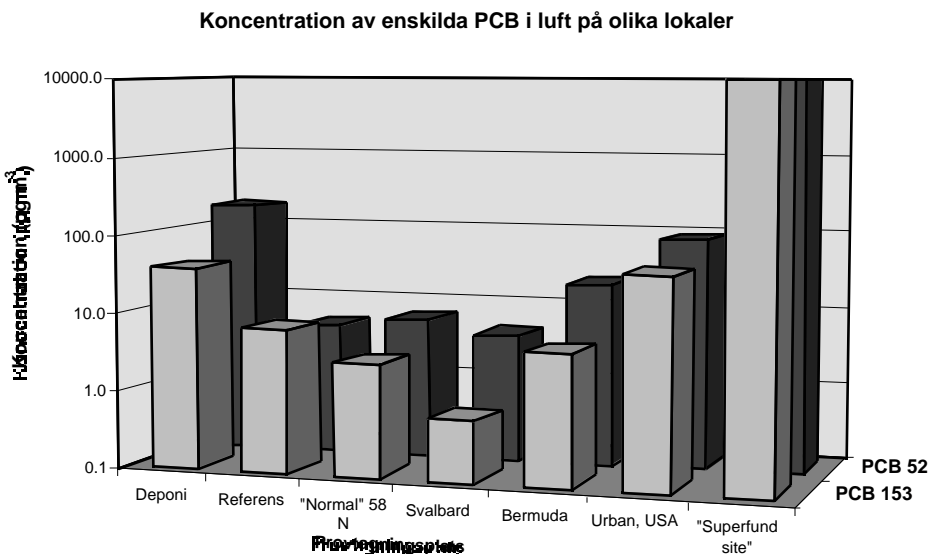
**Figur 3.2** Kemisk profil av alla icke-plana PCB-kongener i a) den aerosolbundna (filter) och b) gasfasen (PUF), vid de två lokalerna.

referenslokalen. Fördelningen av PCB mellan aerosoler och gasfas skiljde sig följaktligen mellan de två lokalerna; vid referenslokalen var den genomsnittliga fraktionen av PCB bunden till aerosoler (härefter benämnd  $C_a$ ) 0.011 medan den var 0.0015 ovan deponin. Denna skillnad kan förklaras av att läckaget troligen till största delen består av gasfas-läckage från marken i deponin. Således sker ett stort tillflöde av PCB i gasfas till luft som rör sig in över deponin.  $C_a$  kan endast öka till följd av en transport från gasfas-PCB till aerosoler, en process som kan antas ha en kort men ändå signifikant tid till jämvikt. Eftersom den tid som luftpaketet uppehåller sig över deponin är begränsad hinner förmodligen inte jämvikt uppnås varvid en

annan fördelning erhålls. Detta har dock ingen signifikant effekt på det totala läckaget av PCB från deponin till luft eftersom  $C_a$  är mycket liten i förhållande till  $C_v$ .

Vad gäller koncentrationen av de plana PCB var skillnaden nästan lika stor som för PCB;  $C_v$  var 15 ggr högre ovan deponin än vid referenslokalen. Däremot kunde ingen skillnad ses i  $C_a$  mellan de två lokalerna. Dessutom skilde sig för plana PCB från PCB, för referenslokalen var 0.24, och ovan deponin 0.024.

Den kemiska profilen i PUF stöder hypotesen att den största delen av läckaget sker via gasfasläckage. För PCB finns en tydlig förskjutning mot de lågklorerade PCB-kongenerna för både gasfasen och den aerosolbundna fraktionen (Figur 3.2a och b).



**Figur 3.3** Koncentrationer av PCB i luft vid deponin och referenslokalen samt andra lokaler som jämförelse. Den urbana lokalen i USA var Bloomington, Indiana och "Superfund site" en lokal med en åtgärdad tipp-plats för PCB, också den i Indiana (se Hermanson och Hites, 1989)

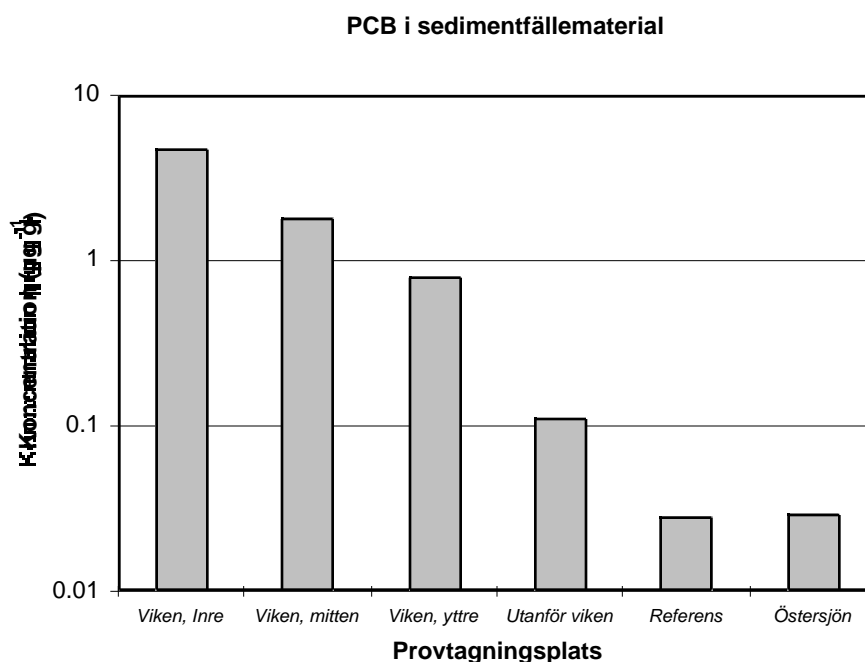
Det tycks således finnas tydligt förhöjda koncentrationer av PCB ovan deponin vid Örserumsviken. För jämförelse finns i figur 3.3 sammanställt atmosfäriska koncentrationer av PCB. Av denna jämförelse kan slutsatsen dras att koncentrationerna är klart förhöjda mot vad som är normalt vid denna breddgrad. "Normal"-koncentration för de två kongenerna har beräknats enligt empiriska ekvationer framtagna av Axelman och Broman (1998). För PCB 52  $\log C_{\text{air}} = 1.789 - 0.017 * (\text{latitud})$ ; samt för PCB 153  $\log C_{\text{air}} = 1.886 - 0.025 * (\text{latitud})$ . Koncentrationen ovan deponin är även högre än bakgrunden ovan Bermuda, som tagits med som exempel på bakgrund ovan Atlanten vid 34°N. Däremot framstår de inte som extrema i jämförelse med en urban miljö i USA under 90-talet, i detta fall Bloomington, Indiana (Panshin och Hites, 1994). Detta i synnerhet när man beaktar att koncentrationerna ovan deponin uppmättes under sommaren. Värdena ovan deponin kan också jämföras med koncentrationer uppmätta i närheten av en PCB-dumpningsplats under 80-talet i USA efter det att en rengöringsinsats gjorts. Jämfört med dessa koncentrationer är koncentrationerna vid deponin mycket låga.

I denna studie mättes inte koncentrationen av kvicksilver i luft. Tidigare studier (von Post, 1987) gjorda med LIDAR-teknik visade att Hg-koncentrationen i luften ovan deponin och sedimentationsbassängen låg på mellan 1.5 och 3.3 ng m<sup>-3</sup> vilket är att betrakta som låga värden. Över utfyllnadsområdet och vikens vatten var koncentrationerna lägre än LIDAR-teknikens detektionsgräns; 1.5 ng m<sup>-3</sup>.

### 3.2 Sedimentfällor (PCB och Hg)

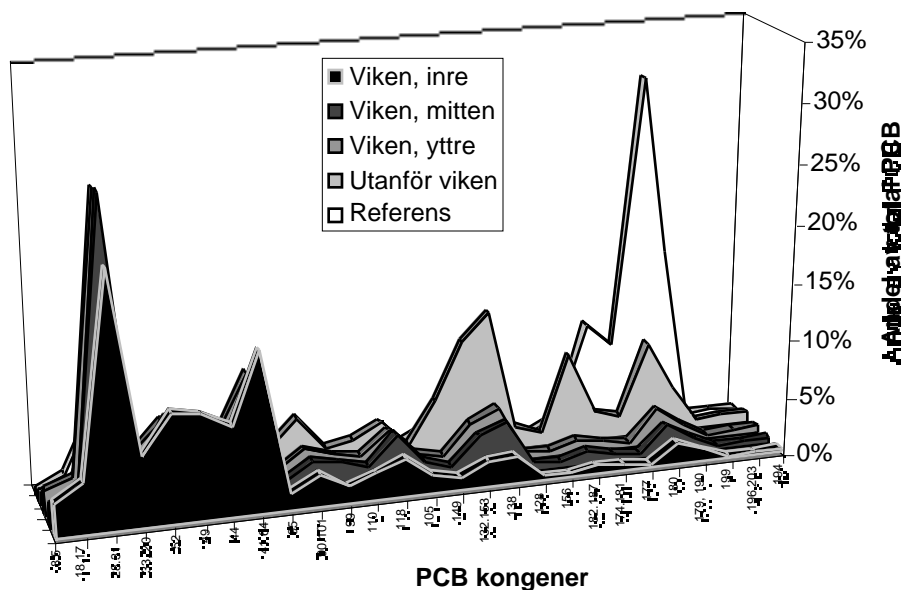
I denna studie lades totalt 10 sedimentfällor ut på 5 olika lokaler. 4x2 st fällor lades på ökande avstånd från sedimentationsbassängen inne i viken. Den fälla som låg längst ut låg mer än en kilometer utanför viken. De resterande två fällorna lades i en referensvik (Långviken vid Loftahammar).

I sedimentfällematerialet kunde en tydlig trend observeras. Koncentrationen av PCB minskade kraftigt från den inre delen av viken till området utanför (Figur 3.4). Redan den korta sträckan från den inre delen av viken ut till mitten av viken ger en minskning av koncentrationen med nästan en storleksordning. Koncentrationen i referensviken ligger ytterligare en storleksordning under. Det går inte att statistiskt fastställa att koncentrationen av PCB i sedimenterande material i området utanför viken är högre än i referensviken men eftersom halterna visar på en stadig trend nedåt och att PCB i området utanför viken ligger ca 4 ggr högre än i referensviken är det troligt att det föreligger förhöjda koncentrationer utanför viken till följd av kontamineringen Örserumsviken.



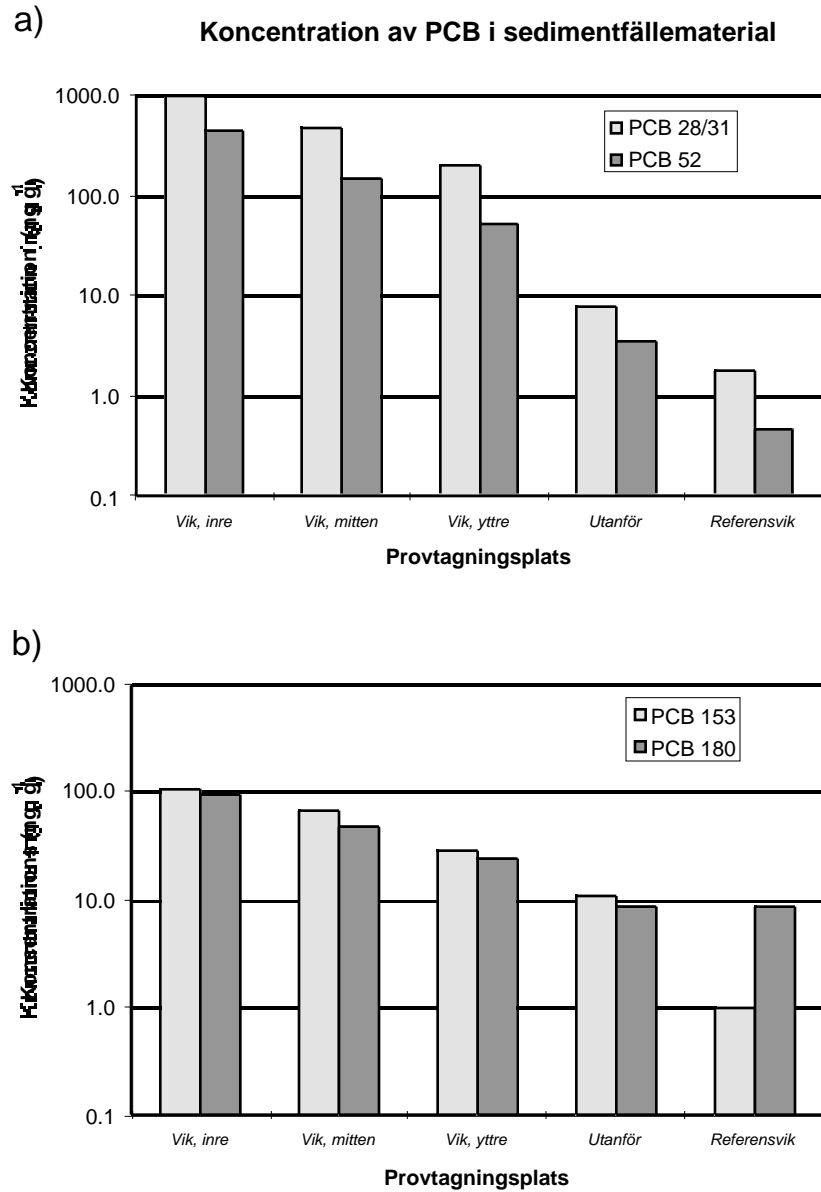
**Figur 3.4** Koncentration av PCB i sedimentfällematerial i Örserumsviken, utanför Örserumsviken, i referensviken och för jämförelse; i Östersjön. (från Axelman et al., 1998)

### PCB kongenersammansättning i sedimentfällematerial

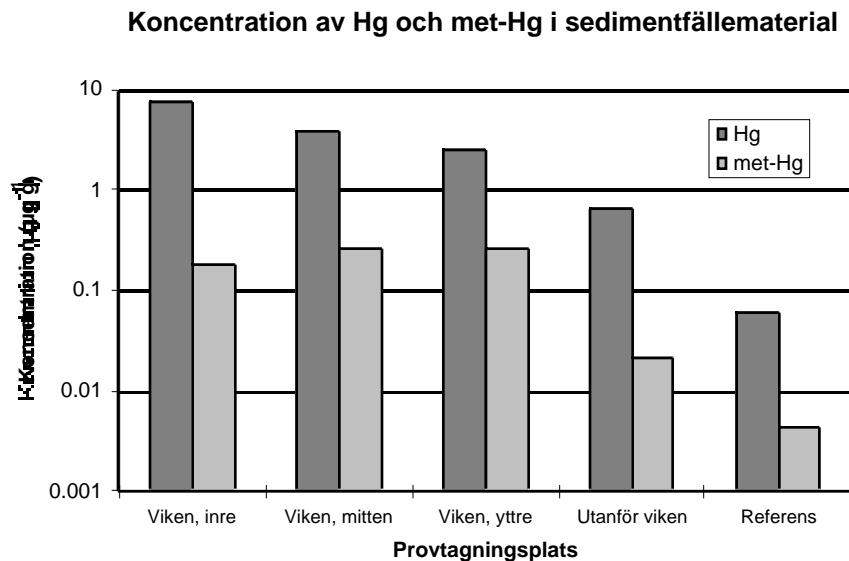


*Figur 3.5 Kongenersammansättning i sedimentfällematerial.*

Som framgår av figur 3.5 är det främst de lågklorerade kongenerna som påverkar omgivningen nära sedimentationsbassängen. Med ökande avstånd från vikens inre del förskjuts kongenersammansättningen mot ett ökat inslag av högklorerade kongener. Den största delen av koncentrationsgradienten motsvaras av förändringar av koncentrationer av lågklorerade kongener. I figur 3.6 a och b syns att den heptaklorerade PCB #180 har förhöjda koncentrationer i den inre delen av viken med ungefär en tiopotens relativt referensviken. PCB #28/#31 och PCB #52 har nära tre tiopotenser högre koncentrationer i den inre delen av viken jämfört med referensviken.



**Figur 3.6.** Koncentrationer av enskilda PCB-kongener i sedimentfällematerial; a) för PCB #28/#31 och PCB #52, b) för PCB #153 och #180.



**Figur 3.7** Koncentration av Hg och met-Hg i sedimentfällematerial.

Även koncentrationerna av Hg minskar kraftigt med ökande avstånd från vikens inre del (Figur 3.7). Andelen met-Hg var relativt hög och varierade mellan 2 och 10% av Hg.

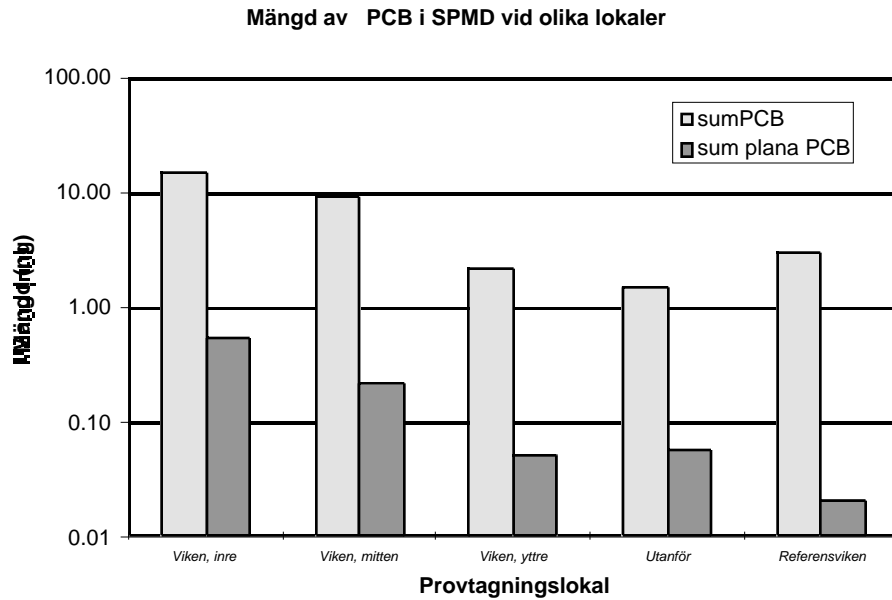
### 3.3 Vatten i viken (PCB och Hg)

Mätningar av PCB i löst fas i vattenpelaren gjordes med två metoder. Dels på konventionellt sätt med glasfiberfilter (GF/F) och därefter ett adsorbent av polyuretanskum (PUF) (se ex. vis. Axelman et al., 1996), dels genom en nyare metod där de lösta molekylerna fångas upp med hjälp av passiva membran, s.k. *semi-permeable membrane devices* (SPMD). Sedan projektet påbörjades har studier publicerats där vissa tveksamheter beträffande de två metodernas direkta jämförbarhet har påvisats (Gustafsson och Dickhut, 1997; Næs et al., 1997). SPMD lades ut vid fem olika positioner och analysresultaten baserar sig på fem poolade SPMD för varje position. Även om det visat sig att koncentrationen av en PCB-kongener i löst fas i vatten baserat på mängden av denna PCB i SPMD samt en uppskattad upptagskonstant kan vara mycket osäker så kvarstår möjligheten att med hjälp av SPMD på ett effektivt sätt fastställa rumsliga trender i materialet.

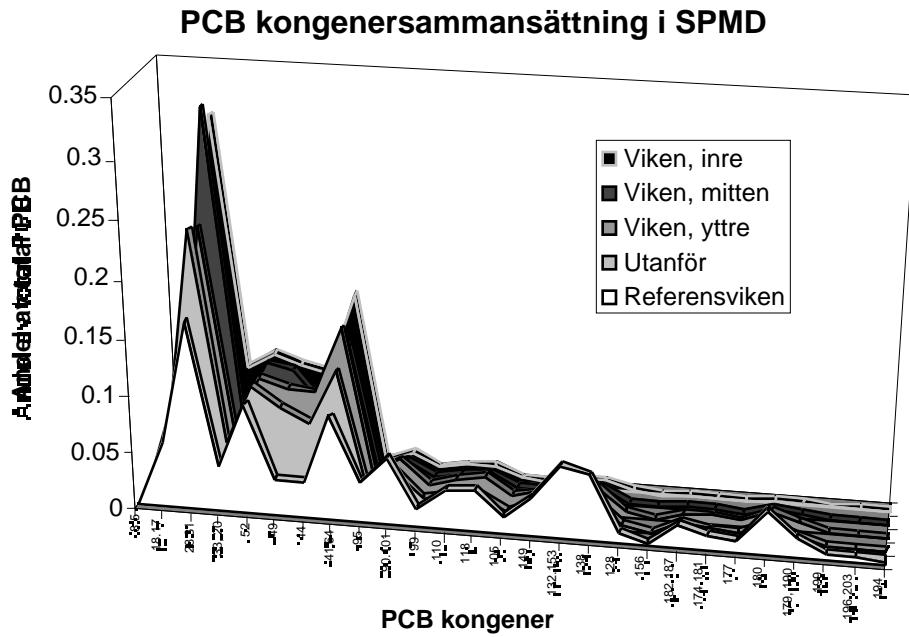
SPMD-data visar att koncentrationerna av både PCB och summan av plana PCB minskar från del inre delen av viken ut den yttre delen av viken (Figur 3.8). Däremot ligger koncentrationen i den yttre delen av viken ganska nära koncentrationen i området utanför viken och faktiskt under den i referensviken, vilket tyder på att den biotillgängliga koncentrationen i vattenpelaren inte är förhöjd annat än i den inre delen och i mitten av Örserumsviken. Detta emotsägs dock till viss del av de mätningar som gjorts på konventionellt vis med filter och PUF-adsorbent (se nedan).

