

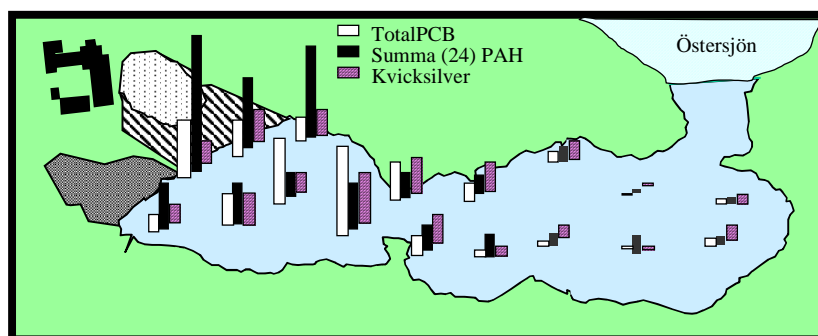


rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Kvicksilver och organiska miljögifter i Örserumsviken

Utvärdering av mätresultat



Anna Palm, Ingvar Wängberg och Eva Brorström-Lundén
B 1433
Göteborg, oktober 2001



Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Box 47086 402 58 Göteborg	Projekttitel/Project title
Telefonnr/Telephone 031-725 62 00	Uppdragsgivare/Client Västerviks Kommun, Projekt Örserumsviken
Rapportförfattare/author Anna Palm Ingvar Wängberg Eva Brorström-Lundén	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Kvicksilver och organiska miljögifter i Örserumsviken: Utvärdering av mätresultat	
Sammanfattning/Summary En omfattande sammanställning har gjorts om miljötilståndet i Örserumsviken söder om Västervik, med avseende på miljöföreningarna PCB, PAH och kvicksilver. Viken är för närvarande föremål för en genomgripande sanering. Resultaten visar att stora mängder PCB och kvicksilver ligger lagrade inom området, samt att Örserumsviken är en källa till PCB och kvicksilver för omgivningen, medan PAH i större utsträckning deponeras i området. Betydande mängder av samtliga tre föroreningsgrupper uppskattas avgå med vatten ut i Östersjön varje år.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren/Keywords PCB, PAH, Kvicksilver, Örserumsviken	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport B1433.	
Hämta och beställningsadress för rapporten/Ordering address Hemsida: www.ivl.se/rapporter e-post: publikationsservice@ivl.se Fax: 08-598 563 90 Brev: IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm	

Abstract

The “Bay of Örserum” is a 366 000 m² large bay of the Baltic Sea, located south of Västervik in the southeast of Sweden. The shore is a former industrial area, where the “Westerviks pappersbruk” (the paper mill of Westervik) operated between 1915 and 1980. The activity in this paper mill caused significant releases of pollutants to the water and the Bay of Örserum was heavily polluted by mercury (Hg) and polychlorinated biphenyls (PCBs).

In the beginning, process water was released to the bay without any treatment at all. Later, the inner part of the bay was separated from the rest through the foundation of a wall, which resulted in a settling basin where fibres and large particles were allowed to settle before the water was further released to the bay.

In 1980, when the factory was about to close down, it was decided to clean the Bay of Örserum from visible fibres and pollutants. The public concern about environmental pollutants such as mercury and PCBs had now been raised, and since the factory had used mercury in the bleaching processes, there were suspicions about a possible leach-out of this chemical from the area. In the late 70’s, the bay was dredged, and fibres were brought up from the bottom sediments and disposed on a landfill on the seashore. Leaching of mercury was monitored for a while, but apart from that, no further investigations were undertaken.

In the late 90’s, it was so decided to bring the Bay of Örserum back on the agenda. A preliminary investigation concerning the environmental state of the bay was performed (Axelman et al., 1998). The results from that study showed that large amounts of PCB and Hg were stored in the soil at the seashore and in the sediments of the bay. There were also indications of net transport fluxes of pollutants from water and soil to air. These findings caused the initiation of an extensive environmental investigation of the Bay of Örserum, followed by the start-up of a remediation procedure.

This report considers the results from the second investigation, which was carried out during 1999-2000. Concentrations of PCBs, Hg and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in various environmental media are presented. The amounts of the pollutants present in the area have been estimated and water/air and soil/air fluxes were calculated.

The main conclusions from this investigation were that the Bay of Örserum can be regarded as a source of PCBs and Hg to surrounding air and waters, whereas PAH is released to the Baltic with water, but not via air.

Estimated amounts in the Bay area were 525, 550 and 740 kg for total-PCB, $\Sigma(16)$ PAH and Hg respectively. The annual releases from soil and water to air have been estimated

to about 135 and 16 g for total-PCB and Hg respectively. The yearly deposition of PAH was estimated to 30 g.