Kongenersammansättningen förändras också tydligt med ökande avstånd från sedimentationsbassängen (Figur 3.9). Trenden av mängden av enskilda kongener i SPMD visar tydligt att det bara är de lågklorerade PCB-kongenerna som har mycket förhöjda halter i vattnet i den inre delen av viken relativt området utanför viken och referensviken (Figur 3.10).



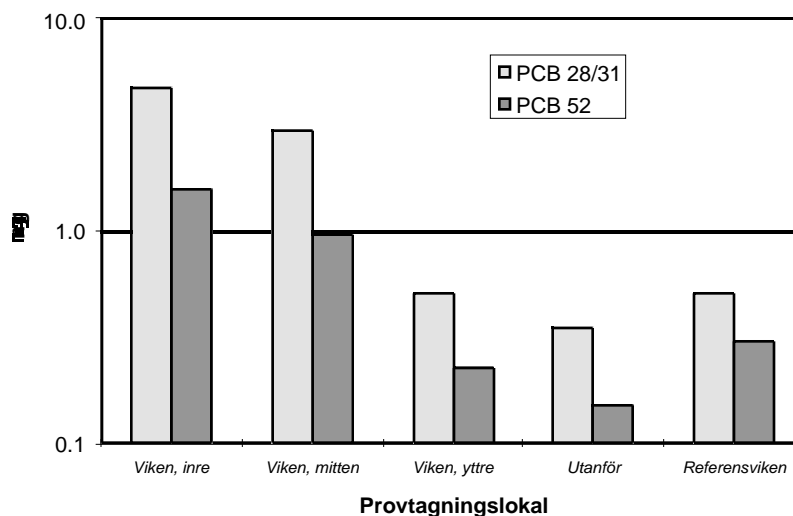


Figur 3.8. Mängden av PCB och summan av plana PCB i SPMD vid olika lokaler.

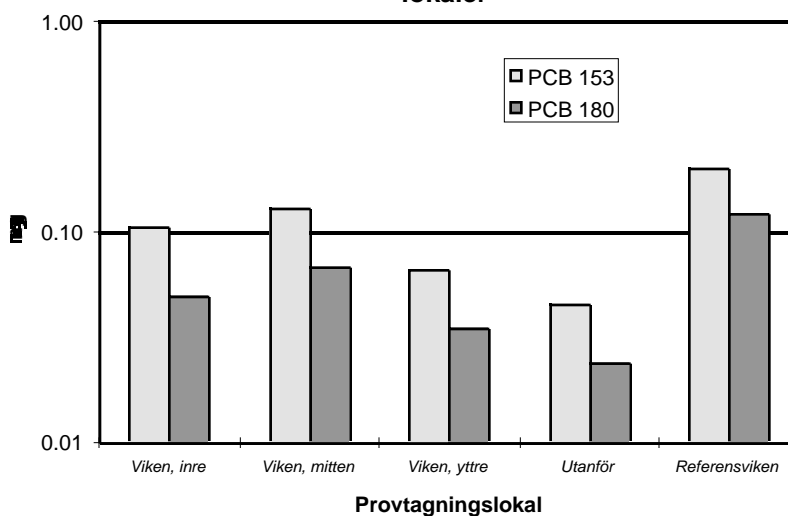


Figur 3.9 Kongenersammansättningen av PCB i SPMD på olika lokaler.

a) **Total mängd av enskilda PCB kongener i SPMD vid olika lokaler**



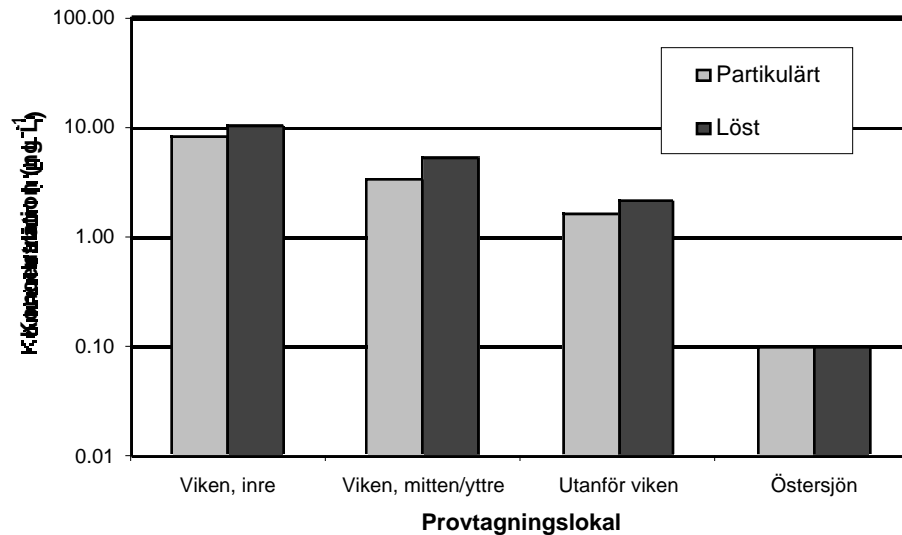
b) **Total mängd av enskilda PCB kongener i SPMD vid olika lokaler**



**Figur 3.10** Mängd av de fem PCB-kongenerna #28/31 och #52 (a); #153 och #180 (b) i SPMD vid olika lokaler.

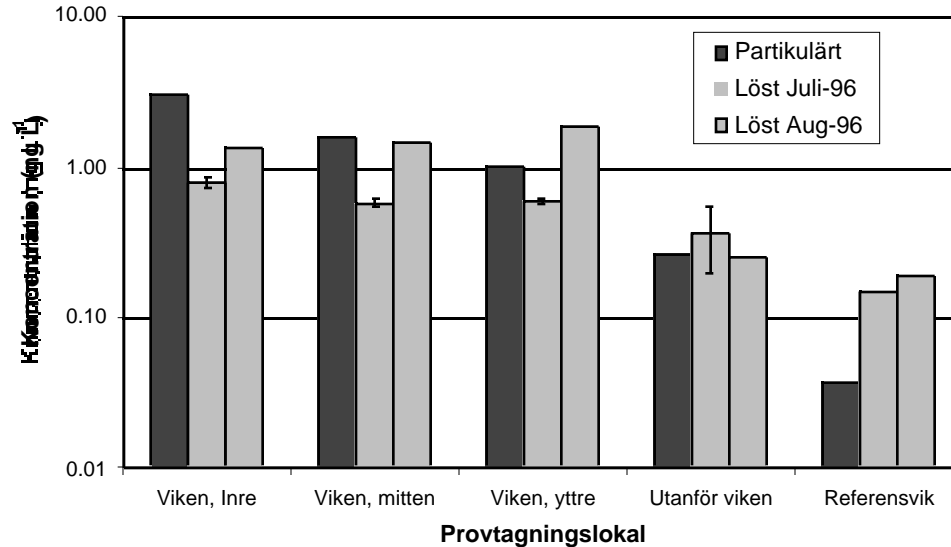
Parallellt med mätningar av den fria fraktionen med hjälp av SPMD gjordes tre vattenfiltreringar där koncentrationen av PCB löst fas mättes direkt i vikens vatten. Vattnet filtrerades genom ett glasfiberfilter med  $<1\mu\text{m}$  avskiljningsgrad och lösta PCB fångades upp på PUF-adsorbent. Dessa mätningar gav också en tydlig gradient som antyder att koncentrationerna i viken är förhöjda 10 gånger jämfört med området utanför (Figur 3.11). Värdet för Östersjön är hämtat från Axelman et al. (1997) och omräknat till PCB.

### Koncentration av PCB i löst och partikulär form



**Figur 3.11** Koncentration av PCB uppmätt med PUF i och utanför Örserumsviken med öppna Östersjön som jämförelse.

### Koncentration av Hg i löst och partikulär form



**Figur 3.12.** Koncentrationer av kvicksilver (Hg) i filtrerat vatten från viken och utanför.

Utöver mätningar av PCB gjordes också vid två tillfällen mätningar av koncentrationen av kvicksilver i vikens vatten. Vid det första tillfället, i juli 96, fanns tillräckligt med mätdata för att göra ett test om det fanns en tydlig skillnad mellan koncentrationerna inne i viken och referensviken. Vid detta tillfälle gick det ej att statistiskt fastställa om koncentrationen utanför viken var lägre än inne i viken ( $p=0.03$ ). Vid det andra tillfället (augusti 96) kunde ej något statistiskt test göras. Även om inte en skillnad kunde säkerställas statistiskt verkar något förhöjda värden inne i viken föreligga eftersom tydligt lägre värden utanför viken och i referensviken relativt inne i viken uppmättes vid båda tillfällena.

## 4 Beräkning av spridning av PCB och Hg från Örserumsviken

### 4.1 Volatilisering från mark

Avgången av PCB från mark till luft mättes på 3 ställen på deponin och på 3 ställen vid en referenslokal. Referenslokalen var densamma som för luftmätningarna. Dessa mätningar visade en mycket tydlig skillnad mellan deponin och referenslokalen ( $p < 0.001$ ). Avgången av PCB i gasfas från deponin var närmare 1 000 ggr så stor som från referenslokalen (Figur 4.1). Temperaturen i och utanför den anläggning som användes för dessa mätningar skilde sig inte mellan de två lokalerna. Mätningarna gjordes i augusti 1996 då det dagtid var varmt, uppåt 25-30°C medan den kallaste dygnstemperaturen låg på ca 10-15°C under den månad mätningen gjordes. Volatilisering av PCB i gasfas är mycket temperaturberoende, varför den relativt höga temperaturen undermätningarna gör att de uppmätta flödena skall betraktas som max-värden.

Det årliga totala utflödet från deponin räknat på en yta av 16 000 m<sup>2</sup> blir **110 g y<sup>-1</sup>**. De fysiska förhållandena i sedimentationsbassängen skiljde sig markant vad gäller vattenhalten i marken. Marken i sedimentationsbassängen är 10 månader om året nästan helt under vatten. Detta innebär att diffusionen sker genom vatten i denna mark till skillnad från en relativt torr jord som deponin där diffusionen sker genom luft i markens porer. En jämförelse av dessa två processers relativa storlek kan göras genom att ekvationen:

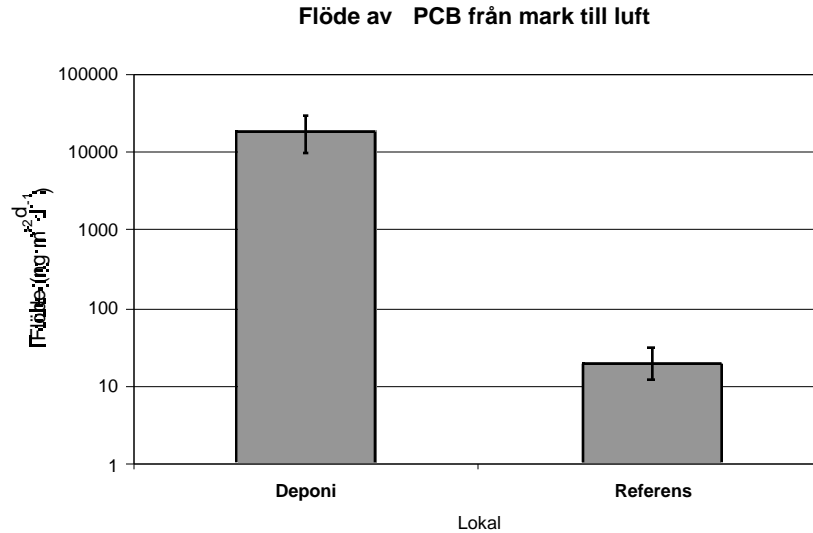
$$D_{korr} = \frac{D}{K}$$

där  $D_{korr}$  är den diffusionskoefficienten korrigerad för skillnaden i fördelningskoefficient,  $D$  diffusionskoefficienten och  $K$  fördelningskoefficienten mellan jord och den aktuella fasen. För diklorerade PCB är  $D_{korr}$  för luftfasen ca  $7.4 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> men bara  $5.5 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> för vattenfasen. Detta innebär att diffusion i luft är 1 300 ggr så effektiv i luftfasen. Samma jämförelse för oktaklorerade PCB ger 3 ggr mer effektiv diffusion i luftfasen. Processen är emellertid mer komplex. Evaporation av vatten t. ex. bidrar till en avsevärt ökad avgång av PCB (s.k. "wicking"). I denna rapport görs inte någon utförlig modellering av denna process, men detta flöde bör undersökas närmare i eventuella kommande studier.

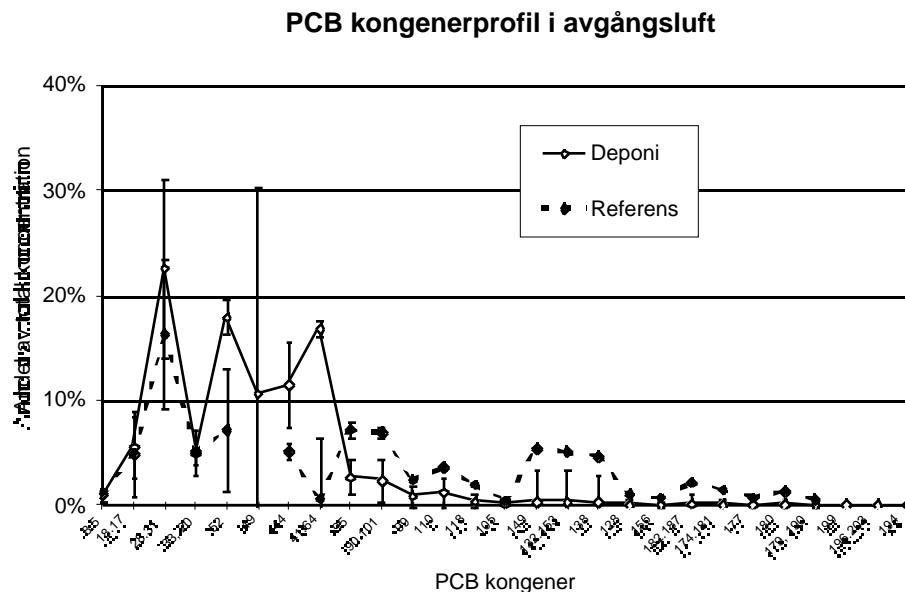
Inom denna studie gjordes inte heller någon uppskattning av avgången av Hg från vare sig deponin eller sedimentationsbassängen. Som ovan nämnts har inte några förhöjda koncentrationer uppmätts med LIDAR-teknik (von Post, 1987). Dessa mätningar vilket tyder på en begränsad avgång men om rimligheten i detta antagande skall bedömas krävs antingen direkta mätningar av avgången eller avancerad modellering.

Liksom i avgångsluften syns en tydlig skillnad i kongenersammansättningen mellan deponin och referenslokalen (Figur 4.2) i form av en större andel av lågklorerade kongener vid deponin. Skillnaden i kongenersammansättningen är ej så stor att det förhöjda flödet förklaras *endast* av de lågklorerade kongenerna. Flödet av PCB #52 är mer än 2 000 ggr vid deponin ( $p < 10^{-5}$ ) medan flödet av PCB #180 bara är 34 ggr större vid deponin ( $p = 0.0058$ , signifikant). Följaktligen står de mer lågklorerade kongenerna för den största delen av gasfasavgången. Di-, tri- och tetra-klorerade PCBer står för mer än 90% av flödet och inkluderas även penta-klorerade står de för 99%. Detta kan jämföras med motsvarande siffror i gasfasen i luften vid referensen, 50% för di- till tetra-klorerade och 75% för di- till penta-klorerade.

Det observerade flödet stämmer väl överens med skillnaderna i markens koncentration av PCB på de två lokalerna. På deponin var medelkoncentrationen 21 µg g<sup>-1</sup> medan den var 1 000 ggr lägre på referensstationen; 21 ng g<sup>-1</sup>.



Figur 4.1 Flux av PCB från deponin och referenslokalen.



Figur 4.2 Kongenersammansättningen i avgångsluft från mark.

#### 4.2 Kompletterande uppskattningar baserat på luftutbyte och koncentrationer av PCB i luft

Den uppskattning av PCB-avgång till luft som gjorts baserat på gasfas-avgång från mark i sektion 4.1 kan kontrolleras med beräkningar baserade på koncentrationer som uppmättes i luft ovan deponin. Om den uppmätta avgången från mark till luft inte kan förklara de koncentrationer som uppmättes i luft betyder det att det kan finnas andra och mycket större källor i området. Det är dock endast om uppskattningarna skiljer sig åt med tiopotenser som sådana slutsatser kan dras. Detta eftersom det är mycket svårt att uppskatta tjockleken på det luftpaketet ovanför deponin och sedimentationsbassängen som antas påverkas av avgången från deponin. Med tanke på att provtagningspunkterna låg mitt på deponin och att sträckan som

luftpaketet transporteras över kontaminerad mark inte överstiger 100 m bör ej de koncentrationer som uppmättes vid provtagningspunkterna sträcka sig mer än maximalt 10-20 m upp. Med en medelvind på mellan 3-8 m s<sup>-1</sup> på detta luftpaket kommer den mängd luft som passerar över deponin och sedimentationsbassängen således att vara 9\_10<sup>10</sup>-5\_10<sup>11</sup> m<sup>3</sup> y<sup>-1</sup>. Med hjälp av de uppmätta koncentrationerna kan sedan den avgångna mängden beräknas. Denna blir mellan 300-1600 g y<sup>-1</sup> vilket är något högre men inte skiljer sig dramatiskt från uppskattningen med hjälp av huvarna (110 g y<sup>-1</sup>). Även i detta fall skall påpekas att temperaturen påverkar resultatet och att eftersom mätningarna gjordes vid relativt höga temperaturer skall värdena ses som maximumvärden.

### 4.3 Volatilisering från vikens vatten

Även från vikens vatten sker ett läckage till den omgivande miljön. Detta kan beräknas baserat på de i viken uppmätta koncentrationerna av PCB. En kritisk parameter i detta sammanhang är transporthastigheten ( $k_{OL}$ ) över gränsskiktet mellan luft och vatten. Den är beroende dels av Henry's lags gaskonstant hos den förening för vilken parametern skall beräknas, dels av tjockleken av gränsskiktet vilket i sin tur är beroende av en mängd egenskaper hos det fysiska systemet. i första hand bl. a vindhastigheten. I detta fall har använts en transporthastighet beräknad på Henry's lags gaskonstanter ( $K_H$ ) (från Brunner et al., 1990) och en medelvind på 5 m s<sup>-1</sup>. Ytan på viken var 36.5 ha. För dessa beräkningar delas vikens yta upp i två lika stora delar, en inre och en yttre.  $k_{OL}$  beräknades för varje grupp kongener, från di- till okta-klorerade PCB (se ex. vis Schwarzenbach et al., 1993). Nettoflödet kan beräknas med hjälp av ekvationen:

$$F = k_{OL} \left( C_w - \frac{C_v}{K_H} \right)$$

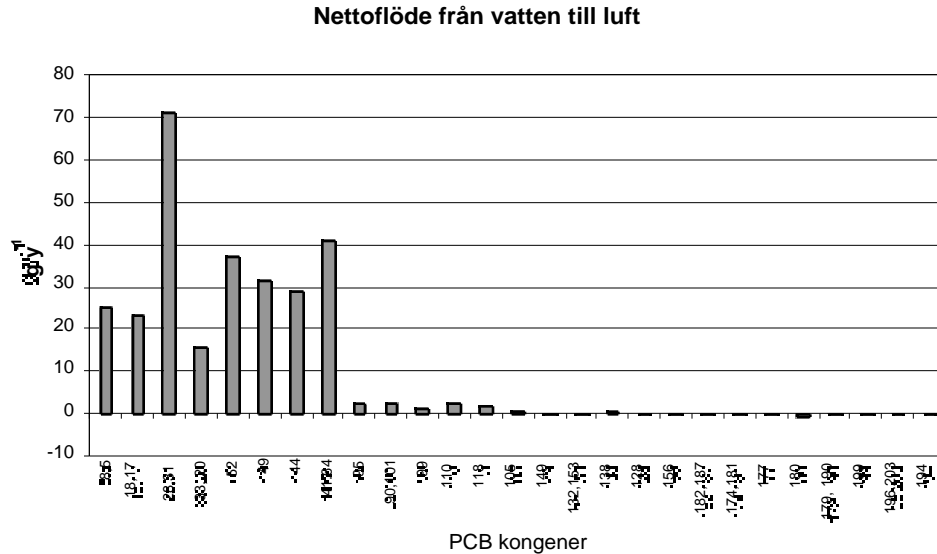
där  $C_w$  är koncentrationen i vattnet,  $C_v$  i gasfasen i luft och  $K_H$  den dimensionslösa fördelningskoefficienten mellan luft och vatten, beräknad med hjälp av  $K_H$ . Volatiliseringen av PCB var i viken totalt ca 310 g y<sup>-1</sup>, varav den inre halvan stod för ca 80%. De höga  $C_v$  som uppmättes ovan deponin är troligen inte representativa för luften över vikens vatten. Dessa koncentrationer justerades därför ned till 1/3 innan de användes för beräkning av gasfasflödet från luft till vatten (gasadsorption), vilket för PCB var omkring 30 g y<sup>-1</sup>. Nettoflödet av PCB över gränsskiktet mellan vatten och luft i viken gick således från vikens vatten till luften och uppskattas till ca **280 g y<sup>-1</sup>**.

**Tabell 2.** Indata och resultat för beräkningen av nettovolatiliseringen av PCB från Örserumsvikens yta.

<b>Kongener</b>	<b><math>K_H</math> (8°C)</b> dimensionslös	<b><math>k_{OL}</math></b> m h <sup>-1</sup>	<b><math>C_w</math> (inre del)</b> ng m <sup>-3</sup>	<b><math>C_w</math> (yttre del)</b> ng m <sup>-3</sup>	<b><math>C_a</math> (hela viken)</b> ng m <sup>-3</sup>	<b>Netto volat.</b> g y <sup>-1</sup>
8,5	0.0029	0.0186	735	133	0.0330	25
18,17	0.0024	0.0157	852	240	0.2005	23
28,31	0.0024	0.0157	2521	689	0.4328	72
33, 20	0.0024	0.0157	601	87	0.0873	15
52	0.0025	0.0159	1313	197	0.0633	37
49	0.0019	0.0159	1120	159	0.0462	31
44	0.0019	0.0159	998	169	0.0345	29
41,64	0.0017	0.0159	1442	228	0.0471	41
95	0.00091	0.0097	123	24	0.0060	2.1
90,101	0.00091	0.0097	158	30	0.0081	2.6
99	0.0010	0.0097	66	12	0.0022	1.1
110	0.00091	0.0097	129	23	0.0051	2.2
118	0.00091	0.0097	86	15	0.0035	1.4
105	0.00091	0.0097	38	6.0	0.0014	0.63
149	0.00044	0.0058	25	7.7	0.0079	-0.03
132,153	0.00029	0.0058	39	13	0.0126	-0.34
138	0.00039	0.0058	42	18	0.0088	0.13
128	0.00016	0.0058	6.5	2.7	0.00055	0.023
156	0.00044	0.0058	4.1	1.8	0.00068	0.026
182,187	0.00019	0.0029	6.1	4.9	0.0040	-0.14
174,181	0.00017	0.0029	6.1	4.7	0.0067	-0.31
177	0.00019	0.0029	2.9	2.4	0.0029	-0.12
180	0.00012	0.0029	13	11	0.0162	-1.09
179, 190	0.00011	0.0029	7.7	6.7	0.0046	-0.31
199	0.00012	0.0022	1.1	0.9	0.0040	-0.22
196,203	0.00012	0.0022	1.4	1.2	0.0047	-0.26
194	0.00012	0.0022	1.2	1.0	0.0032	-0.18

Eftersom  $K_H$  varierar kraftigt mellan PCB av olika kloreringsgrad kommer nettovolatiliseringen av olika PCB inte att vara direkt beroende av koncentrationen i vattnet. Högklorerade PCB kommer inte att volatiliserar i lika hög grad eftersom  $K_H$  minskar med ökande kloreringsgrad. Transporthastigheten,  $k_{OL}$ , är positivt beroende av  $K_H$  och är således mindre för mer högklorerade PCB än för lågklorerade. Motflödet, gasadsorption, är negativt beroende av  $K_H$  vilket innebär att detta ökar med ökande kloreringsgrad. I figur 12 redovisas nettoflödet av enskilda PCB-kongener från vikens vatten till luften. Även genom denna spridningsväg är det främst de lågklorerade PCB som sprids till den omgivande miljön.

För beräkningar av avgången av Hg till luft hänvisas till tabell C5 (Appendix C).



**Figur 4.3** Nettoflödet av enskilda PCB-kongener från vatten till luft i Örserumsviken.

#### 4.4 Utbyte av vatten mellan viken och det omgivande området

Tre processer driver omsättningen av vatten i Örserumsviken; vattenståndsvariationerna, vind och sötvattentillrinningen (Ambjörn et al., 1997). Den process som dominerar är sötvattentillrinning från Örserumsån som har ett typiskt flöde på  $100 \text{ L s}^{-1}$  med en vårfloedstopp på  $500 \text{ L s}^{-1}$ . Denna process ger en utbytestid på ca 1.75 dygn. Följaktligen transporteras i genomsnitt ca  $0.6 \text{ milj. m}^3$  vatten in och ut per dag.

**Tabell 3.** Översikt av indelningen av viken för beräkningar av utflöde med vattenomsättning, diffusivt flöde från sediment och flöde från suspenderade partiklar.

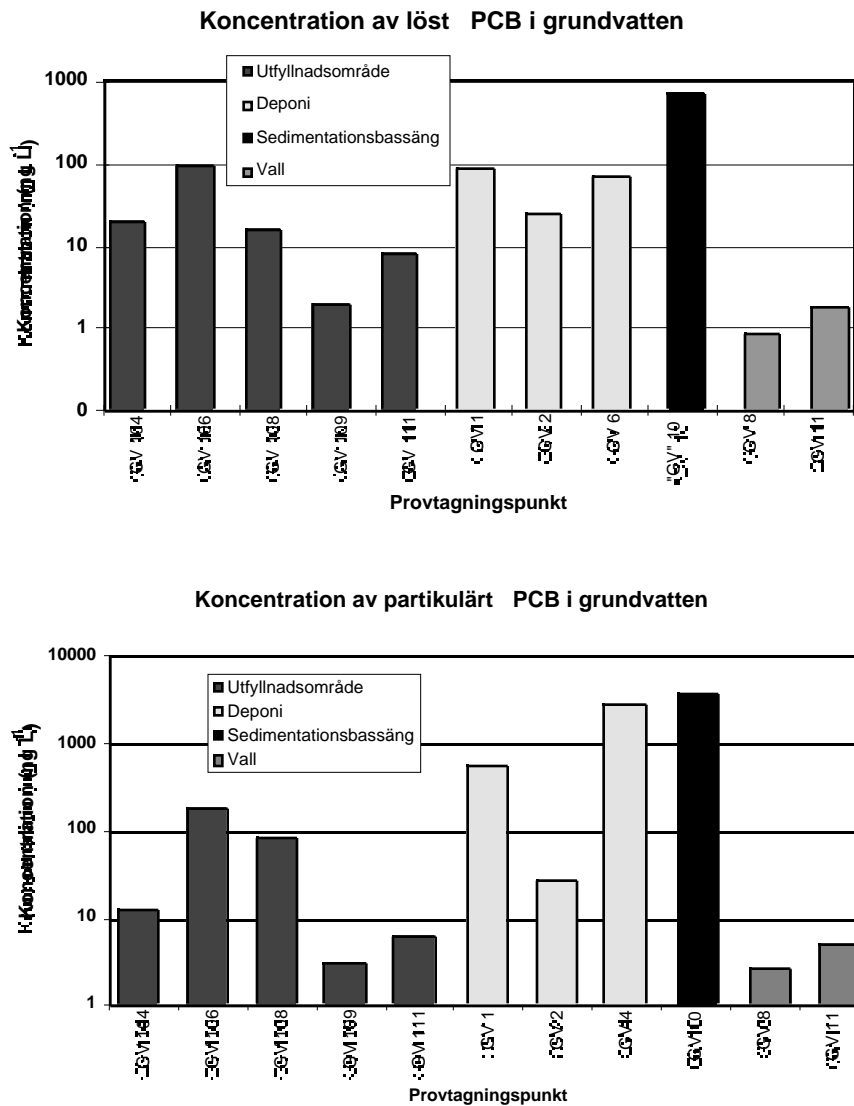
Område	Yta (m <sup>2</sup> )	Medeldjup (m)
Inre del av vik	122 000	1.8
Mitten-del av vik	122 000	2.9
Yttre del av vik	122 000	3.4

Koncentrationen av PCB i suspenderade partiklar baserat på kolhalt kan approximeras från sedimentfällorna i den yttre delen av viken och de utanför viken. Koncentrationen av PCB var där  $4.0 \mu\text{g gC}^{-1}$  respektive  $0.8 \mu\text{g gC}^{-1}$ . Koncentrationen av partikulärt organiskt kol i vattenpelaren (POC) i Örserumsviken mättes vid 10 tillfällen under året och genomsnittskoncentrationen befanns vara  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ . Med koncentrationer av lösta PCB uppmätta med PUF i den yttre delen av viken och utanför blir de volymetriska totalkoncentrationerna (partikulärt och löst PCB) i den yttre delen av viken och utanför  $3.7$  respektive  $0.50 \text{ ng L}^{-1}$ . Det dagliga utflödet blir då  $2.3 \text{ g PCB}$  och inflödet  $0.3 \text{ g}$ . På årsbasis blir nettoutflödet ca  **$730 \text{ g y}^{-1}$** . Detta värde är en aning osäkert eftersom de lösta koncentrationerna av PCB endast mättes vid ett enda tillfälle. På samma sätt räknades totalkoncentrationen av Hg i vattenpelaren ut. I vikens yttre del var koncentrationen  $6.3 \text{ ng L}^{-1}$  och för området utanför viken  $2.2 \text{ ng L}^{-1}$ . Nettoutflödet blev för Hg ca  **$930 \text{ g y}^{-1}$** .



#### 4.5 Transport av PCB och Hg med grundvatten och lakvatten

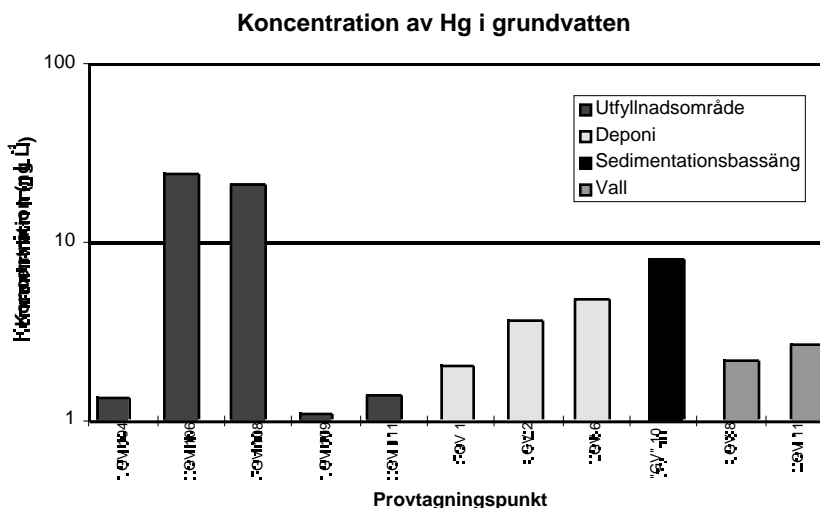
Det har uppskattats att den totala mängden vatten som infiltrerar deponin och sedimentationsbassängen och sedan transporteras ut i viken genom vallen är ca  $7\,000\text{--}7\,500\text{ m}^3\text{ y}^{-1}$  (SGI, 1997). På grund av den måttliga permeabiliteten i de underliggande lagren antas det mesta av vattnet transporteras ytligt genom sedimentationsbassängen. Infiltrationen och uttransporten av vatten genom utfyllnadsområdet ligger på  $10\,000\text{--}15\,000\text{ m}^3\text{ y}^{-1}$  (Elander, 1997). Endast den lösta fraktionen (Figur 4.4) av PCB användes i beräkningarna nedan.



**Figur 4.4** Koncentrationen av löst PCB (ovan) och i partikulärt PCB (nedan) i grundvatten vid olika provtagningspunkter. Vall är den uppdamningsvall som skiljer sedimentationsbassängen från viken.

Det framgår tydligt att de högsta halterna PCB finns i vatten som står i kontakt med deponin och sedimentationsbassängen. Däremot är koncentrationen av PCB i grundvatten i vallen mellan sedimentationsbassängen och viken inte särskilt hög. Det kan antas att det djupare belägna grundvattnet i vallen inte är representativt för det vatten som transporteras genom deponin och sedimentationsbassängen och vidare ut i viken. Istället användes det värde som

uppmättes vid punkten GV 10. Denna mätning gjordes inte i en grundvattenbrunn. Istället grävdes en 0.5-1 m djup grop ur vilket tillrunnet vatten togs. Den mängd PCB som på detta sätt transporteras ut i viken blir med den angivna koncentrationen och vattenmängden maximalt  $5 \text{ g y}^{-1}$ . Uttransport av PCB med infiltrationsvatten sker också från utfyllnadsområdet. Med en uppskattad årlig mängd av  $10\,000 \text{ m}^3$  och maxvärdet  $100 \text{ ng L}^{-1}$  som utmättes i grundvattenbrunn GV 106 så blir mängden PCB som tillförs viken bara  $1 \text{ g y}^{-1}$ .



**Figur 4.5** Koncentration av Hg i filtrerat grundvatten.

Mönstret för Hg var inte detsamma som det för PCB. De högsta koncentrationerna hittades i det södra hörnet av utfyllnadsområdet, i närheten av de två provgroparna 2 och 3. Koncentrationen av Hg som uppmättes i grundvattnet i sedimentationsbassängen var låga i förhållande till de koncentrationer som uppmättes i de korresponderande fasta matriserna. Enligt beräkningar baserade på ett litteraturvärde för fördelningskoefficienten för Hg mellan vatten och organiskt kol ( $K_{OC}^{Hg}$ ) borde koncentrationen i grundvattnet i sedimentationsbassängen vara ca 50 ggr högre. För att inte underskatta flödet med grundvatten baserades därför denna flux på beräkningar av koncentration av löst Hg med hjälp av  $K_{OC}^{Hg}$  ( $\log K_{OC}^{Hg}$  är ca 5.3). Transporten av Hg med grundvatten från utfyllnadsområdet till viken uppskattades till  $0.2 \text{ g y}^{-1}$  och med infiltrerande vatten från sedimentationsbassängen till  $3.1 \text{ g y}^{-1}$ .

#### 4.6 Transport av PCB från sedimenten till vattenpelaren

Eftersom det var ett signifikant nettoutflöde från Örserumsvikens vatten måste det finnas en källa i viken. Utbytet av PCB mellan sedimenten och den överliggande vattenpelaren sker med två processer; dels genom ett passivt diffusivt utbyte mellan sedimenten och det överliggande vattnet, dels genom att resuspenderade partiklar jämviktas med vattenmassan.

##### 4.6.1 Diffusivt utbyte

Dessa beräkningar bygger på en modell utvecklad av Chen (1993), beskriven och anpassad till Östersjön av Axelman (1997). Flödet mellan sediment och överliggande vatten styrs av två typer av resistanser; resistans i sedimentet ( $R_{sed}$ ) och resistans ( $R_z$ ) i det stillastående lagret av vatten närmast sedimentet (sk. "boundary layer"):

$$F = \frac{\frac{C_{sed}}{K_{oc}} - C_w}{Z + L}$$

där den vänstra faktorn i nämnaren,  $Z D_w^{-1} = R_z$ , och den högra,  $L D_{sed}^{-1} = R_{sed}$ .  $Z$  är tjockleken på boundary layer,  $D_w$  diffusionskoefficienten i vatten,  $D_{sed}$  diffusionskoefficienten i sedimentet och  $L$  tjockleken på det aktiva ytlaget på sedimentet.  $D_{sed}$  styrs av ett antal faktorer, för PCB och liknande föreningar är dock "mixing coefficient" oftast styrd av bio-omblandning den allra viktigaste. I Örserumsviken kan det vara så att bottenfaunan inte är särskilt aktiv. Det höga omsättningen av sediment i form av resuspension kan dock kompensera för detta och medföra en relativt effektiv omblandning. I fall där man har en någorlunda effektiv omblandning (ca  $10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) ligger det största motståndet i boundary layer. Boundary layer's tjocklek är beroende av bottenens fysiska egenskaper samt strömingshastighet. På mjukbotten med strömingshastigheter omkring 6-17  $\text{cm s}^{-1}$  har tjockleken beräknats till 0.1-0.3 mm (Chen, 1993). SMHI's data ger värden på bottenströmmens hastighet nära mynningen. Medelvärdet ligger kring 0.5  $\text{cm s}^{-1}$ . Detta flöde kan dock antas vara lägre än inne i själva viken. Eftersom omsättningen mellan den inre och yttre delen av viken är 4 ggr högre än omsättningen mellan viken som helhet och området utanför torde också strömingshastigheterna vara högre, omkring 2  $\text{cm s}^{-1}$ . I beräkningen av det diffusiva utbytet användes en uppskattning av  $Z$  på 0.5 mm. Koncentrationerna för flödesberäkningarna finns listade i Tabell 4. Det årliga flödet av PCB i de tre sedimentområdena, inre vik, mitten vik och yttre vik (Tabell 5) gav tillsammans ett totalt årligt flöde på ca **1 500 g**. I appendix C finns alla parametrar i beräkningarna angivna i tabell C1-3. I bilagan finns även beräkningar för Hg som gjordes på samma sätt. Denna mängd är mindre än utflödet från viken. Följaktligen bör en del avgång även ske som följd desorption av suspenderade partiklar (se sektion 4.6.2). I bilaga C finns även beräkningar för Hg redovisade (Tabell C4). Dessa gav en årlig diffusiv avgång från sediment på ca **4 400 g**.

**Tabell 4.** Medelkoncentrationer av olika homolog-grupper i olika delar av viken, vilka använts för beräkning av flödet från sedimentet till den ovanliggande vattenpelaren.

	PCB	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa	
$D_w (10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$		5.4	5.2	4.9	4.7	4.5	4.3	4.2	
<i>Sediment</i>									
Lokal	Org. kol	ng (g OC) <sup>-1</sup>	ng (g OC) <sup>-1</sup>	ng (g OC) <sup>-1</sup>	ng (g OC) <sup>-1</sup>	ng (g OC) <sup>-1</sup>	ng (g OC) <sup>-1</sup>	ng (g OC) <sup>-1</sup>	ng (g OC) <sup>-1</sup>
Inre vik	21%	60312	3099	21570	23003	8096	3169	1133	242
Mitten vik	18%	25833	681	11916	8094	2678	1375	933	156
Yttre vik	10%	10823	236	3493	3482	1656	1147	676	134
<i>Vatten</i>									
Lokal		ng L <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>
Inre vik		10	0.7	4.0	4.9	0.6	0.1	0.04	0.004
Yttre vik		2	0.1	1.0	0.8	0.1	0.04	0.03	0.003

**Tabell 5.** Flödet av olika homolog-grupper från sediment till ovanliggande vatten per år.

Homolog-grupp	PCB flöde (g y <sup>-1</sup> )							
	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa	PCB
Inre vik	111	437	248	28.5	6.0	1.3	0.24	832
Mitten vik	50	346	108	10	2.8	1.1	0.14	519
Yttre vik	15	94	44	6.2	2.2	0.72	0.12	163
Viken totalt	176	877	401	45	11	3.2	0.50	1513

#### 4.6.2 Resuspension

Det kan antas att partikulärt organiskt kol (POC) styr omsättningen av partikulärt PCB. Den totala mängden POC i viken är ca 390 kg. Utflödet av POC sker dels genom utflöde genom vattenutbyte (se sektion 4.4) dels genom sedimentation. Dessa två flöden 240 respektive 10 kg POC per timme. Uppehållstiden för POC i vattenpelaren är följaktligen ca 1.6 h. Det är svårt att uppskatta med vilken hastighet PCB desorberas från sedimentpartiklarna till vattenpelaren. En viktig men okänd parameter är partikelstorleken. En approximativ beräkning

baserad på ekvationer presenterade av Schwarzenbach et al. (1993) kan dock göras. Beräkningen bygger på "retarded diffusion" där mineralogent och organiskt material i partikeln hindrar ett diffusivt utbyte med det omgivande vattnet. Den effektiva diffusionskonstanten ( $D^*$ ) beräknas med utgångspunkt från diffusionskonstanten i rent vatten,  $D_w$ :

$$D^* = \frac{fD_w}{K_d^*(1 - \rho_s) + \rho_s}$$

där  $\rho_s$  är porositeten hos sedimentpartikeln,  $f$  andelen organiskt kol,  $K_d$  fördelningskoefficienten vid jämvikt baserad på torrsvikt och  $\rho_s$  densiteten hos det fasta sedimentmaterialet.  $\rho_s$  antogs var 85% vatten och  $f$  var i genomsnitt 16% för hela vikens sediment.  $D_w$  beräknades med hjälp av ekvationen:

$$D_w = \frac{13.26 \cdot 10^{-5}}{\mu^{1.14} (V)^{0.589}}$$

där  $\mu$  är vattnets viskositet (ca 1 cp vid 0-20 °C) och  $V$  den molära volymen (226 - 352 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) för di- till octa-klorerade PCB.  $D_w$  för de olika homolog-grupperna finns i tabell C1 (Appendix C).  $K_d$  beräknades med hjälp av Karickhoffs ekvation (Karickhoff, 1981):

$$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.39$$

och

$$K_d = \frac{K_{oc}}{f}$$

Genom att använda den approximativa lösningen på den radiella diffusionsmodellen (Wu och Gschwend, 1988) där utbyteskinetiken beräknas med första ordningens hastighetskonstanter kan mängden PCB som desorberas under en viss tid beräknas. Desorptionskonstanten  $k_2$  beräknas enligt:

$$k_2 = \frac{23D^*}{R^2}$$

där  $R$  är partiklarnas genomsnittliga radie. I detta fall har antogs denna vara 100 µm. Med hjälp av desorption enligt första ordningens hastighetskonstanter kan beräknas hur nära jämvikt desorptionen når under en viss tid ( $f_{eq}$ ):

$$f_{eq} = \frac{C(t)}{C_0} = e^{-k_2 t}$$

där  $C_0$  är ursprungskoncentrationen. Enligt de framräknade jämvikt-koefficienterna på (Karickhoff, 1981) innehåller de suspenderade partiklarna flera gånger högre koncentrationer än jämvikt-koncentrationen varför endast flödet i riktning från sedimentpartiklarna till vattnet behöver behandlas. Den andel PCB som skulle desorberas från partiklarna om 100 % jämvikt nåddes ( $a$ ) skulle vara:

$$a = \frac{(C_p - C_{eq})}{C_p}$$

Flödet den aktuella delen av viken under den genomsnittliga uppehållstiden för POC i vattenpelaren (1.6 h) från partiklarna till det omgivande vattnet ( $F$ ) beräknades därefter som:

$$F = n_p \frac{f_{eq} (C_p - C_{eq})}{C_p}$$

där  $n_p$  är mängden PCB bundet till suspenderade partiklar i den aktuella delen av viken,  $f_{eq}$  graden av jämvikt som uppnås på 1.6 h,  $C_p$  koncentrationen PCB som uppmättes i suspenderade partiklar och  $C_{eq}$  den framräknade jämviktskoncentrationen på basis av Karickhoffs equation.  $F$  för de olika homolog-grupperna finns redovisade i Tabell 6. vilket innebär ett maximalt nettoflöde från resuspenderat material till vattnet på ca **410 g**. På samma sätt beräknades flödet av Hg från suspenderade partiklar vilket resulterade i ett uppskattat flöde på ca **1 300 g y<sup>-1</sup>**.