A dynamic multimedia fugacity model (CoZMo-POP) was used to estimate historical emissions of PCBs and PAHs from the paper mill to the bay and to reconcile those estimations with observed concentrations. Accumulated total-PCB emissions in the time-period from 1940 to 1980 were estimated to 7.5 tonnes, and $\Sigma(16)$ PAH emissions to 1.6 tonnes. The model results however indicate that there might be an additional source of PAH to the region apart from “Westerviks pappersbruk”.

Sammanfattning

Örserumsviken söder om Västervik i sydöstra Sverige är belägen i nära anslutning till det numera nedlagda Westerviks pappersbruk. Vid bruket bedrevs verksamhet under perioden 1915-1980. Produktionen orsakade stora utsläpp av miljögifter som polyklorerade bifenyler (PCB) och kvicksilver genom att processvatten från fabriken släpptes ut i viken, vilket till en början gjordes helt utan rening. Miljöproblemen i samband med bruket uppmärksammades vid ett tidigt stadium och i slutet av 1970-talet genomfördes en första sanering av viken, såtillvida att fibersediment muddrades upp och lades på en otäckt deponi i anslutning till viken. Efter saneringen utfördes en viss kontroll på kvicksilverläckage ifrån det förorenade området.

I slutet på 90-talet väcktes så frågan igen inom Västerviks kommun. En preliminär miljöundersökning av området genomfördes under 1997-1998, då förekomst av PCB och kvicksilver i olika medier studerades (Axelman et al. 1998). Resultaten indikerade att stora mängder PCB och kvicksilver ligger lagrade inom området, samt att avgång till luft av båda dessa ämnesgrupper förekommer.

Beslut togs om en sanering av området, vilken skulle föregås av en uppföljande studie av miljötillståndet i Örserumsviken. En omfattande miljöundersökning med avseende på kvicksilver (Hg), polyklorerade bifenyler (PCB) och polycykliska aromatiska kolväten (PAH) genomfördes under 1999-2000.

I föreliggande rapport har resultaten från denna undersökning sammanställts och utvärderats. Viktiga spridningsvägar har identifierats och transport till och från området har beräknats. En fugacitetsmodellering har utförts, i syfte att koppla den aktuella föroreningsituationen till ett visst emissionsscenario, samt att erhålla en mer komplett bild av flödet av kemikalier i hela avrinningsområdet.

Resultaten visade att:

Årstidsvariationen av PCB och Hg i luft i området vid Örserumsviken var likartad på så sätt att de lägsta halterna förekom på vintern och de högsta på sommaren. Detta indikerar att en avgång till luft sker. Trots att antalet mätvärden är begränsat kan det fastslås att emissionen av partikulärt kvicksilver från Örserumsviken är försumbar. En tydlig årstidsvariation förekom även för PAH men till skillnad från PCB och Hg uppmättes de högsta halterna under vintern.

Deponin samt sedimentationsbassängen innehåller stora mängder PCB och kvicksilver och enligt fluxberäkningar är de högre halterna i luften ovan dessa ytor direkt kopplade till emission av elementärt kvicksilver och PCB.

Halterna av Hg och PCB i vattnet i Örserumsviken var högre under sommarhalvåret jämfört med perioden oktober till maj. Detta gällde dock inte för PAH.

Sedimentkarteringen visar en likformig spridning av PCB, PAH och Hg i vikens sediment. Förekomsten var högst i vikens inre del, men betydande mängder återfanns även i yttre delen av viken .

Halter av PCB, PAH och Hg i olika medier har utnyttjats för att beräkna mängderna av dessa ämnen i Örserumsområdet samt för att uppskatta spridningen inom och från området.

Total-PCB: **525 kg** (fördelat på deponin - 300 kg, sedimentationsbassängen - 90 kg, utfyllnadsområdet 15 kg och sedimenten 120 kg). **135 g/år** har uppskattats avgå från mark och vatten till luft, medan **0.6 g** deponeras med nederbörd. **560 g** beräknas transporteras ut till Östersjön med vatten varje år, och majoriteten av detta tycks härröra från resuspension från sediment i viken. ***Örserumsviken kan därför anses vara en källa av PCB till omgivande luft och vatten.***

Σ PAH (16 st): **550 kg** (fördelat på deponin - 170 kg, sedimentationsbassängen - 100 kg, utfyllnadsområdet 150 kg och sedimenten 130 kg) Avgången från mark och vatten till luft anses vara försumbar, medan den årliga depositionen är ca **30 g**. Nettoutflödet till Östersjön har uppskattats till **500 g**, där majoriteten antas komma från resuspenderade bottensediment samt inflöde från Vassbäckån. ***Örserumsviken kan därför anses vara en källa av PAH till omgivande vatten, dock ej till luft.***