**Tabell 6a och b.** Flöden av PCB homolog-grupper (a) och Hg (b) från resuspenderat material till vikens vatten.

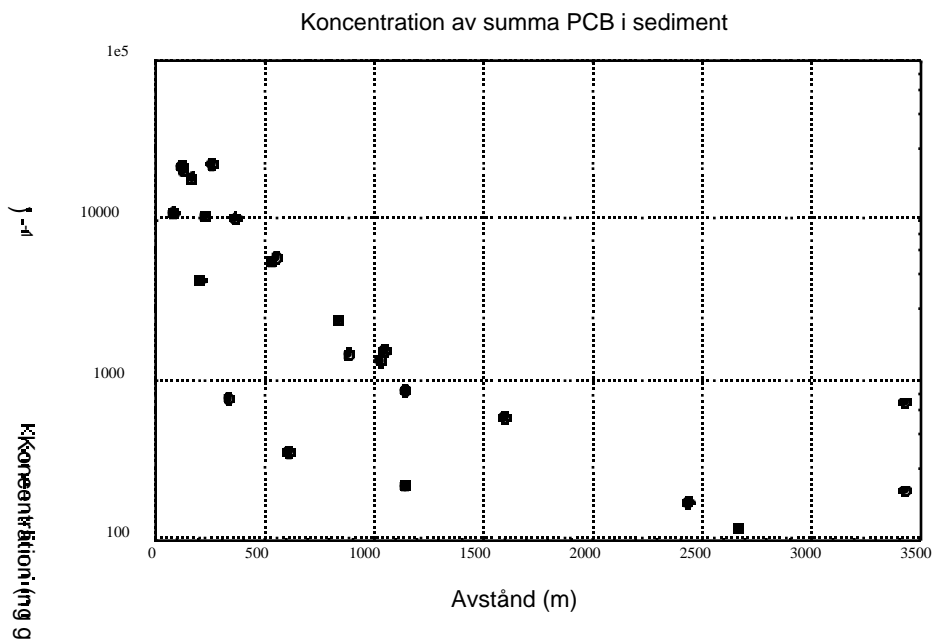
a)

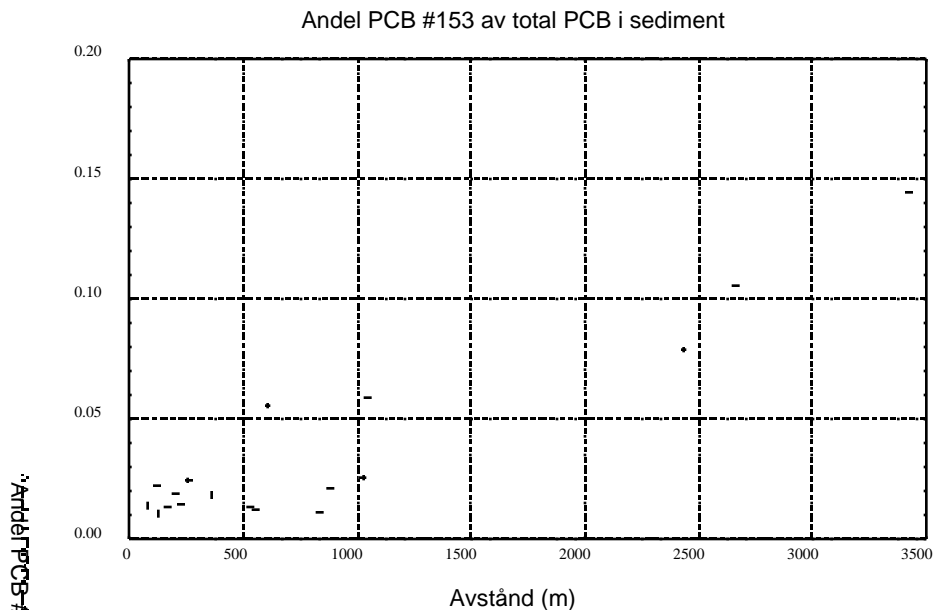
	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa	PCB
$f_{eq}$	0.43	0.125	0.054	0.026	0.0056	0.0076	0.0041	
Flöde	g y <sup>-1</sup>	g y <sup>-1</sup>	g y <sup>-1</sup>	g y <sup>-1</sup>	g y <sup>-1</sup>	g y <sup>-1</sup>	g y <sup>-1</sup>	g y <sup>-1</sup>
Inre vik	36	107	48	8	0.8	1.0	0.1	202
Mitten vik	15	77	30	7	0.9	0.8	0.07	131
Yttre vik	11	49	18	4	0.6	0.6	0.06	84
Viken totalt	63	233	96	20	2	2	0.2	417

b)

	Hg
$f_{eq}$	0.10
Flöde	g y <sup>-1</sup>
Inre vik	482
Mitten vik	428
Yttre vik	367
Viken totalt	1277

## 4.7 Summering av spridningen av PCB från Örserumsviken



**Figur 4.6** Koncentration av PCB i sediment med ökande avstånd från vikens inre del.**Figur 4.7** Andel PCB #153 av PCB i sediment med ökande avstånd från vikens inre del.

figur 4.8 presenteras en budget med de uppskattade flödena av PCB i Örserumsviken. Vid en given punkt i vattenpelaren i viken är influensen från det rakt underliggande sedimentet mångdubbelt större än från de förorenade matriserna på land. Koncentrationsgradienter som observerats i vatten, SPMD och sedimentfällematerial finns också i ännu högre grad i sedimenten (figur 4.6). Jämför med figurerna 3.4, 3.8 och 3.11.

Sedimentationen är så stor att den till största delen måste bestå av resuspenderat material. Sedimentationen av organiskt kol var i den inre delen av viken  $240 \text{ gC m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  vilket visar att det inte kan vara fråga om nettoackumulering av organiskt kol. Den stora omsättningen i vertikalled innebär förmodligen att resuspensionen underlättar att PCB effektivt kan desorberas från partiklarna under den tid då dessa uppehåller sig i vattenpelaren.

Kongenersammansättningen förändras i sedimenten med ökande avstånd från den inre delen av viken (Figur 4.7). Detta innebär att den mer lågklorerade sammansättning som återfinns i sedimentfällor och SPMD inte bara är en effekt av att lågklorerade kongener snabbare avsöndras från sediment utan också är en avspeglning av dessas relativt sett högre koncentrationer i de underliggande sedimenten. Gradienten för de lågklorerade PCB är tydligast i sedimenten med koncentrationer 150 ggr högre i den inre delen av viken än utanför för PCB #28/#31 (ej i figur). Sedimentfällematerialet kommer inte långt efter med koncentrationer ca 100 ggr högre vid den innersta stations jämfört med lokalen utanför viken för PCB #31/#28. Däremot anger SPMD och PUF mindre än 10 ggr skillnad i den lösta fasen för dessa kongener.

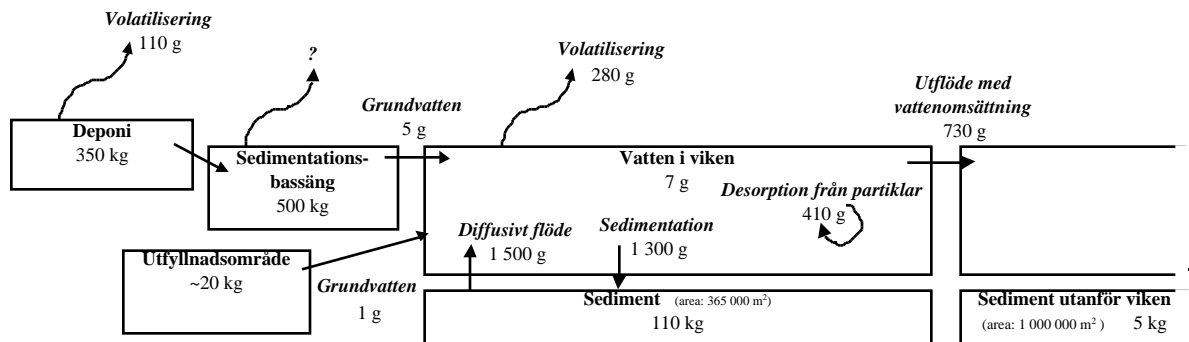
Bottennära sedimenttransport är ett välkänt fenomen. I Örserumsviken sker förmodligen en del sådan transport eftersom vattnet byts ut mellan vikens inre och yttre ca 2-4 ggr per dygn vilket kan leda till en avsevärd utspredning av de kontaminerade sedimenten längst in i viken. Däremot sker troligen endast en mycket begränsad bottennära transport av sediment ut från viken eftersom den bottennära strömriktningen vid vikens mynning nästa alltid går inåt. Den snabba omsättningen av vatten mellan vikens inre och yttre del betyder att om vattnet igenomsnitt måste transporteras omkring 500 m på en dryg timme med andra ord en

strömningshastighet på omkring  $2.3 \text{ cm s}^{-1}$  vilket borde kunna ge upphov till resuspension. Den är avsevärt högre än den beräknade strömningshastigheten vid vikens mynning som är omkring  $0.5 \text{ cm s}^{-1}$  (SMHI).

Även om massbalansen för vikens vattenmassa inte riktigt går ihop för PCB (det uppskattade utflödet är omkring 1.0 kg medan den maximala sedimentavgången är skattad till 1.9 kg) så är överensstämmelsen mycket god. Beräkningen av sedimentavgången visar att det uppskattade totala utflödet av PCB är ett realistiskt värde. Vad gäller Hg så var skillnaderna större. Det totala utflödet är ca 1.0 kg medan den avgång från sediment och suspenderade partiklar tillsammans är uppskattade till ca 5.7 kg. Detta kan betyda att det totala utflödet är underskattat eller att avgång från sediment / suspenderade partiklar är överskattad. Även om diskrepansen är relativt stor så är det rimligt att anta att det totala utflödet inte är överskattat.

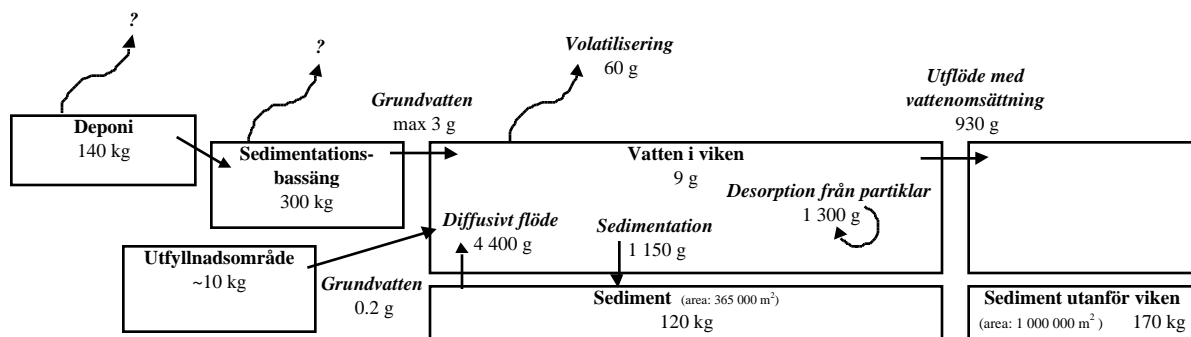
Endast enstaka gram Hg och PCB tillförs viken från utfyllnadsområdet och sedimentationsbassängen. Detta utesluter att en kontinuerlig tillförsel till vikens inre del skulle ge upphov till den trend av avtagande koncentrationer med ökande avstånd som återfanns i sedimenterande material för Hg och sedimenterande material såväl som sediment för PCB.

### Innehåll och årliga flöden av PCB i Örserumsviken



**Figur 4.8** Budget med flöden och innehåll av PCB i och omkring Örserumsviken. Innehållet i de olika matriserna är framräknade i sektion 5 nedan.

## Innehåll och årliga flöden av Hg i Örserumsviken



**Figur 4.9** Budget med flöden och innehåll av Hg i och omkring Örserumsviken. Innehållet i de olika matriserna är framräknade i sektion 5 nedan. Beräkningar av volatilisering och diffusiv avgång från sediment finns redovisade i Appendix C, tabell C4-C5.

## 5 Koncentrationer av PCB och Hg i fasta matriser

### 5.1 Provtagningsstrategier

I denna undersökning genomfördes också en inventering av förekomsten av PCB och Hg i *deponin*, *sedimentationsbassängen*, *utfyllnadsområdet* och *sedimenten* i viken. Syftet med detta var dels att göra en uppskattning av den totala mängden PCB och Hg i området, dels som ett komplement till toxicitetstesterna av dessa matriser.

Vid provtagningen av de olika matriserna valdes olika strategier. Vad gäller *deponin* gjordes ett antagande om att fibermassa/sediment-blandningen skulle vara relativt homogen som en följd av omblandningen vid muddrings- och avskiljnings-processerna. Totalt 6 st prover togs i deponin.

I *sedimentationsbassängen* gäller andra förutsättningar. Lagren av fibermassa i denna bassäng bör ligga i kronologisk ordning och av denna anledning valdes att ta prover från fyra lager. 20 borrhävar slumpvist utlagda över bassängen togs vilka sedan sektionerades varefter alla 0-1 m sektioner poolades till prov 1, alla 1-2 m poolades till prov 2 etc. Dessutom togs tre opoolade prover, Sed.bassäng 9, samt Sed.bassäng 10 yt och djup, av vilka ett prov, Sed.bassäng 10 djup, toxicitetstestades. I *sedimenten* var det största intresset riktat mot att fastställa rumsliga trender av minskande koncentrationer med ökande avstånd till sedimentationsbassängen, varför totalt 15 prover med olika avstånd (upp till 2.5 km) från sedimentationsbassängen analyserades. I ett senare skede, inför eventuella åtgärder, kan en noggrannare inventering av förekomsten av PCB och Hg inne i viken vara av intresse. Ytterligare 35 sedimentprover, bland annat ett djup-prov som sektionerats i tio lager i vertikalled, har tagits för detta ändamål. Eftersom mycket lite information fanns rörande sammansättningen av materialet i *utfyllnadsområdet* var målet att poola ihop så stora prover som möjligt. 5 st 2-3 m djupa gropar grävdes och de uppgrävda högarna delades mitt i itu. Med sked samlades material från så många punkter i högarna som möjligt in och poolades.

### 5.2 Sediment

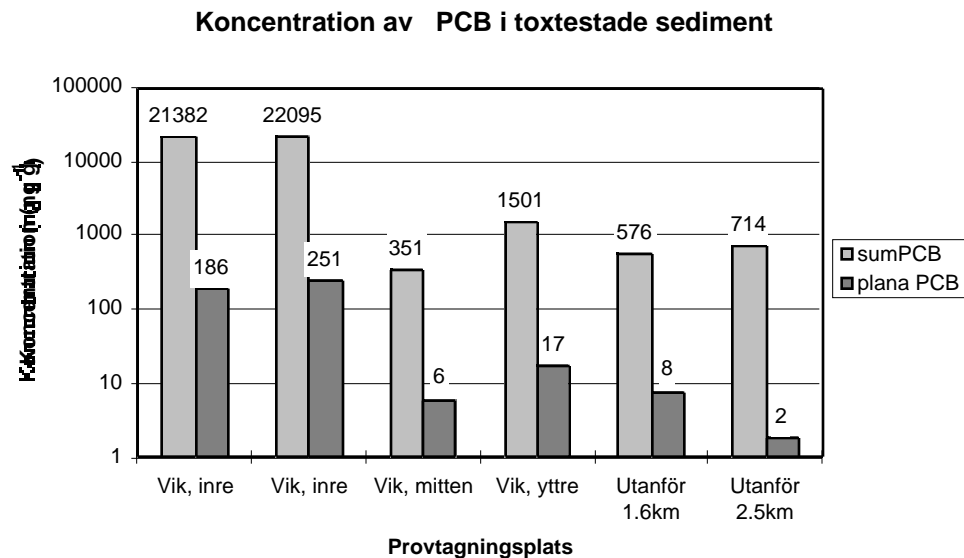
Koncentrationen av PCB i alla sedimentprover visas i figur 4.6. I figur 5.1 visas koncentrationen av PCB och plana PCB i de sedimentprover vilkas extrakt toxicitetstestades. En linjär regression för de logaritmerade koncentrationerna för samtliga analyserade sedimentprover användes för att uppskatta sedimentens totala innehåll av PCB. Funktionen ( $\log \text{Koncentration}\{\text{ng g}^{-1}\} = 4.248 - 0.001 \cdot \text{avstånd}\{\text{m}\}$ ) integrerades över vikens



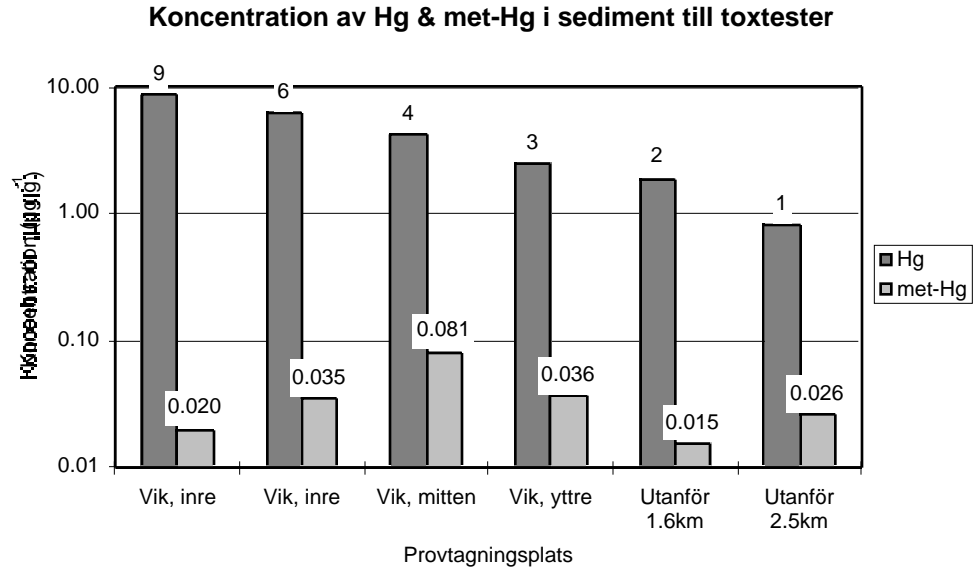
yta. Sedimentets mäktighet (som kunde antas innehålla höga koncentrationer) antogs vara 25 cm. Innehållet torrsubbstans i sedimentet var ca  $250 \text{ kg m}^{-3}$ . Beräkningarna visar att det finns omkring 110 kg PCB i sedimenten inne i viken och omkring 5 kg PCB i ett område utanför viken. Det område som räknades in i detta var mer än dubbelt så stort (100 ha) som själva viken och i detta område antogs sedimentets mäktighet vara 10 cm.

För Hg fanns med alla sedimentprover medräknade ingen korrelation mellan avstånd från sedimentationsbassängen och vikens inre del. I den inre delen av viken tycktes det dock finnas en tydlig trend och om endast de sedimentprover som gick till toxtest observerades så framstår en mycket tydlig trend (Figur 5.2). Koncentrationerna avtar dock inte brant, endast en tiopotens skiljer det yttersta från det innersta prover. Huruvida det finns en rumslig trend är därför inte av avgörande betydelse.

Medelkoncentrationen av Hg i sedimenten var  $6.7 (+/- 1.7) \mu\text{g g}^{-1}$  (95% konfidensintervall inom parantes). Detta ger ett totalt innehåll på 120 kg Hg inne i viken samt 170 kg Hg utanför. Andelen met-Hg var i genomsnitt 1.4% och varierade mellan 0.2 och 3.3%. Medelkoncentrationen av met-Hg i de fyra sedimentproverna inne i viken var  $43 \text{ ng g}^{-1}$  vilket ger ett ungefärligt totalinnehåll på 1 kg met-Hg inne i viken.

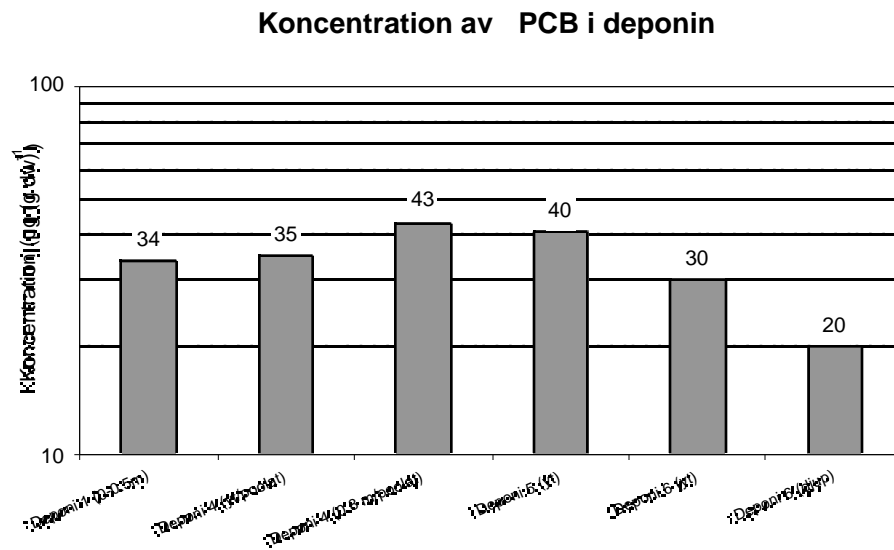


**Figur 5.1** Koncentration av PCB och plana PCB i de sedimentprover som toxicitetstestats.

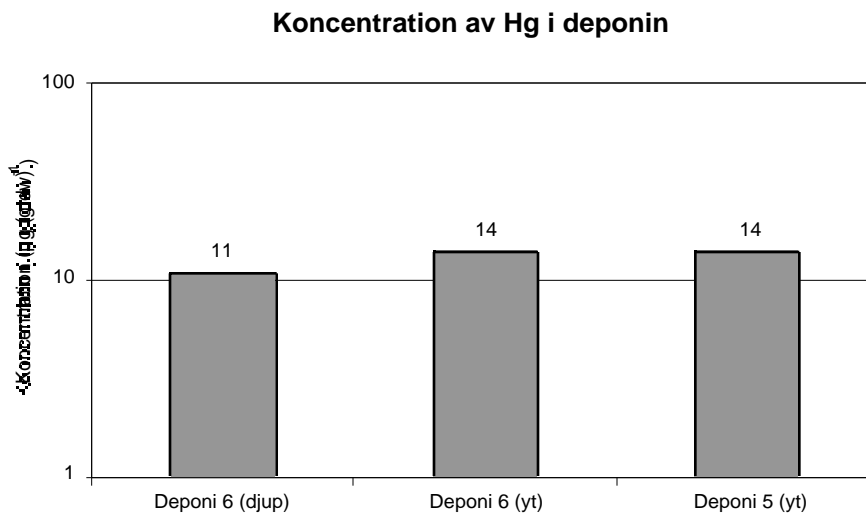


**Figur 5.2** Koncentration av Hg och met-Hg i de sedimentprover som gick till toxicitetstestning.

### 5.3 Deponin



**Figur 5.3** Koncentrationen av PCB i yt och djupprover i deponin.

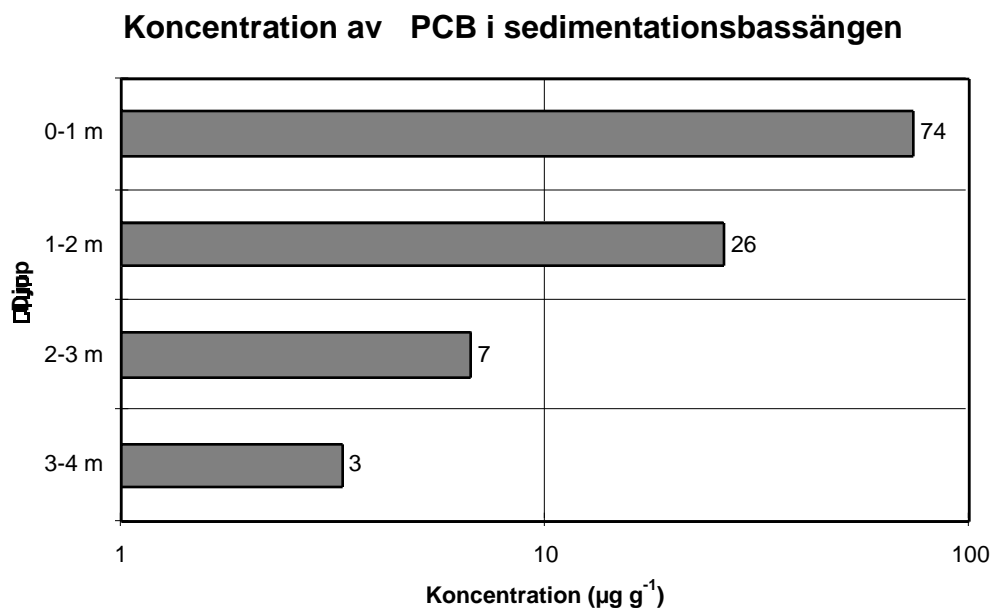


**Figur 5.4** Koncentrationen av Hg i yt och djupprover i deponin.

Medelkoncentrationen av PCB var i deponin  $34 \mu\text{g g}^{-1}$ . Vid en jämförelse med figur 4.4 kan ses att de funna koncentrationerna i deponin motsvarar de koncentrationer som finns i sedimenten in den inre delen av viken.

Den totala mängden PCB i deponin uppskattades till **350 kg**. Medelhöjden var 3.3 m och ytan  $16\,000 \text{ m}^2$  och materialet hade en torrsubstans på ca  $200 \text{ kg m}^{-3}$ . En uppskattning av mängden Hg i deponin ger ett värde på omkring **140 kg** baserat på ett medelvärde på  $13 \mu\text{g g}^{-1}$ . Andelen met-Hg av Hg var 0.16% (yt) i det prov där met-Hg mättes.

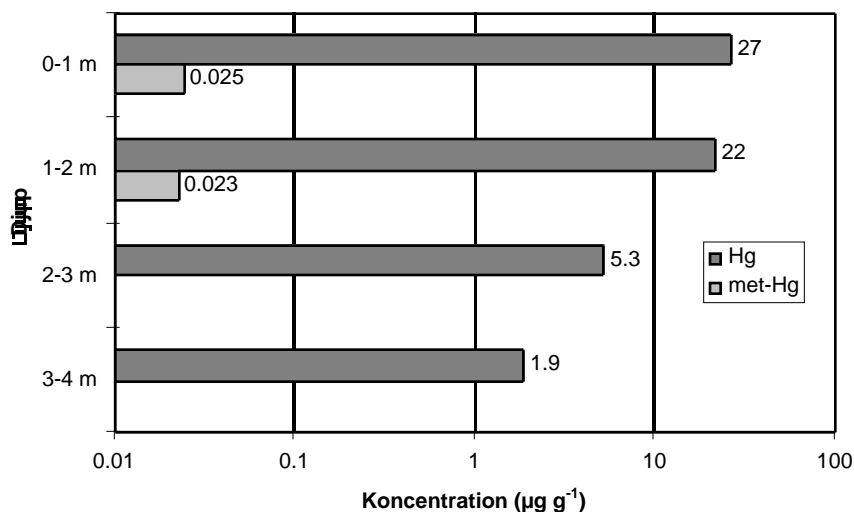
#### 5.4 Sedimentationsbassängen



**Figur 5.6** Koncentration av PCB i de fyra lagren i sedimentationsbassängen.

Koncentrationen av PCB i sedimentationsbassängen avtog signifikant med djupet. Detta är förmodligen en återspeglning av den historiska användningen av PCB-innehållande returpapper. Ytan på sedimentationsbassängen var 22 500 m<sup>2</sup> och materialet hade en torrsubstans på 200 kg m<sup>-3</sup>. Den genomsnittliga mäktigheten av fiber i sedimentationsbassängen var ca 2 m. Eftersom mätningar gjordes ända ned till 4 m djup så togs även dessa två djupare lager med i beräkningen. Mängden PCB i varje 1 m lager beräknades separat och adderades sedan. Den totala mängden PCB i sedimentationsbassängen uppskattas till **500 kg**. Ett kompletterande prov från sedimentationsbassängen (Sed.bassäng 10 djup) gick till toxicitetstestning. Koncentrationen av PCB i detta prov var endast 0.7 µg g<sup>-1</sup>.

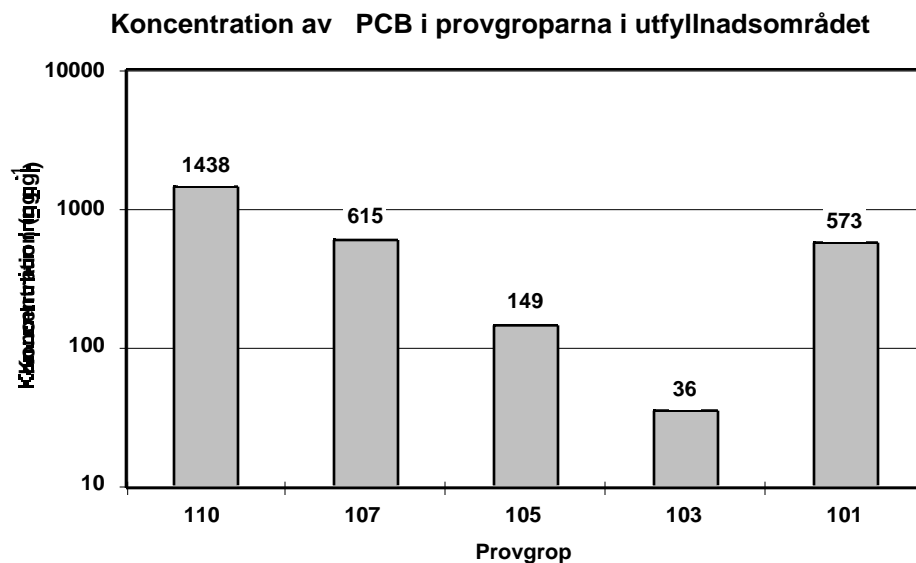
### Koncentration av Hg & met-Hg i sedimentationsbassängen



**Figur 5.7** Koncentration av Hg och met-Hg i de fyra lagren i sedimentationsbassängen.

En liknande avtagande trend med djupet observerades för Hg. Andelen met-Hg av Hg var låg, 0.1 % i de två översta lagren. Med samma beräkningar som ovan uppskattades den totala mängden Hg i sedimentationsbassängen till omkring **300 kg**.

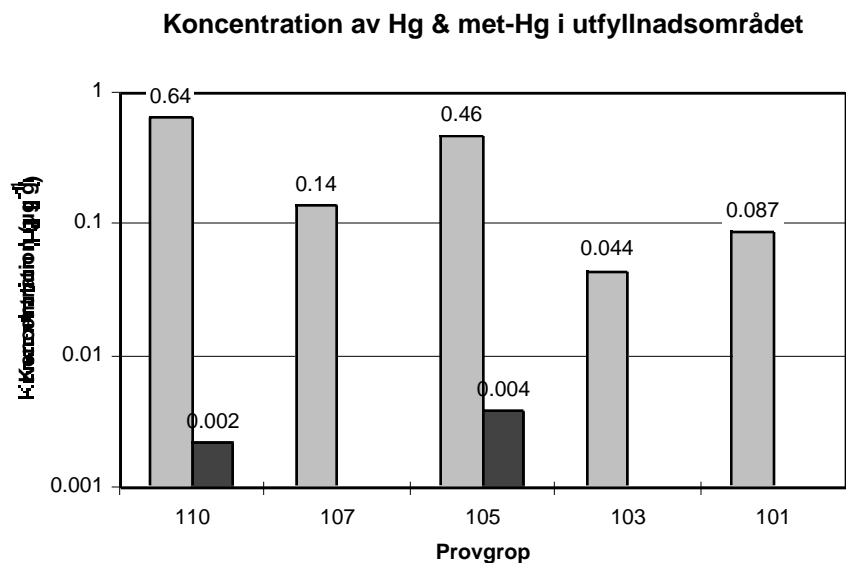
## 5.5 Utfyllnadsområdet



**Figur 5.8** Koncentration av PCB i de olika provgroparna i utfyllnadsområdet.

I utfyllnadsområdet var koncentrationerna av PCB förhöjda men varierande. Dock fanns inte någon punkt med kraftigt förhöjda koncentrationer liknande de högsta i sedimentationsbassängen, deponin och sedimenten. På grund av den stora variationen och svårigheten att göra några antaganden rörande koncentrationernas fördelning måste uppskattningen om den totala mängden PCB ses som ett mycket osäkert värde. Områdets yta är 22 500 m<sup>2</sup> och den genomsnittliga mäktigheten ca 3.6 m. Med de uppmätta halterna torde den totala mängden vara omkring **20 kg PCB**. Medelkoncentrationen var ca 0.6 µg g<sup>-1</sup>.

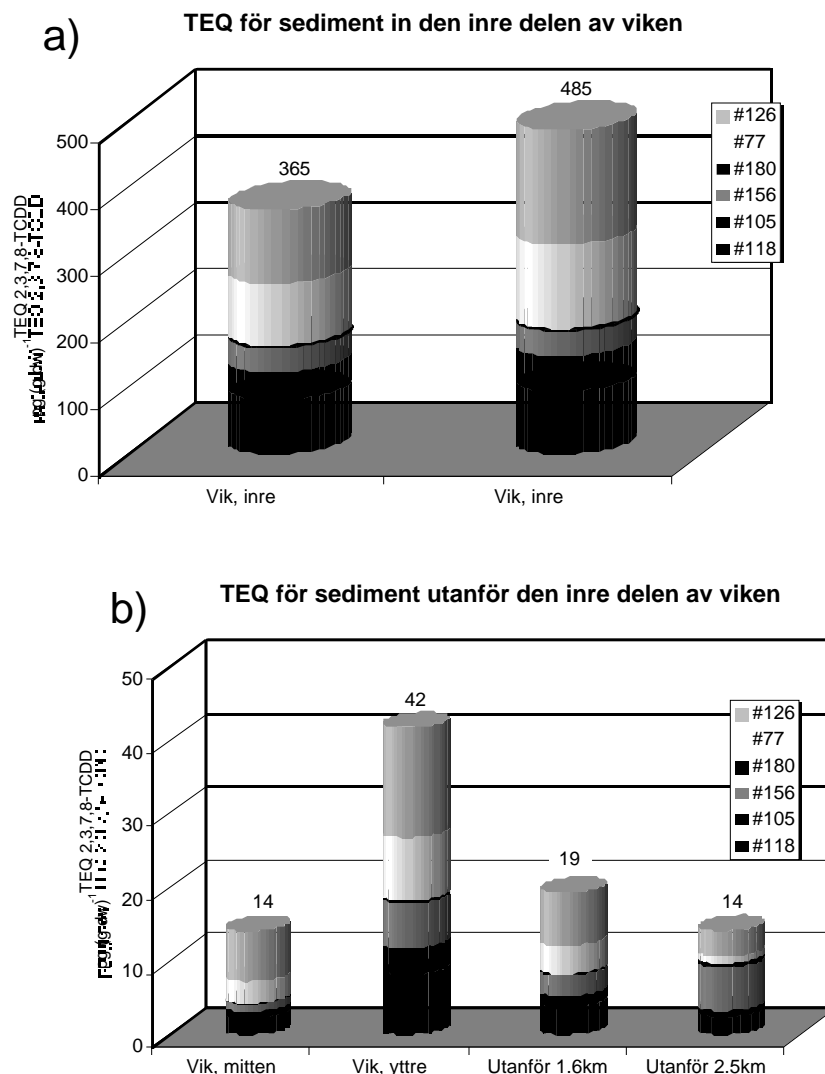
Också koncentrationen av Hg i utfyllnadsområdet var väsentligt lägre än i sedimentationsbassängen. Spridningen var också relativt stor och andelen met-Hg var 0.3 % respektive 0.8 % för de två prover där met-Hg mättes. För Hg bör den totala mängden i utfyllnadsområdet röra sig om ca **10 kg Hg**. Medelkoncentrationen var ca 0.3 µg g<sup>-1</sup>.



**Figur 5.9** Koncentration av Hg och met-Hg i de olika provgroparna i utfyllnadsområdet.

### 5.6 Toxiska ekvivalentfaktorer hos sediment.

Som jämförelse till de utvecklingskador som presenteras nedan redovisas här toxiska ekvivalentfaktorer (TEQ) för sediment i vilka ett antal PCB-kongener med dioxin-liknande effekt har analyserats. De plana PCBerna (#77 och #126) stod för ungefär hälften av dioxineffekten. Det skall dock komma ihåg att ytterligare ett antal PCBer, t. ex. #123 och #189, har dioxin-effekt men dessa är inte analyserade i denna studie. Det visade sig också att de riktigt förhöjda TEQ-nivåerna endast återfanns in den inre delen av viken (Figur 5.10 a och b). Provet från mitten av viken skiljde sig inte alls från de två prover som var tagna utanför viken.



**Figur 5.10 a och b.** Toxiska ekvivalentfaktorer för sediment från den inre delen av viken (a) och i sediment från de yttre delarna samt utanför viken (b). Medelvärden för TEQ för kroniska och subkroniska effekter är tagna från Ahlberg et al. (1994).

## 6 Toxicitet i och omkring Örserumsviken

### 6.1 Sammanfattande slutsatser - toxicitet

Även i ett "välkänt" kontaminerat område för specifika föroreningar, i detta fall PCB och kvicksilver, så är kemiskt analytiskt arbete ej tillräckligt för att karakterisera området med avseende på en riskanalys. Biologiska effektmätningar behöver tillföras för att exponeringssituationen och kontaminerings graden skall kunna utvärderas.

Strategin som har använts här, att fraktionera ett Total-extrakt för att söka efter ansvariga toxiska substanser/substansgrupper har fungerat utmärkt eftersom den fraktion som innehåller PCB strukturerna har kunnat jämföras med andra fraktioner. I detta sammanhang har en "dold" toxicitet upptäckts som definitivt ej är försumbar, den i Poly-fraktionen. Faktum är att vissa resultat under dessa undersökningar indikerar att PCB i Di-fraktionen ej är ensamt ansvariga

för de biologiska effekterna, andra biologiskt potenta föroreningar kan alltså föreligga även i denna fraktion.

De viktigaste slutsatserna i punktform:

- ❑ Den största toxiciteten återfanns i sedimentationsbassängen. Gradienter av avtagande toxicitet återfanns både i sediment och sedimentfällmaterial. (se Figur T18 nedan)
- ❑ Mono-fraktionen motsvarar en relativt mycket liten andel av mortalitet och utvecklingsskador i Örserumsviks-området.
- ❑ Poly-fraktionen står för huvuddelen av utvecklingsskadorna/mortalitet och denna fraktion kan tillsammans med Di-fraktionen ge upphov till en ytterligare ökad mortalitet. Synergistiska effekter förekommer således i Örserumsviken mellan substanser/substansblandningar.
- ❑ Poly-fraktionen och ej Di-fraktionen är sannolikt i huvudsak ansvarig för spridandet av EROD inducerande ämnen via sestonpartiklar från Örserumsviken. Metaboliter (ex. mikrobiella) av PCB kan dock stå för olika typer av toxicitet i och utanför Örserumsviken. Detta återstår att undersöka om potensen i Poly-fraktionen är indirekt beroende av PCB kontamineringen eller om den utgörs av en helt fristående substans eller substansblandning.
- ❑ En pilotstudie visade att mycket stor toxicitet fanns i en mindre fettlösliga fraktionen som renas bort från proverna innan fraktionering.

Eftersom Poly-fraktionen uppvisade den högsta biologiska "störningsförmågan" i Örserumsviken bör denna fraktion undersökas vidare. Den lämpligaste strategin är då, i analogi med dessa studier, att dela upp denna fraktion vidare kemiskt för att selektera ut en (eller flera likvärdiga) fraktion som uppvisar var den mest biologiskt potenta strukturen återfinns. Denna fraktion kan sedan analyseras kemiskt och strukturellt och slutgiltigt kan den/de misstänkta strukturen verifieras för sin biologiska effekt genom att exponera försöksdjur för ren substans. Vidare undersökningar borde också inkludera att klargöra PCB strukturens "ansvarsdel" för de biologiska effekterna som uppkommer av Di-fraktionen.

## 6.2 MATERIAL OCH METODER

### 6.2.1 Undersökta extrakt och fraktioner därav

Parallellt med de kemiska analysena har toxiciteten undersökts i de olika matriserna insamlade i Örserumsviken. Matriser som har undersökts med avseende på toxicitet är deponin, utfyllnadsområden, sedimentationsbassängen och bottensediment, samt sestonpartiklar i och utanför Örserumsviken. Även sestonpartiklar från en referens lokal, Långviken, Loftahammar har inkluderats i toxicitetsundersökningarna. I de allra flesta fall har 2-3 olika doser av ett organiskt extrakt undersökts för att, om möjligt, erhålla åtminstone en dos på den linjära delen av dos-respons kurvan för de undersökta biologiska effektvariablerna. En jämförelse med extraktion av lösta substanser *in situ* med hjälp av semipermeabla membran (SPMD) har dessutom genomförts för en station i och en utanför Örserumsviken, samt för referens lokalen.

Flera olika typer av extrakt från en eller flera matriser har nyttjats i dessa toxicitetsundersökningar. Samtliga fasta matriser extraherades med toluen. För att preferentiellt undersöka möjliga toxiska substanser som kan antagas att uppvisa en mycket hög lipofil karaktär och därmed ha egenskaper som gynnar en hög biokoncentrations faktor för biota i en fältsituation har i huvudsak toluen extrakten undersökts efter passage genom en SiO<sub>2</sub>-pelare (Si-pelare). Vidare, för att få information om ansvariga substanser/substansgrupper, vid eventuellt funna biologiska effekter, har detta extrakt fraktionerats till tre olika fraktioner,



nämligen alifat/monoaromat-, diaromat- och polyaromat-fraktion. Av prioriterat intresse har då varit diaromatfraktionen, som innehåller PCB strukturerna, dvs den substansgrupp som främst anses kontaminera Öresrumsviken och där resurserna för de kemiska analyserna härför har fokuserats, se ovan. Dessutom jämfördes i ett försök toxiciteten i extrakten före och efter passage genom Si-pelaren. För provtagning av de olika matriserna samt fraktioneringsarbetet med toluen extrakten hänvisas till ovan, där det kemiska arbetet har beskrivits i detalj.