Hg: **740 kg** (fördelat på deponin - 348 kg, sedimentationsbassängen - 290 kg, utfyllnadsområdet 6 kg och sedimenten 97 kg) Avgången från mark och vatten till luft har beräknats till **20 g**, och den årlig depositionen till **4 g**. Det största utflödet sker dock via vatten till Östersjön med en uppskattad årlig nettotransport på **200 g**. ***Örserumsviken kan därför anses vara en källa av kvicksilver till omgivande vatten och luft.***

Med hjälp av en fugacitetsmodell (CoZMo-POP) har en baklängessimulering mot uppmätta halter gjorts, vilket resulterat i en total historisk emission (1940-1980) av **7.5 ton total-PCB** samt **1.6 ton Σ PAH**. Modelleringen bekräftar de empiriska uppskattningarna om avgång till luft från vikens vatten för PCB. När det gäller PAH indikerar modellresultaten att det kan finnas en annan emissionskälla för PAH än Westerviks pappersbruk.

Innehållsförteckning

Förord	8
1 Inledning	10
1.1 Bakgrund	10
1.2 Syfte.....	11
2 Material och metod	11
2.1 Undersökta variabler	11
2.1.1 PCB	11
2.1.2 PAH.....	12
2.1.3 Kvicksilver, Hg	13
2.2 Provtagning och analys	13
3 Resultat	15
3.1 Halter i miljön	15
3.1.1 Koncentrationer i luft	15
3.1.2 Deposition	22
3.1.3 Koncentrationer i vatten	24
3.1.4 Koncentration i mark.....	33
3.1.5 Sediment.....	40
3.2 Spridning av PCB, PAH och Hg	48
3.2.1 Volatilisering från vatten och mark.....	48
3.2.2 Flöden av PCB, PAH och Hg till och från viken	57
3.2.3 Sammanfattning - flöden	58
4 Fugacitetsmodellering med CoZMo-POP.....	61
4.1.1 Beskrivning av modellen.....	63
4.1.2 Emissioner	66
4.1.3 Modelleringsresultat.....	67
5 Diskussion- fugacitetsmodellering.....	77
6 Referenser	79
Appendix 1 Provtagningsmetodik.....	81
Appendix 2 Analysmetoder.....	87
Appendix 3 Tvåfilmsmodellen.....	92
Appendix 4 Indata till CoZMo-POP modellen.....	95

Förord

Föreliggande miljöundersökning har genomförts inom ramen för Projekt Örserumsviken. Studien har planerats och utförts i ett nära samarbete mellan Västerviks kommun, Länsstyrelsen i Kalmar och IVL Svenska Miljöinstitutet AB.

Provtagningen har genomförts av Västerviks kommun och de kemiska analyserna har utförts av IVL.

Följande personer från IVL har medverkat i arbetet:

Projektledare Eva Brorström-Lundén

Kvicksilveranalyser Brita Dusan

Kerstin Hommerberg

Elsmari Lord

Pia Spandow

Organiska analyser Erika Junedahl

Katarina Strömberg

Håkan Wingfors

Nina Nilsson

Lennart Kaj

Utvärdering av mätdata Ingvar Wängberg

Anna Palm

John Munthe

IVL vill här rikta ett stort tack till följande personer i "Projekt Örserumsviken", vilka har bidragit med värdefull information och övrig support både under mätperioden samt vid sammanställningen av denna rapport.

Västerviks kommun

Christer Ramström,

Christer Hermansson och

Therese Steinholtz

Länstyrelsen i Kalmar

Tommy Hammar

University of Toronto i Scarborough

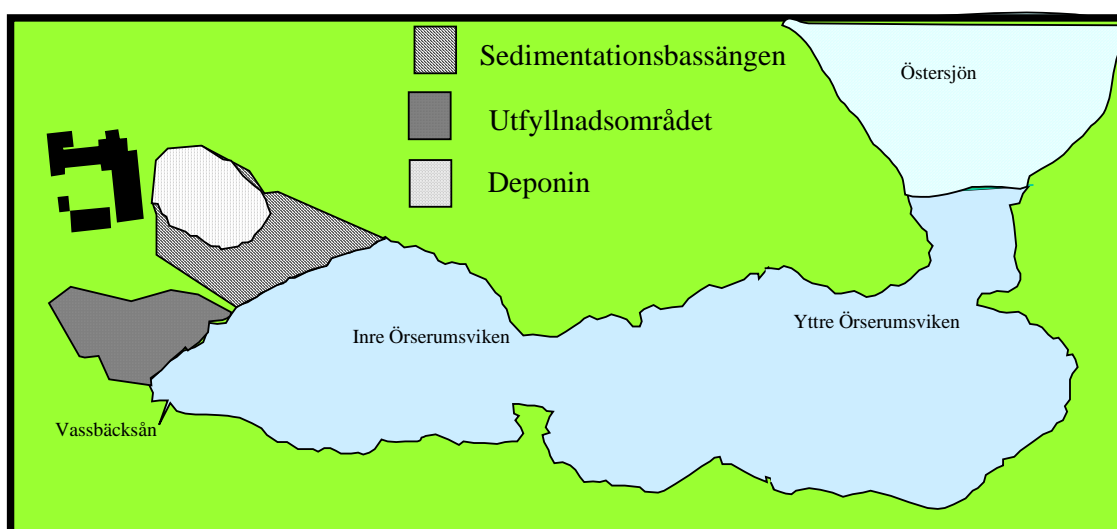
Frank Wania, för hjälp med modelleringsdelen

Rapporten har finansierats av Projekt Örserumsviken.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Vid Örserumsviken, belägen strax söder om Västervik, ligger det sedan 1980 nedlagda Westerviks pappersbruk (Figur 1).