### 6.2.2 Biologiskt test-system

Som biologiskt testsystem i dessa undersökningar har använts de unga livsstadierna hos en benfisk, regnbåge (*Oncorhynchus mykiss*). De kanske två huvudsakliga fördelarna med detta val är, dels att ett ryggradsdjur har använts som borgan för ett väl utvecklat enzymsystem för biotransformation av olika miljögifter (en process där ofta de mest toxiska substanserna av stabila organiska miljögifter bildas och kommer till uttryck) och dels att testsystemet är ett *in vivo* system där olika integrerade biokemiska och fysiologiska processer kan komma till uttryck som resultat av en toxisk påverkan.

### 6.2.3 Exponerings-system

Som exponeringsmetodik användes den av oss utvecklade nanoinjektions tekniken (Åkerman och Balk 1993, 1995). Metodiken är baserad på injektion in i det nyligen befruktade fiskäggets gulesäck av en substans, substansblandning eller som i dessa undersökningar ett extrakt, löst i triolein. Injektionerna utföres med hjälp av glaskapillärer gjorda av aluminiumsilikat. I Figur T2 visas ett fotografi av injektion i ett nybefruktat regnbågsägg. Eftersom lipiden triolein utgör en endogen huvudbeståndsdel i fiskäggets gula och eftersom injektionsvolymen endast är 0.1 % (54-82 nanoliter) av äggets volym samtidigt som aluminiumsilikat pipetten har en penetrerande spets på endast några få µm är inga negativa effekter av exponeringstekniken möjliga att observera. Injektionen av enbart "bäraren" triolein i normala (kontroll) ägg hos regnbåge ger således ej upphov till några biologiska effekter. För att minimera mekanisk påverkan och störning på äggen dels av injektionen och dels i samband med senare visuella undersökningar under stereolupp av det utvecklande embryot, är äggen placerade i en 1 %-ig agarose gel med ett bestämt standardiserat avstånd mellan individerna. (Denna hantering skyddar sannolikt också ägg-grupperna för eventuella sekundära infektioner som följd av en ökad mortalitet som resultat av exponeringen (eller bakgrund) under embryo-utvecklingen. Dock, döda ägg plockas regelbundet ur försöksupställningen för att ytterligare minimera infektionsrisken). Nanoinjektions tekniken har nyligen blivit jämförd med andra exponeringstekniker av unga livsstadier hos fisk, inkluderande andra injektionstekniker, och funnits vara mycket god (Walker *et al.* 1996).

Eftersom injektionen utföres, direkt efter befruktning och vatten svällning, till gulesäcken under de mycket tidiga cellklyvningarna kan det anses att metoden "härmar" modersexponering på ett fullgott sätt (Walker *et al.* 1996). Eftersom konsumeringen av gulan för många arter framförallt är fokuserad på tiden efter kläckning, ofta cirka 80 % under denna tid, kan det också anses att exponeringen "härmar" upptag av antropogena substanser under fiskens larvstadier. Vidare, eftersom injektionen utföres, som påpekats ovan, till gulesäcken så kan konstateras att vid en funnen biologisk effekt, såsom exempelvis etoxyresorufin O-deetylase induktion (en cytokrom P-450 aktivitet), så indikeras starkt att substansen/substansblandningen är biotillgänglig. Detta kan skrivas eftersom den biologiska effekten förutsätter, i detta fall, att en passage över flera biologiska membran har förekommit. En cytokrom P-450 induktion baseras på bindning till en intra-cellulär belägen receptor för substansen/substanserna, vilket är ett obligat krav för att denna typ av induktion skall komma till uttryck.

Det är troligt att, i generella termer, det kan anses att de unga livsstadierna, embryo- och larv-utveckling, är bland de mest känsliga för antropogena substanser och substansblandningars påverkan. Samtidigt ur ett ekotoxikologiskt perspektiv är ju det uppenbart att störningar av reproduktionen är att anse som, troligtvis, den mest allvarliga skada som ett ekosystem kan utsättas för.

#### 6.2.4 Biologiska effekt variabler

Toxicitets variabler som har undersökts i regnbåge är mortalitet fram till och med kläckning samt utvecklingsskador under embryoutvecklingen fram till och med utvecklingsstadiet, nykläckta larver. Vidare har leverns totala aktivitet av katalas och etoxyresorufin O-deetylering (EROD) analyserats i larverna vid cirka 80 % gulesäckskonsumtion.

Provtagning av regnbågarnas lever utfördes genom att levern dissikerades ut från larver som hade dödat genom att klämma åt bakom huvudet med en pincett. Dissektionen utfördes sedan direkt i 0 °C isotonisk salt lösning under en stereo-lupp (Wild M 8 stereo-mikroskåp, 6-50 X) med hjälp av instrument för mikro-dissektions arbete från Fine Science Tools, Heidelberg, Tyskland. Lever från 3 djur placerades i 300 µl 0.25 M sukros vid 0° C och homogeniserades (Potter-Elvehjem 0.5 ml, avstånd 0.05-0.10 mm teflonpistill-glas) 4 ggr upp och ner vid 400 rpm vid 0° C. Homogenatet alikvoterades upp och frystes omedelbart ner till -196°C i flytande kväve. Senare (>60 min) fördes proverna över till en lågtemperatur frysbox (-120 °C) där de förvarades tills de snabbtinas för de enzymatiska analyserna.

Katalas är en enzymatisk aktivitet som speglar cellens förmåga att bryta ner väteperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Katalas har analyserats med väteperoxid som substrat enligt Bergmeyer 1995, i en Hitachi U-3200 spektrofotometer. Väteperoxid bildas naturligt (endogent) i många celltyper men kan bildas i ökad utsträckning vid exponering för många olika organiska miljögifter. En induktion av katalas kan högst sannolikt ses som ett sätt för cellen att försöka skydda sig mot nedbrytnings-/sönderfalls-produkterna av väteperoxid som annars ger upphov till syreradikaler i cellerna. Dessa syreradikaler är mycket reaktiva och attackerar olika cellulära strukturer varav attackerna på det genetiska materialet kanske är att anses som de allvarligaste.

Etoxyresorufin O-deetylering är en marköraktivitet som visar på en form av cytokrom P-450 aktivitet. EROD analyserades enligt Prough et al. 1978 med hjälp av en Jasco ST 777 spektrofluorimeter. Cytokrom P-450 familjen av enzymer metaboliserar många endogena ämnen men har också en mycket central roll i avgiftningsprocessen för många miljöföroreningar. Aktiviteten som dessa enzymer utför utgör vanligtvis det första steget i en metabolisk transformering av miljögifter som, ofta efter ytterligare enzymatisk biotransformering, möjliggör att substansen kan utsöndras genom att dess vattenlöslighet har ökat i tillräcklig grad. Substratet etoxyresorufin är "syntetiskt" och speglar framförallt en inducerbar form av cytokrom P-450 gruppen av enzymer, nämligen CYP 1A. Induktionen av denna aktivitet visar således på exponering för vissa antropogena substanser och därmed en ökad risk för störningar i den normala metabolismen av endogena ämnen, såsom steroid hormoner, samt en ökad risk för bildandet av reaktiva intermediärer i cellerna och därmed risk för olika skador på det genetiska materialet, RNA och DNA. En hämning av cytokrom P-450 aktiviteten kan också utgöra ett allvarligt hot mot den normala metabolismen av endogena ämnen såsom exempelvis syntesen av de könliga steroidhormonerna. Graferna för de enzymatiska variablerna anger de olika doserna utmed x-axeln. Vanligtvis är det en faktor 20 mellan de olika doserna för respektive Total-extrakt eller fraktioner därav.

Spridningsmättet som anges i samtliga grafer för de enzymatiska analyserna är ett 95 %-igt konfidensintervall uträknat med hjälp av t-fördelning och antal frihetsgrader. Analyserna är i de allra flesta fall baserade på 15 individer fördelade på 3 poolade lever i 5 grupper (n=5). Varje grupp analyserades minst i duplikat och de statistiska beräkningarna baserades på ett medelvärde från dessa analyser. Totalt startades 4 olika försök (4 försöksupställningar), varje försök med en ägg-grupp från regnbåge lekmogen i december, januari, mars och maj. Varje ägg-grupp utgjordes av ägg från en hona befruktad med mjölke från en hanne, för att minska den biologiska spridningen i materialet och därmed öka känsligheten.

Kontrolldjuren, injicerade med bäraren triolein, uppvisade ingen skillnad för variabeln katalas mellan de olika ägg-grupperna, dvs. från de olika föräldradjuren.

För EROD aktiviteten uppvisade de olika ägg-grupperna en mycket liten, men dock statistisk skild "bas-aktivitet". Faktum var att djur lekmogna under tiden december, januari, mars och maj uppvisade en minskning av den normala "endogena bas-aktiviteten", 2,79, 1,91, 1,30 och

1,05 pmol/min x lever, respektive. Dock, när ett antal kontroll försök med flera olika extrakt och fraktioner därav injicerades i de olika ägg-batcherna visade resultaten klart att samma induktionsgrad (procent av kontroll gruppen) uppkom i de olika ägg-batcherna för de olika respektive extrakten (redovisas ej). För att enkelt kunna redovisa och jämföra de olika försöken (de 4 försöksupställningarna) redovisas härför induktionen/hämningen som procent av respektive kontroll.



## 6.3 Resultat

### 6.3.1 Mortalitet och utvecklingsskador

I Figur T1 och T3 presenteras toxicitets variablerna mortalitet fram till och med kläckning samt utvecklingsskador under embryonal-utvecklingen fram till och med kläckning. Figur T1b visar förklaringar för dessa variabler och är därför också gällande för Figurerna T3 och T4. I Figur T2 redovisas också fotografiskt exempel på några av de vanligaste utvecklingsskadorna som extrakt från Örserumsviken kan ge upphov till. Utvecklingsskador som observerades i ökad omfattning som resultat av exponering för extrakten i dessa undersökningar var av typen, subkutant ödem runt gulesäcken, blödningar och/eller störningar i blodcirkulationen, utfällningar i gulan (precipitat), deformerade käkar och ryggradskrökningar.

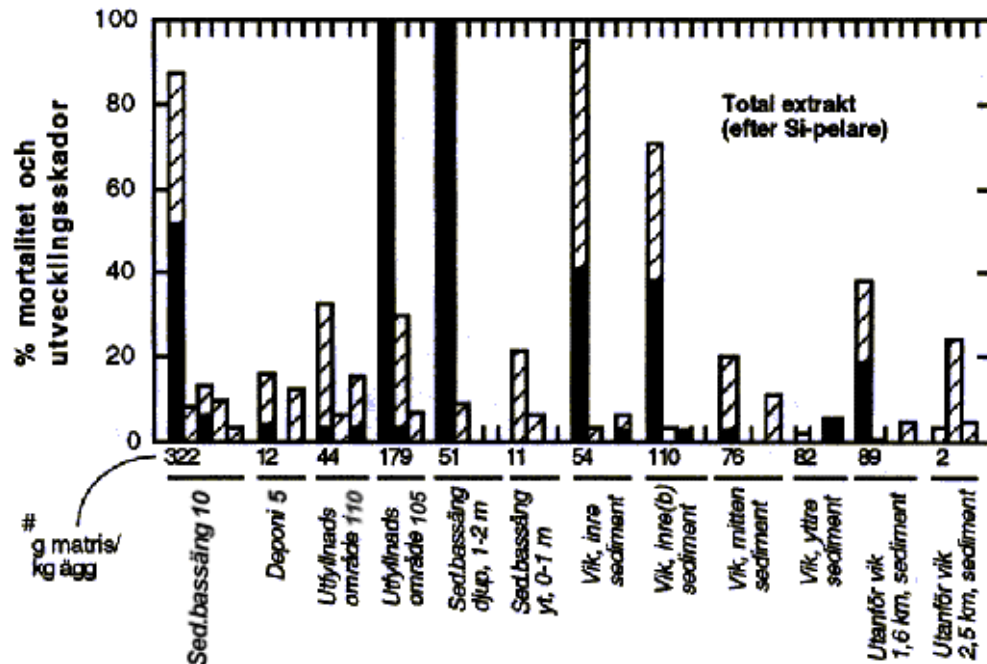
Med hänsyn tagen till de olika mängderna extrakt (dvs. egentligen motsvarande mängd torr matris) som har injicerats per kg nybefruktat och vattensvällt ägg kan antagas att utfyllnadsområde 105 och sedimentationsbassängen utgör det mest toxiska av de undersökta områdena. Vidare kan sedimentet i den inre viken anses att komma därefter i toxicitet. Sedimentationsbassäng 10 är giftig, dock går den ej att skilja från Deponin 5 på grund av för få högre doser undersökta från denna station. Vidare kan utläsas, ur Figur T1, att den relativa förmågan hos de undersökta matriserna att framkalla mortalitet och utvecklingsskador avtar relativt brant när man förflyttar sig från de inre delarna till de yttre delarna, av Örserumsviken. Det bör dock poängteras, direkt här, att undersökningarna som presenteras i Figur T1, är baserade på extraktet som hade passerat en Si-pelare och där en stor del av toxiciteten uppenbarligen "förloras", dessa resultat presenteras i Figur T4. Således, vid ett förfarande där de **något** mindre hydrofoba substanserna inkluderas i toxicitets undersökningen för variablerna, mortalitet och utvecklingsskador, är det ej säkert att toxiciteten uppvisar en lika brant minskning när man förflyttar sig från de inre delarna till de yttre delarna, av Örserumsviken.

Nedan, visas en gemensam Figur legend för variablerna mortalitet och utvecklingsskador som de presenteras i Figur T1, T3 och T4.

-  mortalitet fram till kläckning
-  utvecklingsskador (se fotografiska exempel på olika skador i Figur T2)
- # högdos angivet, spädning 20 ggr till nästa dos, respektive ytterligare 20 ggr till näst-nästa dos (tot. 400ggr), därefter, i förekommande fall, 10 ggr spädning till respektive efterkommande doser (dvs. tot. 4000 och 40000 ggr spädning).

**Figur T1b.** Gemensam figur legend för analyser av mortalitet och utvecklings-skador hos de unga livsstadierna av regnbåge.

Toxicitet hos Total extrakt (toluen) av olika matriser från Örserumsviken.



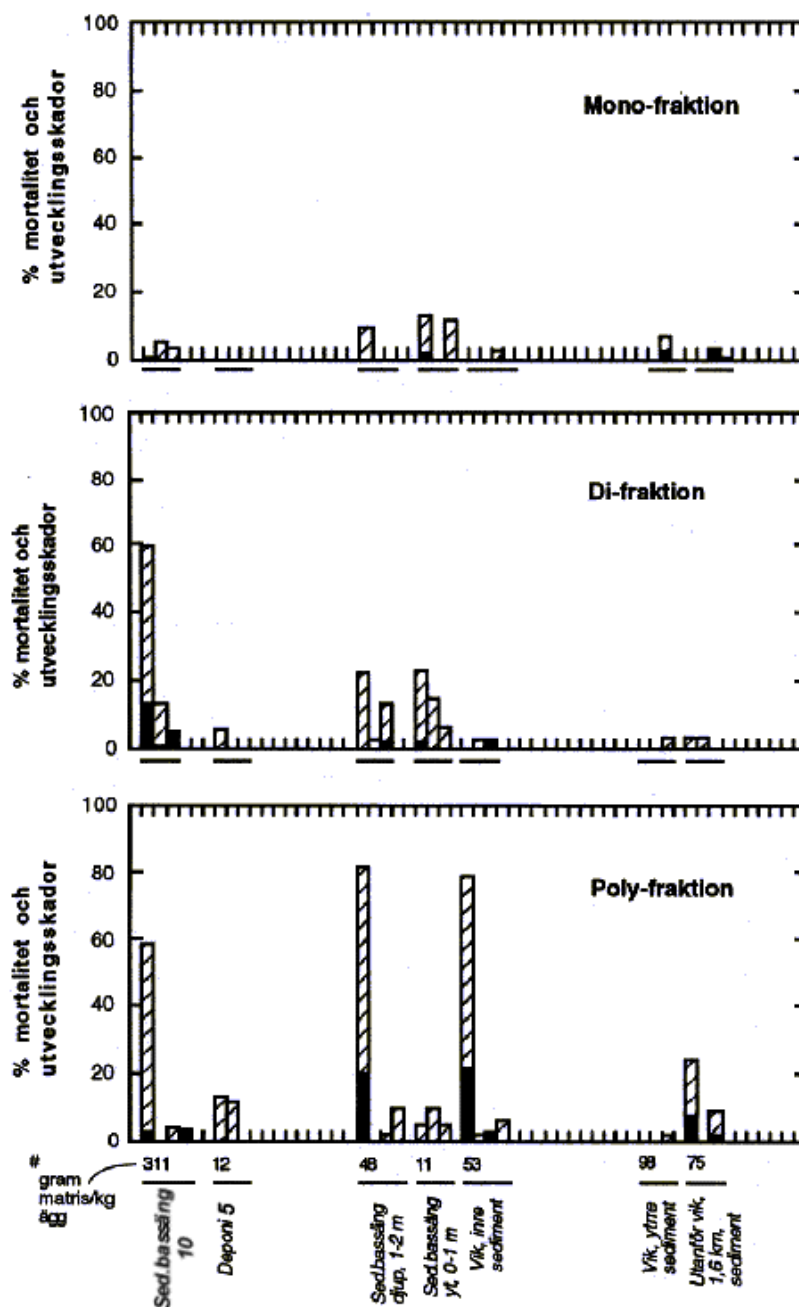
**Figur T1.** Mortalitet och utvecklingskador hos nyckläckta regnbågs-larver injicerade med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare. Extrakten framtofs från olika matriser från olika delar av, ovanför och utanför, Örserumsviken. Resultaten presenteras som procent mortalitet och utvecklingskador över kontrollgruppernas (bakgrunden subtraherad). Vik inre (b) står för ett område i den yttre delen av den inre viken. För stapelförklaringar se ovan gemensamma legend i Figur T1b.

Således, för några av de undersökta matriserna (Sedimentationsbassäng 10, deponi 5, sedimentationsbassäng djup 1-2 m, sedimentationsbassäng yt 0-1 m, vik inre, vik yttre och utanför vik 1,6 km) undersöktes också ett fraktionerat toluen extrakt som hade passerat en Si-pelare. Fraktionerna som framtofs var monoaromat-/alifat-fraktion (Mono-fraktion), diaromatfraktion (Di-fraktion) samt en polyaromatfraktion (Poly-fraktion). En målsättning med dessa studier var att utröna huruvida diaromatfraktionen motsvarade/"stod för" toxiciteten jämfört med de andra fraktionerna och jämfört med det totala extraktet. Bakgrunden till detta var att eftersom diaromatfraktionen, som innehåller PCB strukturerna, dvs den substansgrupp som främst anses kontaminera Örserumsviken, är av ett prioriterat intresse i dessa undersökningar. Resultaten presenteras i Figur T3 och visar att av de tre undersökta fraktionerna innehåller monoaromat-/alifat-fraktionen relativt klart minst förmåga att framkalla mortalitet och utvecklingskador. Sed.bassäng 10 verkar innehålla substanser som på ett likvärdigt sätt har förmåga att framkalla utvecklingskador både i diaromatfraktionen och i polyaromatfraktion. Vid studier av sedimentationsbassängen, inre viken och utanför viken (1,6 km) indikerar de erhållna resultaten att polyaromatfraktionen innehåller substanserna med kraftigast effekter på embryonernas utveckling. PCB stukturerna verkar således, åtminstone ej själva och allena, "stå för" huvuddelen av toxiciteten när det gäller variablerna mortalitet och utvecklingskador i Örserumsviken. Organiska miljögifter spridda i vår miljö har, högst sannolikt, egenskaper som gör att deras effekter i många fall uttrycks i samband med ett mycket komplicerat förhållande, inte bara när det gäller deras koncentrationer utan också, som resultat av additiva och kanske framförallt antagonistiska och synergistiska toxikologiska mekanismer och fenomen. En ytterligare slutsats av de observerade resultaten skulle kunna vara att mortaliteten (Figur T1) är ett resultat av synergistiska effekter av de ingående substanserna i toluen extraktet medan utvecklingskador kan framkallas av enskilda komponenter eller komponentblandningar förekommande i både diaromatfraktionen och polyaromatfraktionen (Figur T3).

**Figur T2.** Fotografier som dels illustrerar injektion med hjälp av aluminium-silikat pipett i ett nybefruktat regnbågsägg och dels exempel på olika utvecklingskador som framkallades i

*ökad frekvens som resultat av exponering för extrakt från Örserumsviken. Se bilaga D sist i rapporten (färgfotografier)*

Toxiciteten hos fraktionerna, alifat/monoaromat (Mono), diaromat (Di) och polyaromat (Poly) från olika matriser vid Örserumsviken.