Figur 1. Örserumsviken med det gamla fabriksområdet samt undersökta områden.

Vid bruket bedrevs verksamhet under perioden 1915-1980 med ett kort avbrott mellan 1919 och 1923. Produktionen orsakade stora utsläpp av miljögifter som polyklorerade bifenyler (PCB) och kvicksilver. I nära anslutning till viken, som idag är starkt förorenad, ligger ett bostadsområde samt flera rekreationsområden.

I början skedde utsläppen utan någon rening av avloppsvattnet, vilket medförde att viken och dess närområde förorenades av ovan nämnda miljögifter. I mitten på 1950-talet byggdes en sedimentationsbassäng genom att en del av den inre viken vallades in, där avloppsvattnet sedan läts sedimentera innan det släpptes vidare ut i viken. Bassängen fylldes dock allteftersom och då utrymmet var slut släpptes avloppsvatten återigen ut i viken utan rening. Den inre viken avskärmades vilket ledde till upplagring av pappersfibrer och andra föroreningar.

I slutet på 1970-talet, i samband med att pappersbruket skulle läggas ned, genomfördes en viss sanering av den inre viken. Allt synligt fiber togs då bort och deponerades efter avvattning på fabriksområdet. Den yttre viken lämnades utan åtgärd. Deponin behandlades inte vidare utan fiberresterna har sedan dess legat otäckta. En viss kontroll

av kvicksilverläckage från de förorenade områdena genomfördes vid tiden för saneringen. Dock gjordes ingen motsvarande undersökning för PCB.

Misstanke om läckage av miljögifter från Örserumsviken till angränsade områden föranledde en inledande undersökning av miljötillståndet vilken genomfördes under 1997-1998, då förekomst och spridning av PCB och Hg studerades (Axelman et al. 1998). I undersökningen ingick även att studera toxicitet.

Mängden av PCB i området uppskattades av Axelman et al. (1998) till ca 1 ton och mängden kvicksilver till 0.6 ton. Spridningen till omgivningen uppskattades till ca 1.1 kg PCB per år och ca 1 kg Hg per år. Antalet prover och provtillfällen var vid undersökningen begränsad, varför de beräknade mängderna och flödena får ses som en första uppskattning.

I föreliggande rapport redovisas en uppföljande studie av miljötillståndet i Örserumsviken. Ett omfattande mätprogram med avseende på kvicksilver (Hg), polyklorerade bifenyler (PCB) och polycykliska aromatiska kolväten (PAH) genomfördes under 1999-2000 inom ramen för Projekt Örserumsviken. Arbetet har planerats och utförts i ett nära samarbete mellan Västerviks kommun, Länsstyrelsen i Kalmar och IVL Svenska Miljöinstitutet AB.

1.2 Syfte

Syftet med föreliggande rapport var att sammanställa och utvärdera resultaten från de mätningar som utfördes i och omkring Örserumsviken under 1999-2000. Viktiga spridningsvägar har identifierats och fluxer till och från området har beräknats. I syfte att få en uppfattning om det totala flödet i Örserumsområdet har en multimediamodell använts för ett urval av ämnen.

2 Material och metod

2.1 Undersökta variabler

De ämnen som undersökts i denna studie är PCB (7 kongener), PAH (upp till 24 st) samt kvicksilver (Hg).

2.1.1 PCB

PCB är en ämnesgrupp som innehåller totalt 209 möjliga kongener med varierande kloreringsgrad. De har låg vattenlöslighet och varierande ångtryck beroende på

kloreringsgrad och de är sk semivolatila ämnen vilket innebär att de i atmosfären förekommer både i gas- och partikelfas och i vatten antingen löst i vatten eller bundna till partiklar. Generellt har högklorerade kongener större benägenhet att fastna på partiklar p g a dess lägre vattenlöslighet och ångtryck. PCB har tidigare använts i omfattande mängder inom industrin, bl a som isoleringsmaterial samt inom pappersindustrin. I Sverige förbjöds den öppna användningen av PCB under 1973, men p g a ämnenas långa livstid förekommer dessa fortfarande vitt spridda i olika delar av miljön.

Följande PCB-kongener har ingått i denna studie: ## 28, 52, 101, 118, 153, 138, samt 180. Dessa anges i denna rapport antingen individuellt som specifika kongener, eller som Σ PCB, vilket då innebär summan av dessa sju. Σ PCB antas utgöra 10 - 20 % av total-PCB, och har i samtliga beräkningar av total-PCB uppskattats till 20 % av denna. För studier av fluxer valdes de två kongenerna PCB 28 samt PCB 153.

2.1.2 PAH

PAH, vilka är vanligt förekommande föroreningar i vår miljö, emitteras främst via ofullständig förbränning av organiskt material. Bilavgaser och biobränsleanvändning utgör idag betydelsefulla källor.

PAH-gruppen består av föreningar med två eller flera kondenserade bensenringar, som förekommer inom ett stort kokpunktsintervall, och de är liksom PCB s k semivolatila föreningar. Naphthalene (PAH med två ringar) återfinns i luften huvudsakligen i gasfas, medan tyngre PAH framförallt är associerade till partiklar. Liksom PCB har PAH låg vattenlöslighet, med lägst löslighet för de tyngsta föreningarna.

De PAH som ingår i denna studie är naphthalene (Nap), 2-Methylnaphthalene (2-MN_{ap}), 1-Methylnaphtalene (1MN_{ap}), Biphenyl, 2,6-Dimethylnaphthalene (2,6-DMN_{ap}), Acenaphthylene (Ac), Acenaphthene (Ace), 2,3,5-Trimethylnaphthalene (2,3,5-MN_{ap}), Fluorene (Fl), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), 1-methylphenanthrene (1-MPhe), Fluoranthene (Fth), Pyrene (Pyr), Benzo[a]anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k] fluoranthene (BkF), Benzo[e]pyrene (BeP), Benzo[a]pyrene (BaP), Perylene (Per), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (Ind), Dibenzo[a,h]anthracene (DahA) samt Benzo[ghi]perylene (BghiP).

I Σ PAH ingår summan av föreningar från tre ringar och fler, såvida inte annat anges. För fluxstudier valdes två PAH med olika ångtryck, fluoranthene samt benzo(a)pyrene

2.1.3 Kvicksilver, Hg

Kvicksilver är en tungmetall med ett komplext biokemiskt kretslopp. I luft förekommer metallen till övervägande del som Hg^0_{gas} , men gasformiga divalenta föreningar samt partikelbundet kvicksilver förekommer också. Den atmosfäriska medeluppehållstiden för elementärt kvicksilver är 1-2 år, d.v.s. tillräckligt lång för att medge global transport. Dess atmosfäriska kretslopp involverar kemisk oxidation/reduktion i både gas- och vattenfas, naturlig deposition och reemission såväl som emission från antropogena källor (Schroeder och Munthe, 1988). Kvicksilver i mark och vatten utgörs mestadels av Hg(II)-föreningar bundna till organiskt material. Dess benägenhet att reduceras till elementär form tillika med dess relativt höga ångtryck gör att den kan reemitteras under vissa betingelser. Kvicksilvers spridning i miljön uppvisar likheter med POP-föreningar som PCB. I akvatiska näringskedjor ackumuleras kvicksilver i form av metylkvicksilver som är den mest toxiska formen.

2.2 Provtagning och analys

En fullständig beskrivning av provtagningsförfarandet och vilka metoder som använts återfinns i Appendix 1 och en beskrivning av aktuella analysmetoder i Appendix 2.

Mark och luftprovtagning avseende PCB, PAH och Hg utfördes vid fyra lokaler varav tre vid Örserumsviken; deponin (D), sedimentationsbassängen (S) och utfyllnadsområdet (U) (se Figur 1). Den fjärde stationen, Hjorten (H), användes som referenslokal och är belägen i ett skogsområde ca 10 km från Örserumsviken. Provtagningen genomfördes under fyra mätkampanjer, vilka var utspridda över årstiderna. I syfte att studera avgång från mark utfördes även luftprovtagning i kammare. Markprover samt kammарprover togs vid tre olika mätpunkter inom varje område. I denna rapport refereras till dessa genom bokstäverna A, B, C kombinerat med respektive områdes begynnelsebokstav. DA, DB, DC syftar följaktligen till tre olika mätpunkter på deponin (D).

Vattenprovtagning genomfördes vid tre stationer, Örserumsviken (två djup), Vassbäckån samt referensen Idö (två djup). Mätningarna utfördes var fjortonde dag under ett år.

För beräkning av fluxer vid vattenytan genomfördes luftmätningar i kammare kombinerat med ytvattenprover. Dessa provtagningar utfördes vid tre stationer; Inre och Yttre Örserumsviken samt referensen vid Gränsö. Vid en station togs även luftprover med en s.k. högvolymsprovtagare.