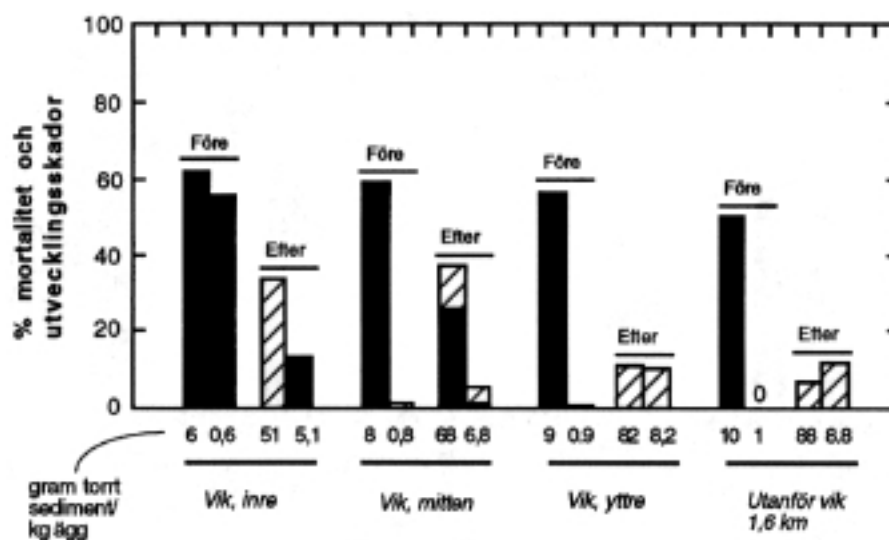
**Figur T3.** Mortalitet och utvecklingskador hos nykläckta regnbågs-larver injicerade med olika fraktioner av ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare. Extrakten och deras fraktioner framtoqs från olika matriser från olika delar av, ovanför och utanför, Örserumsviken. Resultaten presenteras som procent mortalitet och utvecklingskador över kontrollgruppernas (bakgrunden subtraherad).

Som tidigare nämnts, i ett begränsat delförsök under dessa undersökningar analyserades toluen extraktet direkt, dvs utan att låta det passera en Si-pelare. Detta extrakt kan förväntas att innehålla, utöver de starkt hydrofobiska strukturerna, även strukturer med **något mindre**

hydrofobiska egenskaper. Dock skall det påpekas att även dessa substanser har en lipofilitet som gör att de förväntas att tas upp över biologiska membraner och exponera biologisk vävnad i många fall.

Resultaten från dessa försök presenteras i Figur T4 och visar på en mycket hög potens hos dessa extrakt att kunna orsaka biologiska skador. En alikvot av det toluen extrakt som hade passerat en Si-pelare redovisas också i Figur T4 för jämförelse. Resultaten visade att vid samtliga undersökta lokaler (vik inre, vik mitten, vik yttre och utanför vik 1,6 km) var toxiciteten större när extraktet ej hade passerat en Si-pelare. Resultaten indikerade också att denna skillnad var extra stor framförallt i den inre delen av Örserumsviken. (se också en semi-kvantitativ relativ toxicitet i Figur T17, nedan)

#### Jämförelse av toxicitet hos total extrakt före och efter passage genom en SiO<sub>2</sub> pelare.

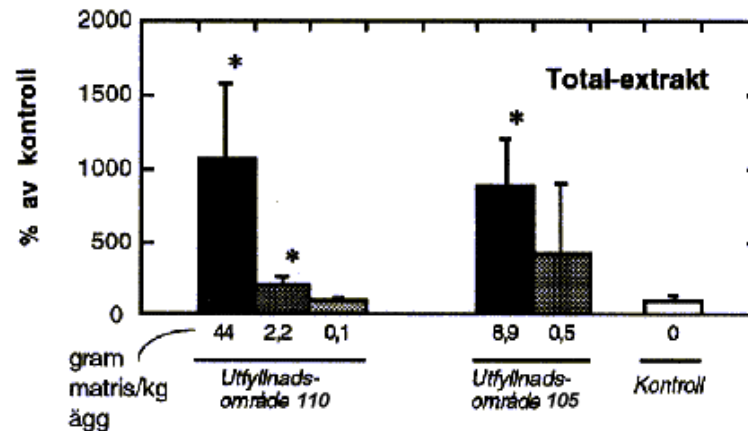


**Figur T4.** Mortalitet fram till och med kläckning samt utvecklingskador hos nyckläckta regnbågs-larver injicerade med ett sedimentextrakt, dels direkt ett toluen total extrakt (Före) och dels ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare (Efter). Bottensedimenten (0-5 cm) var från olika delar av, och utanför, Örserumsviken. Resultaten presenteras som procent mortalitet och utvecklingskador över kontrollgruppernas (bakgrunden subtraherad).

#### 6.3.2 Cytokrom P-450 induktion, analyserat som etoxyresorufin O-deetylerings aktivitet (EROD) i levern

EROD aktiviteten som kunde induceras med Total-extrakt från utfyllnadsområdet presenteras i Figur T5. EROD aktiviteten som kunde induceras med Total-extrakt från sed.bassäng 10 och deponi 5, samt sedimenteringsbassängen presenteras i Figur T6. Resultaten visar tydligt att för samtliga Total-extrakt erhöles ett tydligt dos-respons svar. Noterbart är också den höga potensen för några extrakt att framkalla induktion, för deponi 5 och sedimentationsbassängen erhöles en statistisk säkerställd induktion med extrakt från mindre än 1 gram matris per kg ägg. För ungefär motsvarande dos (0.5 gram) för utfyllnadsområde 105 erhöles ingen statistisk säkerställd induktion, även om medelvärdet var kraftigt förhöjt. Anledningen kan enbart vara den ovanligt stora spridningen som olyckligtvis erhöles vid analyserna av denna grupp och bör således tolkas med viss försiktighet.

#### EROD aktivitet i regnbågslever exponerade för extrakt från utfyllnadsområdet

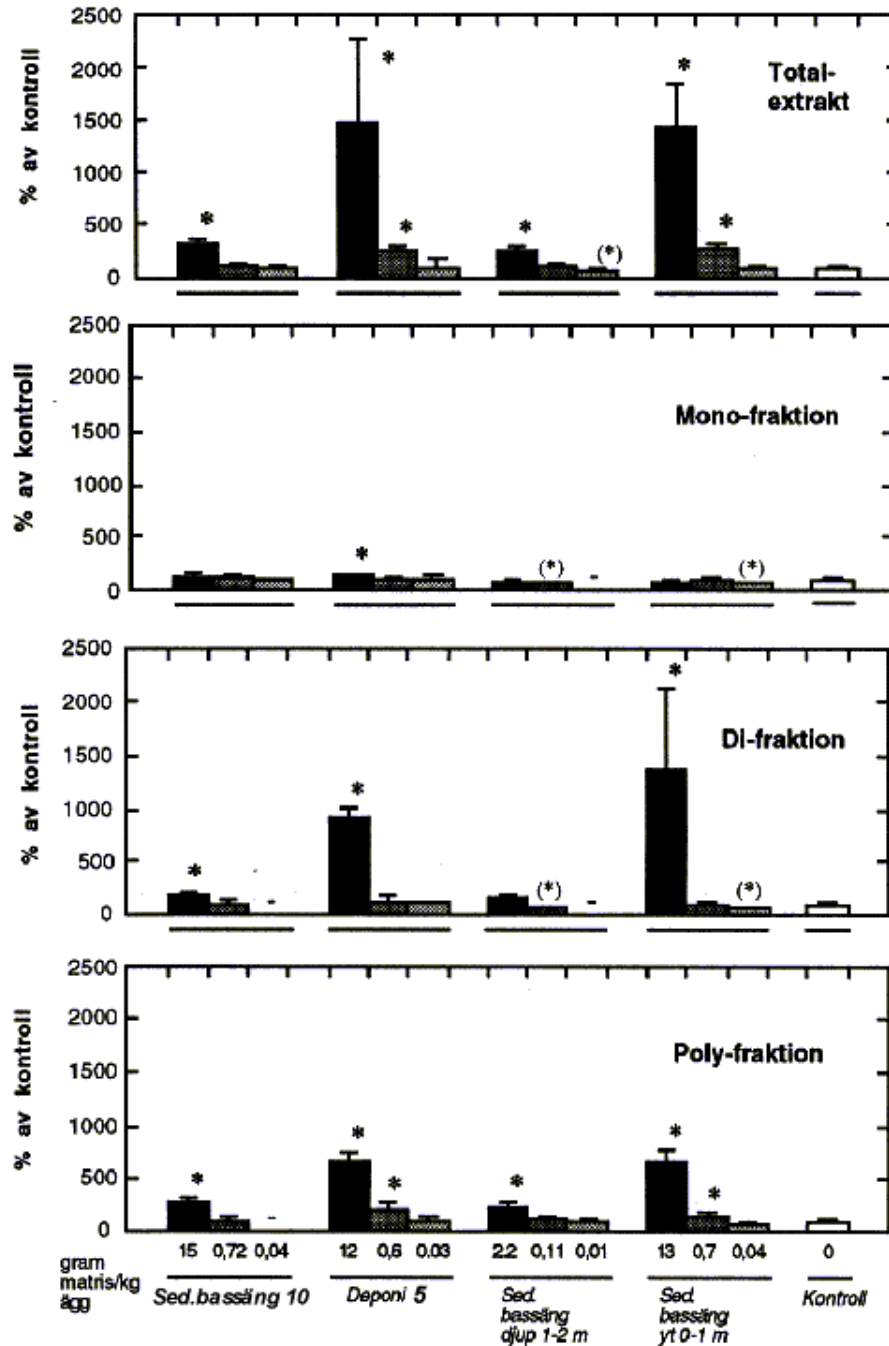


**Figur T5.** EROD aktivitet i levern hos regnbågs-larver injicerade på nybefruktat ägg-stadie i gulesäcken med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare från prover tagna i uttyllningsområdena 110 och 105, presenterat som procent av kontroll larvernans aktivitet. I grafen anges medelvärden och ett 95 %-igt konfidensintervall. \* signifikant ökning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll uträknat mha t-fördelning.

I Figur T6 presenteras resultaten från de fraktionerade extrakten från deponin och sedimentationsbassängen. Vid studier av de framtagna diaromatfraktionerna (läs potentiella PCBer), och dess förmåga att framkalla EROD induktion kan observeras att diaromatfraktionen endast motsvarar en del av den inducerade potensen. Sed.bassäng 10 och sedimentationsbassäng djup 1-2 m, uppvisade förekomst av mer EROD inducerande substanser i Poly-fraktionen jämfört med Di-fraktionen. Det omvända förhållandet verkar gälla för deponi 5 och sedimentationsbassäng yt 0-1 m, där Di-fraktionen uppvisade en något högre EROD inducerande potens. Under dessa undersökningar har Mono-fraktionen undersökts i 33 olika grupper och i inget fall har Mono-fraktionen visat sig ge upphov till EROD induktion, dock med ett undantag. I Figur T3 kan observeras att Mono-fraktionen från deponi 5 gav upphov till en liten (ca 50 %) men signifikant induktion. Vi vet ej vad som kan ligga bakom denna induktion. Noterbart är dock den mycket höga potensen hos Total-extraktet från deponi 5. Således, induktionen kan bero på en avsaknad av fullständig baslinjeseparation vid fraktioneringsarbetet. En annan möjlighet är givetvis en "verklig" förekomst av viss/vissa EROD inducerande substanser i denna fraktion även om det troligtvis hör till undantagen för denna fraktionstyp. I sedimentationsbassängen förekom också EROD hämmande strukturer och dessa verkar komma till uttryck främst vid lägre exponeringsnivåer och kan härledas till Mono-fraktionen och Di-fraktionen. Vidare är det mycket intressant att observera i Figur T6 att summan av Mono-, Di- och Poly- fraktionen mycket väl överensstämmer med induktionen som erhöles av Total-extraktet, och därmed indikerande att vår arbets-strategi är väl fungerande och mycket informativ. (En kompletterande analys med 43 gram matris/kg för Di-fraktionen uppvisade  $1581 \pm 344$  % induktion för sedimentationsbassängen djup 1-2 m. visas ej i Figur.)



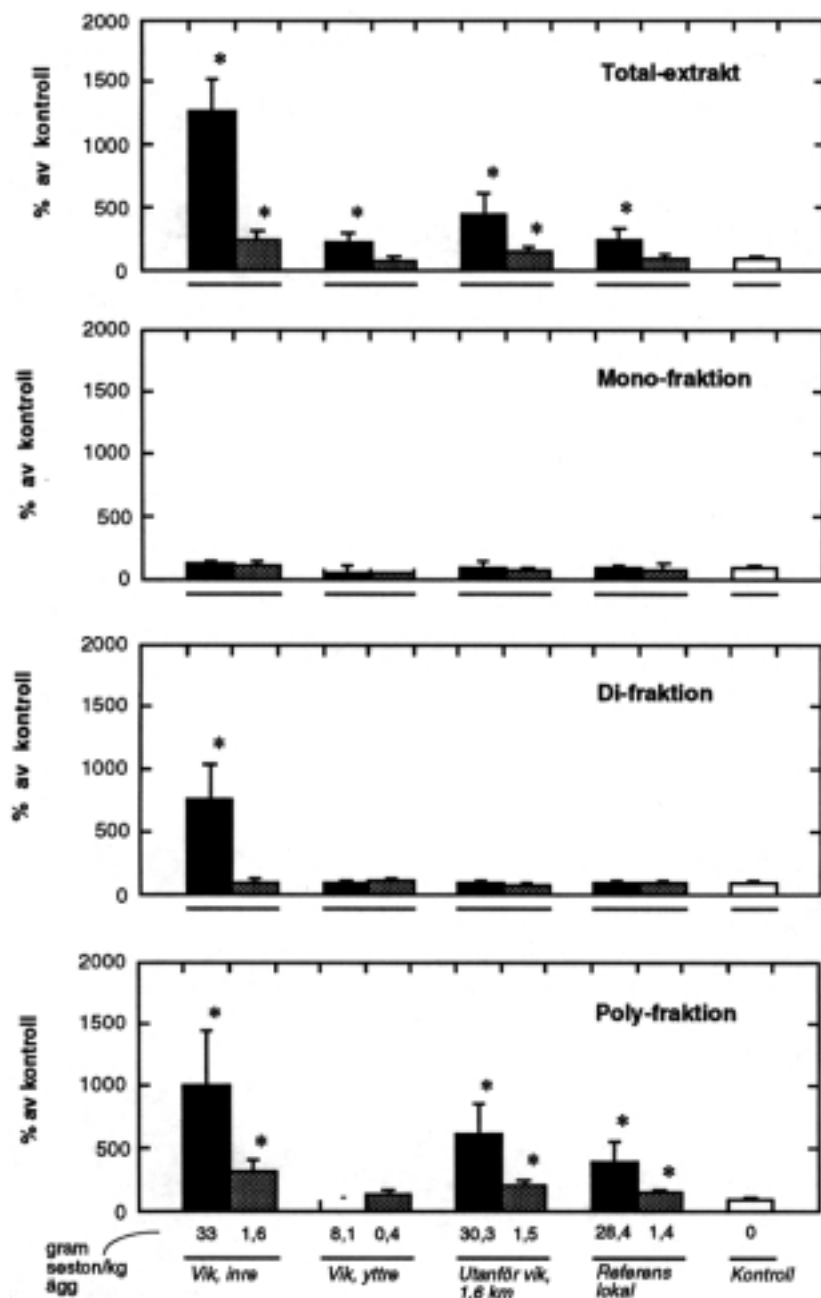
### EROD aktivitet i regnbågslever exponerade för extrakt från deponin och sedimentationsbassäng



**Figur T6.** EROD aktivitet i levern hos regnbågs-larver injicerade på nybefruktat ägg-stadie i gulesäcken med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare (Total) från deponin och området bredvid (sedimentationsbassäng), samt fraktioner därav såsom alifat/monoaromat (Mono), diaromat (Di) [innehållande PCB] samt polyaromat (Poly), presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Graferna anger medelvärde och ett 95 %-igt konfidensintervall. \* signifikant ökning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll uträknat mha t-fördelning. (\*) signifikant minskning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll. - ej analyserat

Transport av EROD inducerande substans(er) på seston partiklar är redovisade i Figur T7. I och utanför Örserumsviken kan det observeras att cirka 1.5 gram av matrisen kan orsaka EROD induktion per kg regnbågsägg. Vid referens lokalen behövs cirka 30 gram för att erhålla motsvarande induktion. Viktigt att notera för referenslokalen i detta sammanhang är att de kemiska analyserna (se ovan) klart indikerar (*tyvärr*) att denna lokal är kontaminerad av kända EROD inducerande substanser (PCBer) och då högst sannolikt även andra antropogena ämnen och således är att anse som en mindre lämplig **relativ** lokal att jämföra med i detta sammanhang. I Figur T7 kan observeras att samtliga seston prover gav upphov till ett dos-respons förhållande för EROD aktiviteten. Noterbart i denna Figur är att Di-fraktionen endast gav upphov till signifikant induktion i den inre viken. Poly-fraktionen, däremot, uppvisade induktion på samtliga stationer. Vik yttre, analyserades dock inte vid den högre dosen för EROD aktivitet i Poly-fraktionen, men eftersom Total-extraktet gav induktion medans Mono- och Di-fraktion inte gav induktion kan vi anta att även Poly-fraktionen i detta fall har en inducerande förmåga. Detta indikerar, förvånansvärt, att PCBer ej är de i huvudsak ansvariga EROD inducerande substanserna som sprids från Örserumsviken via seston partiklar. De/n ansvariga substansen/erna är istället att finna i Poly-fraktionen. Som förväntat kunde inga EROD inducerande substanser återfinnas i Mono-fraktionen från någon av seston proverna. I Figur T7 kan också konstateras den mycket goda överensstämmelsen mellan Total-extraktet och summan av Mono-, Di-, och Poly-fraktionen för respektive sestonextrakt.

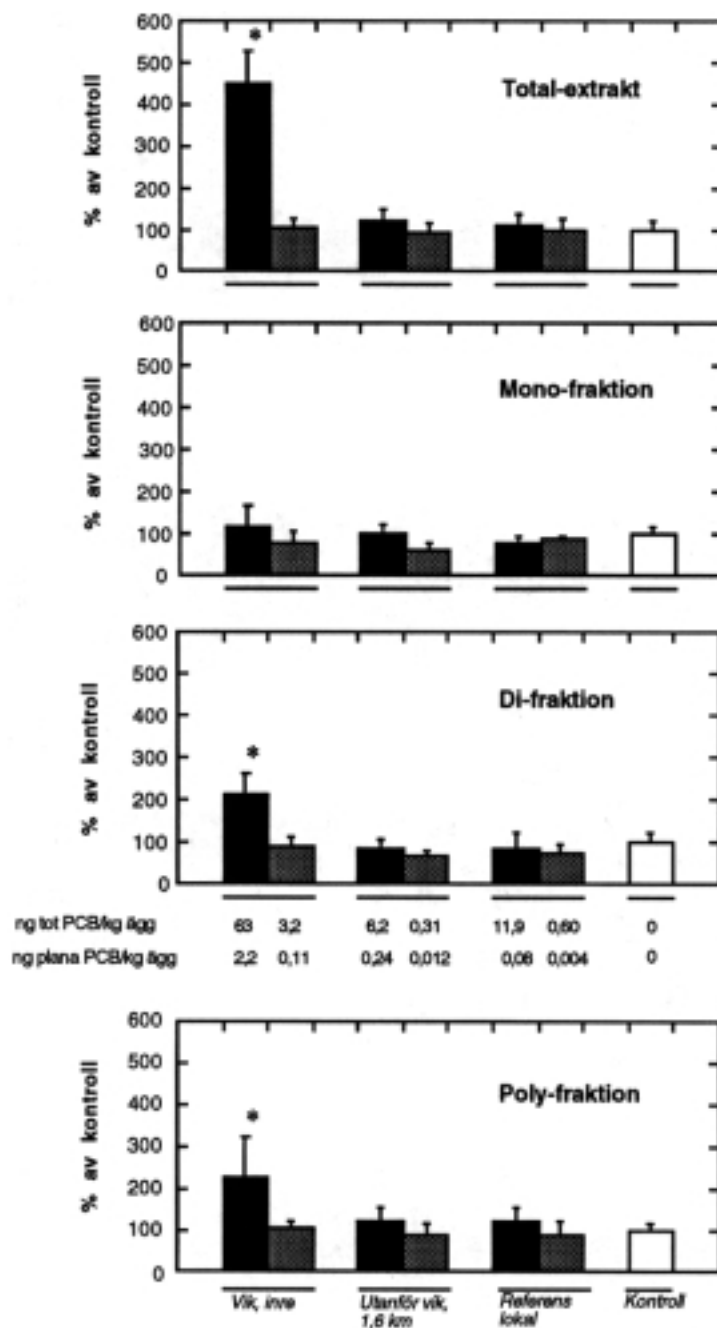
### EROD aktivitet i regnbågslever exponerade för extrakt från sestonfällor



**Figur T7.** EROD aktivitet i levern hos regnbågs-larver injicerade med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare (Total) från seston fällor, samt fraktioner därav såsom alifat/monoaromat (Mono), diaromat (Di) [innehållande PCB] samt polyaromat (Poly), presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Graferna anger medelvärden och ett 95 %-igt konfidensintervall. \* signifikant ökning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll uträknat mha t-fördelning. - ej analyserat

I Figur T8 visas att biota i Örserumsviken är exponerade för en löst fas av EROD inducerande substans(er) eller substansgrupper eftersom de har tagits upp över ett SPMD membran. Här indikeras också att, om PCB är en av de aktiva EROD inducerarna, så förekommer ett "netto upptag" av olika PCBer i biota som ger upphov till induktion. Åtminstone under inledningen på en exponering av Örserumsvikens vatten, vid utdragen exponering kan vissa PCBer anrikas specifikt i djuren som ger upphov till en hämmad EROD aktivitet. Vidare kan antagas, i kombination med de kemiska analys resultaten som också anges i figuren utmed x-axeln för Di-fraktionen, att 2,2 nanogram plana PCBer/kg ägg kan ge upphov till en relativt kraftig induktion när de plana PCBerna tillsammans i detta fall utgjorde cirka 3,5 % av den totala mängden PCB. Dock skall understrykas att denna dos (2,2 ng plana PCBer/kg ägg) är relativt låg och att det därför kan misstänkas att de plana PCBerna ej är ensamt ansvariga för den observerade induktionen i Di-fraktionen i den indre delen av viken. Vid denna station kunde också konstateras att Poly-fraktionen har väl så motsvarande förmåga att framkalla EROD induktion. Att summan av Mono-, Di-, och Poly-fraktionerna motsvarar väl induktionsgraden som uppmättes med Total-extraktet från SPMD provet i den inre viken kan också observeras i Figur T8. Utanför viken eller vid referenslokalen uppvisade SPMD ej tillräcklig förmåga att anrika EROD inducerande substanser, detta trots att substans/substansgrupperna åtminstone i Poly-fraktionen uppenbarligen var förekommande i området (se ovan i Figur T7 för sestonproverna). Generellt kan skrivas, i analogi med de kemiska analytiska resultaten (se ovan), så uppvisar resultaten erhållna för biologiska effekter analyserade efter *in situ* extraktion med SPMD något förvånansvärt svaga effekter. Det finns således anledning att ifrågasätta dessa SPMD slangars förmåga i dessa försök att på ett effektivt sätt ha anrikat de antropogena substanserna.