Sedimentprover togs på olika djup vid 17 stationer i Viken, i Vassbäckån samt referensstationen vid Lysingsbadet. Tabell 1 ger en översikt över den totala provmängden i detta projekt, vilka provtyper som tagits, samt vilka analyser som gjorts på respektive prov.

Tabell 1. Översikt över antalet prover i denna studie.

Lokal	Provtyp	Antal tillfällen	Antal prover per tillfälle	Analys
Deponin	Avgång till luft	4	3	PCB, PAH, Hg
Deponin	Luftprov	4	1	PCB, PAH, Hg
Deponin	Markprov	4	3	PCB, PAH, Hg
Deponin	Markprov, olika djup		6	PCB, PAH, Hg
Sed.bassäng	Avgång till luft	4	3	PCB, PAH, Hg
Sed.bassäng	Luftprov	4	1	PCB, PAH, Hg
Sed.bassäng	Markprov	4	3	PCB, PAH, Hg
Sed. bassäng	Markprov, olika djup		8	PCB, PAH, Hg
Utfyllnadsområdet	Avgång till luft	4	3	PCB, PAH, Hg
Utfyllnadsområdet	Luftprov	4	1	PCB, PAH, Hg
Utfyllnadsområdet	Markprov	4	3	PCB, PAH, Hg
Utfyllnadsområdet	Markprov, olika djup		5	PCB, PAH, Hg
Hjorten, referens	Avgång till luft	4	3	PCB, PAH, Hg
Hjorten, referens	Luftprov	4	1	PCB, PAH, Hg
Hjorten, referens	Markprov	4	3	PCB, PAH, Hg
Inre Viken	Avgång till luft	2	2	PCB, PAH, Hg
Inre Viken	Luftprov	2	1	PCB, PAH, Hg
Inre Viken	Luftprov, högvolum	6	1	PCB, PAH,
Inre Viken	Vattenprov	6	1	PCB, PAH, Hg
Yttre Viken	Avgång till luft	2	2	PCB, PAH, Hg
Yttre Viken	Luftprov	2	1	PCB, PAH, Hg
Yttre Viken	Vattenprov	6	1	PCB, PAH, Hg
Gränsö	Avgång till luft	2	2	PCB, PAH, Hg
Gränsö	Luftprov	2	1	PCB, PAH, Hg
Gränsö	Vatten	6	1	PCB, PAH, Hg
Viken yta	Vatten	23	1	PCB, PAH, Hg
Viken botten	Vatten	23	1	PCB, PAH, Hg
Idö yta	Vatten	23	1	PCB, PAH, Hg
Idö botten	Vatten	23	1	PCB, PAH, Hg
Vassbäcksån	Vatten	23	1	PCB, PAH, Hg
Vassbäcksån	Sediment	1	1	PCB, PAH
Örserumsviken stn 1-17, olika djup	Sediment	1	tot: 68	PCB, PAH, Hg
Lysingsbadet stn L1-L3, olika djup	Sediment	1	tot: 5	PCB, PAH

3 Resultat

3.1 Halter i miljön

I detta avsnitt redovisas uppmätta koncentrationer av PCB, PAH och Hg i olika medier. De respektive ämnen/ämnesgrupperna behandlas var för sig. Såväl enskilda kongener/ämnen som summan av dessa diskuteras. Halterna av de analyserade miljögifterna jämförs både kvalitativt och kvantitativt mellan olika provtagningslokaler och för olika medier.

3.1.1 Koncentrationer i luft

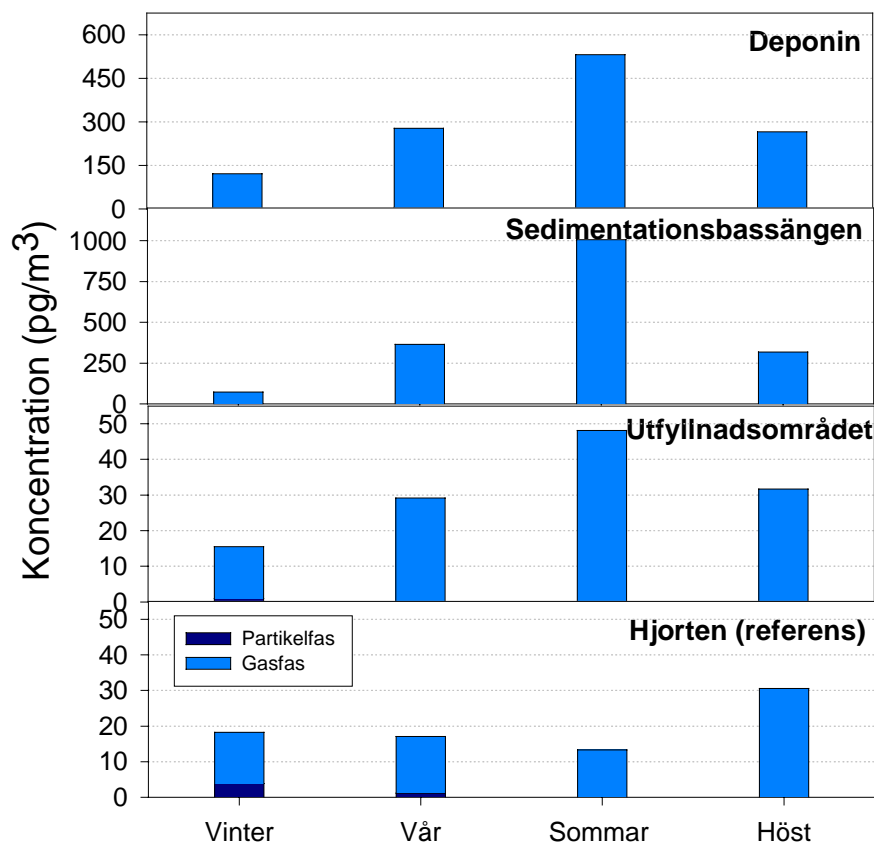
3.1.1.1 PCB

Halterna av Σ PCB (gas- och partikelfas) i luft som erhöles vid Örserumsviken och referenslokalen i samband med provtagningskampanjerna visas i Figur 2.

De högsta PCB-halterna uppmättes över sedimentationsbassängen (1000 pg/m^3). Därefter följer deponin (530 pg/m^3), vilket är i god överensstämmelse med vad Axelman et al. (1998) erhöles vid de tidigare mätningarna i området. Den högsta PCB-halten som erhöles vid utfyllnadsområdet var 45 pg/m^3 , vilket var i samma storleksordning som halterna vid referensområdet Hjorten, där de varierade mellan 20 och 30 pg/m^3 . PCB-halterna i luft vid Hjorten var i nivå med de som uppmättes på Rörvik, en EMEP-station belägen på svenska västkusten. PCB-halterna där varierade under 1998 mellan 6 och 24 pg/m^3 med de högsta halterna under sommaren (Mätningar inom nationell miljöövervakning).

Årstidsvariationen av PCB-halterna i luft vid Örserumsviken var likartad vid samtliga provtagningslokaler, med de lägsta halterna på vintern och de högsta på sommaren, vilket även uppmättes vid ovan nämnda mätningar på Rörvik. PCB-halten i luft ökar vanligen på sommaren i samband med högre lufttemperaturer, främst beroende på en ökad avdunstning av PCB från mark och vatten. Vid referensstationen Hjorten var dock halterna under sommaren i samma storleksordning som under övriga årstider.

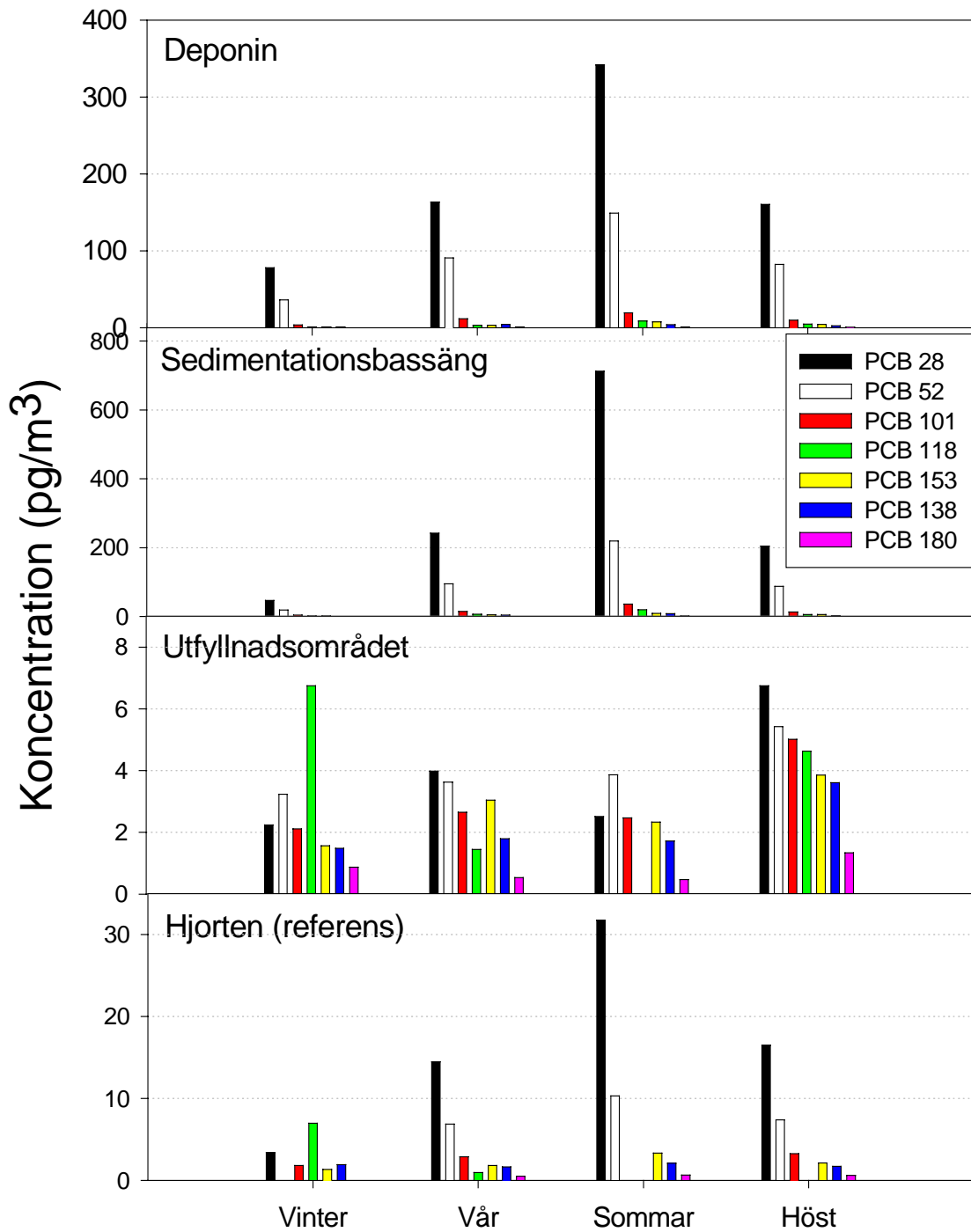
Den huvudsakliga andelen av PCB förekommer i gasfas vilket också visas i Figur 2. Andelen partikulärt bunden PCB ökar på vintern i samband med lägre lufttemperatur, vilket främst observerats i proven från utfyllnadsområdet och vid Hjorten.