EROD aktivitet i regnbågslever exponerade för extrakt från semi permeabla membran (SPMD).

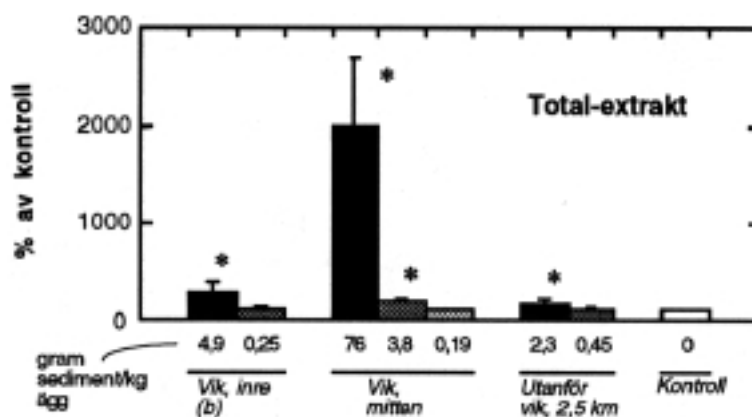


**Figur T8.** EROD aktivitet i levern hos regnbågs-larver injicerade på nybefruktat ägg-stadie i gulesäcken med ett total hexan extrakt (Total) från SPMD (triolein), samt fraktioner därav såsom alifat/monoaromat (Mono), diaromat (Di) [innehållande PCB] samt polyaromat (Poly), presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Graferna anger medelvärden och ett 95 %-igt konfidensintervall. \* signifikant ökning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll uträknat mha t-fördelning.

För samtliga undersökta bottensediment lokaler erhöles ett tydligt dos-respons samband för larvernas EROD aktivitet i levern när extrakt motsvarande större mängd sediment hade injicerats i de nybefruktade fiskäggen (Figur T9 och T10). En minskande trend tycks också föreligga (minskande medelvärden för EROD aktivitet) för stationerna vid förflyttning från de inre delarna av Örserumsviken till stationen utanför viken. Mindre sediment extrakt än från cirka 0.5 gram/kg fisk ägg gav ej uphov till EROD induktion vid någon av de undersökta sediment stationerna. Dock vid några få gram (2,3-4,9) erhöles statistisk säkerställd induktion vid samtliga undersökta stationer. Sammantaget, Figur T7 (ovan) jämförd med Figur T9 och T10, visar seston proverna en mycket god överensstämmelse med sedimentproverna. Således, som är rimligt att antaga, sestonproverna är på väg att utgöra bottensedimentet i området och den endast något lägre potensen hos sedimentproverna i området kan troligtvis mest hänföras till en viss partikel utspädning av sedimentproverna. Eftersom sedimentproverna är tagna relativt djupt (högre ålder) ner i sedimenten (0-5 cm) kan vidare antagas att nedbrytningen i sediment av de EROD inducerande substanserna är väldigt låg ty skillnaden i inducerande potens mellan sestonpartiklar och sedimentproverna borde i annat fall vara betydligt större (se också Figur T18 nedan i detta ämne). I mycket god överensstämmelse med resultat från sedimentationsbassängen (Figur T6 ovan) kunde sedimentproverna visa på EROD hämmande substanser/substandgrupper i Mono- och Di-fraktionerna. Även här i sedimenten var också hämningen mest tydlig observerbar vid de lägre exponeringsdoserna. Hämningen som observeras i dessa studier kan högst sannolikt ej enbart hänföras till den välkända hämningen av vissa PCB strukturer vid en högre exponeringsdos. Detta kan skrivas eftersom den observerade hämningen även observerades i Mono-fraktionen där dessa PCB strukturer ej kan föreligga.

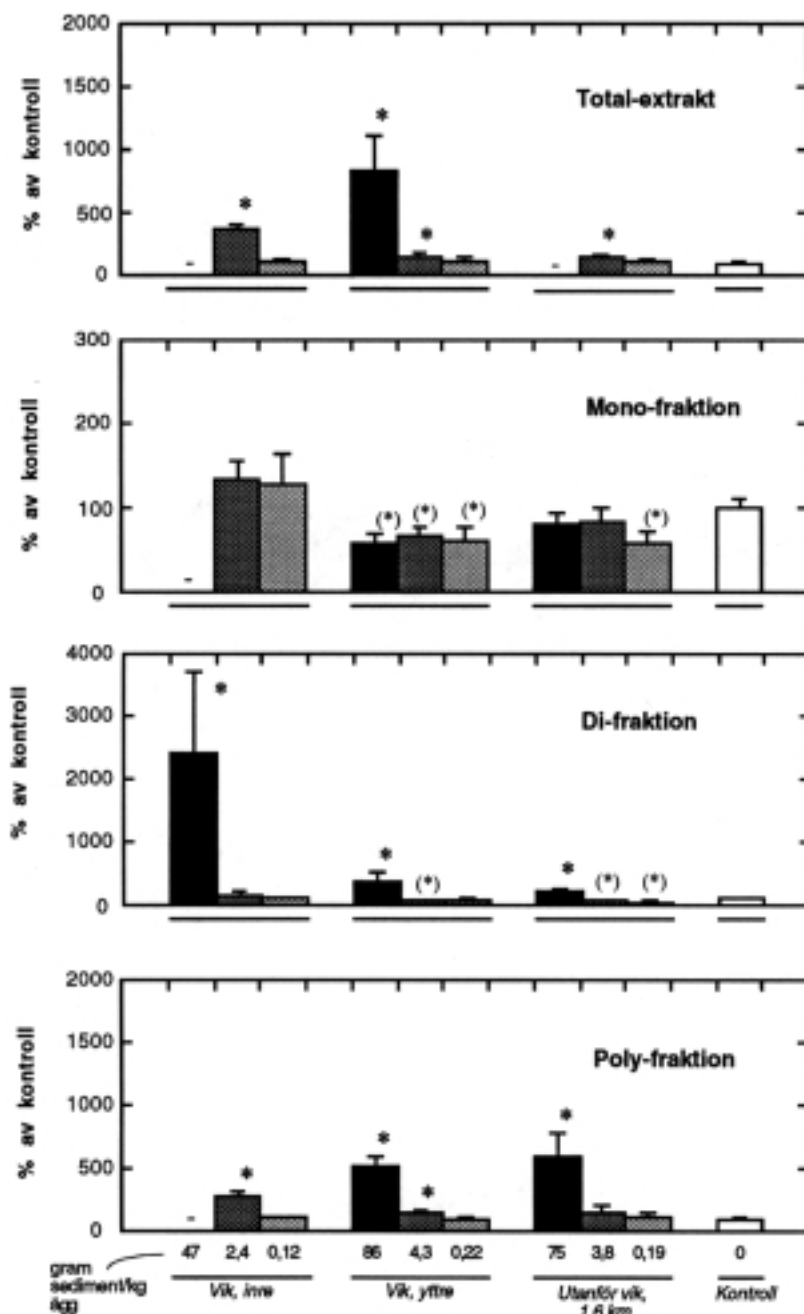
Vidare kan också för sedimentproverna observeras en god överensstämmelse mellan Total-extraktet och summan av Mono-, Di- och Poly-fraktionen observeras och då speciellt, exempelvis som i fallet för vik yttre, när man tar hänsyn till Mono-fraktionens cirka 40 %-iga hämning av EROD aktiviteten.

### EROD aktivitet i regnbågslever exponerad för extrakt från sedimentprover



**Figur T9.** EROD aktivitet i levern hos regnbågsjarver injicerade på nybefruktat ägg-stadie i gulesäcken med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare (Total) från sediment tagna i områden kompletterande stationerna i figur 5.1, presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Vik inre (b) står för ett område i den yttre delen av den inre viken. Grafen anger medelvärden och ett 95 %-igt konfidensintervall. \* signifikant ökning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll uträknat mha t-fördelning.

### EROD aktivitet i regnbågslever exponerad för extrakt från sedimentprover



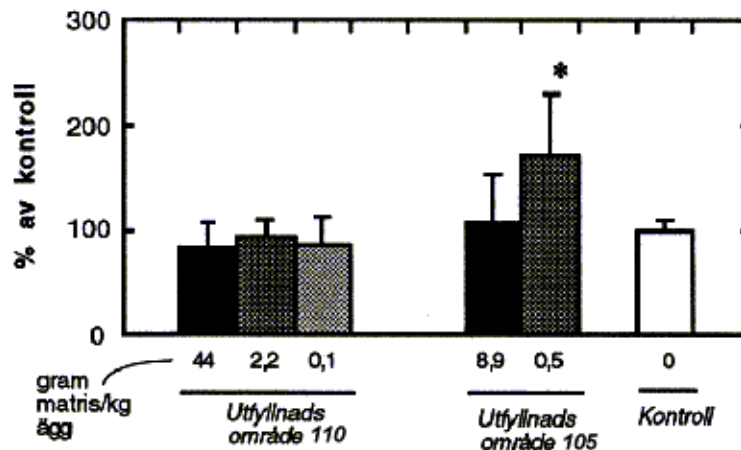
**Figur T10.** EROD aktivitet i levern hos regnbågslarver injicerade på nybefruktat ägg-stadie i gulesäcken med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare (Total) från sedimentprover, samt fraktioner därav såsom alifat/monoaromat (Mono), diaromat (Di) [innehållande PCB] samt polyaromat (Poly), presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Graferna anger medelvärde och ett 95 %-igt konfidensintervall.

\* signifikant ökning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll uträknat mha t-fördelning.  
 (\*) signifikant minskning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll. - ej analyserat.

### 6.3.3 Indikationer på syreradikal toxicitet analyserade som induktion av total katalas aktivitet i levern hos regnbågs-larver

Katalas aktiviteten analyserad i levern hos de extrakt exponerade djuren uppvisade, till skillnad från EROD aktiviteten, ej ett tydligt och lätt tolkningsbart mönster för de olika matriserna och stationerna i Örserumsviken med kringliggande områden. Resultaten från utfyllnadsområdena presenteras i Figur T11. Resultaten från deponi och sedimentationsbassängen presenteras i Figur T12. Av dessa prover uppvisade endast sedimentationsbassängen (djup, 1-2m) en statistisk säkerställd dos-respons ökning av katalas aktiviteten. Strukturen/erna som är ansvariga för denna ökning verkar sannolikt ej utgöras av PCBer eftersom de fraktionerade extrakten indikerade att framför allt Mono-fraktionen innehåller katalas inducerande strukturer. Total-extraktet från sed.bassäng 10 och deponi 5 uppvisade ingen påverkan på katalas aktiviteten. För de fraktionerade extrakten erhöles signifikanta skillnader i flera fall. Dock, dessa resultat är mycket svårtolkade eftersom inga genomgående enkla samband verkar föreligga. Som exempel, sed.bassäng 10, uppvisade ett dos-respons samband för katalas aktiviteten i Di-fraktionen medans Poly-fraktionen uppvisade att induktionen endast uppkommer för katalas vid den lägsta exponeringsnivån. Även för Total-extraktet från utfyllnadsområdet uppvisade katalas en statistisk säkerställd ökning endast vid den lägsta dosen. Hämning av katalas aktiviteten kunde dessutom observeras i några fall för de fraktionerade extraktet.

#### Katalas aktivitet i regnbågslever exponerade för extrakt från utfyllnadsområdet

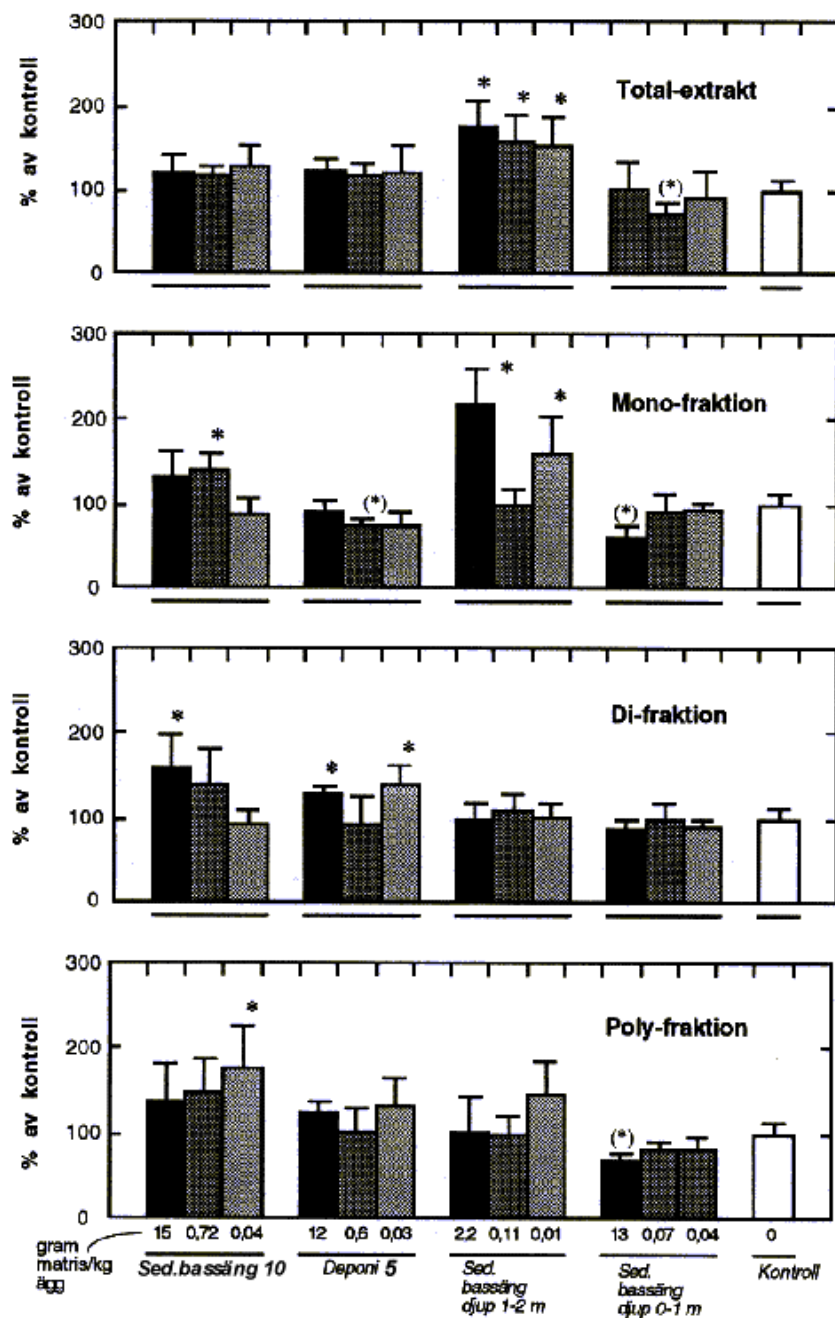


**Figur T11.** Katalas aktivitet i levern hos regnbågs-larver injicerade på nybefruktat äggstadium i gulesäcken med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare (Total-extrakt) från utfyllnadsområdena 110 och 105, presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Grafen anger medelvärden och ett 95 %-igt konfidensintervall. \* signifikant ökning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll uträknat mha t-fördelning.

Till skillnad från EROD aktiviteten uppvisade ej substanserna extraherade från sexton fällorna någon påverkan på katalas aktiviteten vid någon av de undersökta stationerna eller doserna. Dessa resultat presenteras i Figur T13.

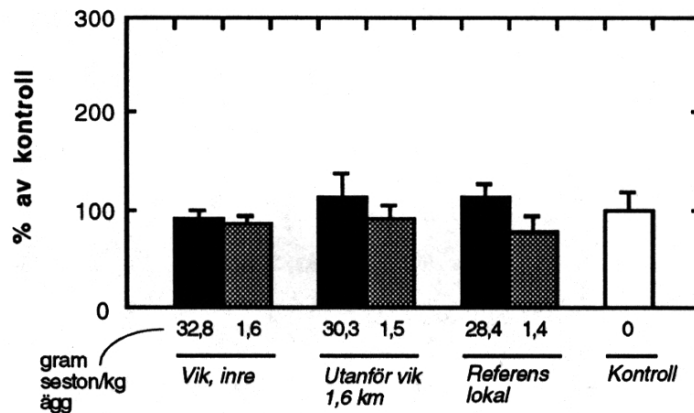


### Katalas aktivitet i regnbågslever exponerade för extrakt från deponin och sedimentationsbassäng



**Figur T12.** Katalas aktivitet i levern hos regnbågs-larver injicerade på nybefruktat äggstadium i gulesäcken med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare (Total) från deponin och området bredvid (sedimentationsbassäng), samt fraktioner därav såsom alifat/monoaromat (Mono), diaromat (Di) [innehållande PCB] samt polyaromat (Poly), presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Graferna anger medelvärde och ett 95 %-igt konfidensintervall. \* signifikant ökning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll uträknat mha t-fördelning. (\*) signifikant minskning ( $P < 0.05$ ) jämfört med kontroll.

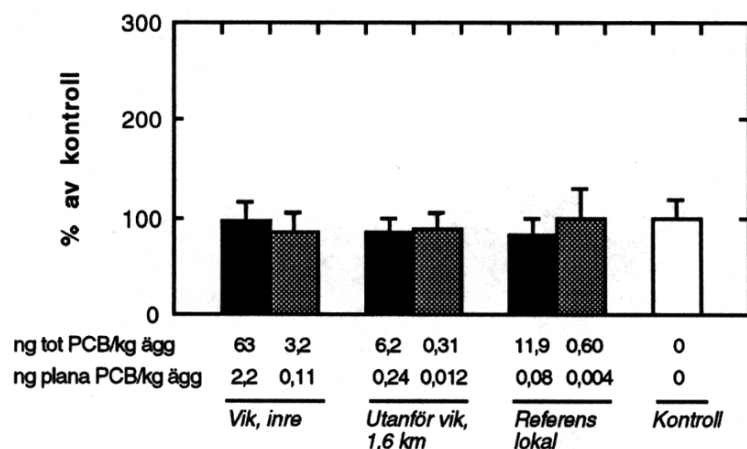
### Katalas aktivitet i regnbågslever exponerade för extrakt från sestonfällor



**Figur T13** Katalas aktivitet i levern hos regnbågsfisker injicerade på nybefruktat ägg-stadie i gulesäcken med ett toluen total extrakt som har passerat en Si-pelare (Total-extrakt) från seston fällor, presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Grafen anger medelvärden och ett 95 %-igt konfidensintervall. Inga signifikanta effekter kunde observeras vid de injicerade halterna.

Ej heller kunde SPMD anrika någon substans eller substansblandning i tillräcklig omfattning som ökade katalas aktiviteten vid den inre viken i Örserumsviken (Figur T14), detta är också till skillnad för EROD som blev kraftigt inducerad av denna matris från denna station (se ovan Figur T7).

### Katalas aktivitet i regnbågslever exponerade för extrakt från semi permeabla membran slangar (SPMD).



**Figur T14** Katalas aktivitet i levern hos regnbågsfisker injicerade på nybefruktat ägg-stadie i gulesäcken med ett total hexan extrakt från SPMD (triolein), presenterat som procent av kontroll larvernas aktivitet. Grafen anger medelvärden och ett 95 %-igt konfidensintervall. Inga signifikanta effekter kunde observeras vid de injicerade halterna.

Bottensedimentet från de olika stationerna uppvisade en säkerställd ökning av katalas aktiviteten endast vid den inre delen av Örserumsviken för Total-extraktet, detta redovisas i Figur T15. Till skillnad från sed.bassäng 10 och sedimentationsbassängen djup 1-2 m (Fig T

12), var dessa effekter ej kopplade till Mono-fraktionen för sedimenten utan enbart till Di- och Poly-fraktionerna. En tendens till dos-respons erhöles eventuellt för inre och yttre viken i Örserum för den injicerade Di-fraktionen. Vidare, vid stationen utanför vik 2, 5 km, erhöles ett dos-respons svar för sedimentets förmåga att öka katalas aktiviteten, detta presenteras i Figur T 16.