Figur 2. Koncentration av Σ PCB i luft i de olika provtagningsområdena, och dess variation med årstiderna. Observera att y-axlarna har olika skalor.

PCB-profilen, dvs fördelningen mellan de analyserade PCB-kongenerna, i luft vid de fyra provtagningslokalerna visas i Figur 3 för olika årstider.

Deponin och sedimentationsbassängen uppvisar ett likartat mönster, där lågklorerade PCB helt dominerar, vilket är kännetecknande för en teknisk PCB, Arochlor 1242. I proven från utfyllnadsområdet skiljer sig fördelningen mellan PCB-kongenerna från de övriga vid Örserumsviken genom att en större andel högklorerade PCB förekommer och att en variation i mönstret mellan de olika proverna finns. PCB-profilen vid utfyllnadsområdet är den som mest liknar profilen från referensområdet Hjorten och från andra bakgrundsområden.

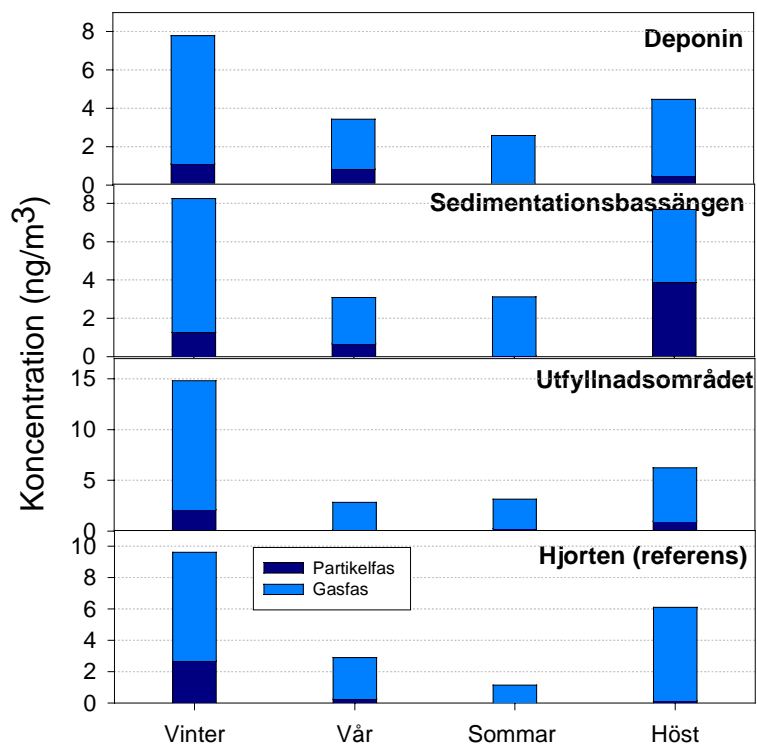


Figur 3. PCB-profil i luft vid de olika mätområdena och vid olika årstider. Observera att y-axlarna har olika skalor.

3.1.1.2 PAH

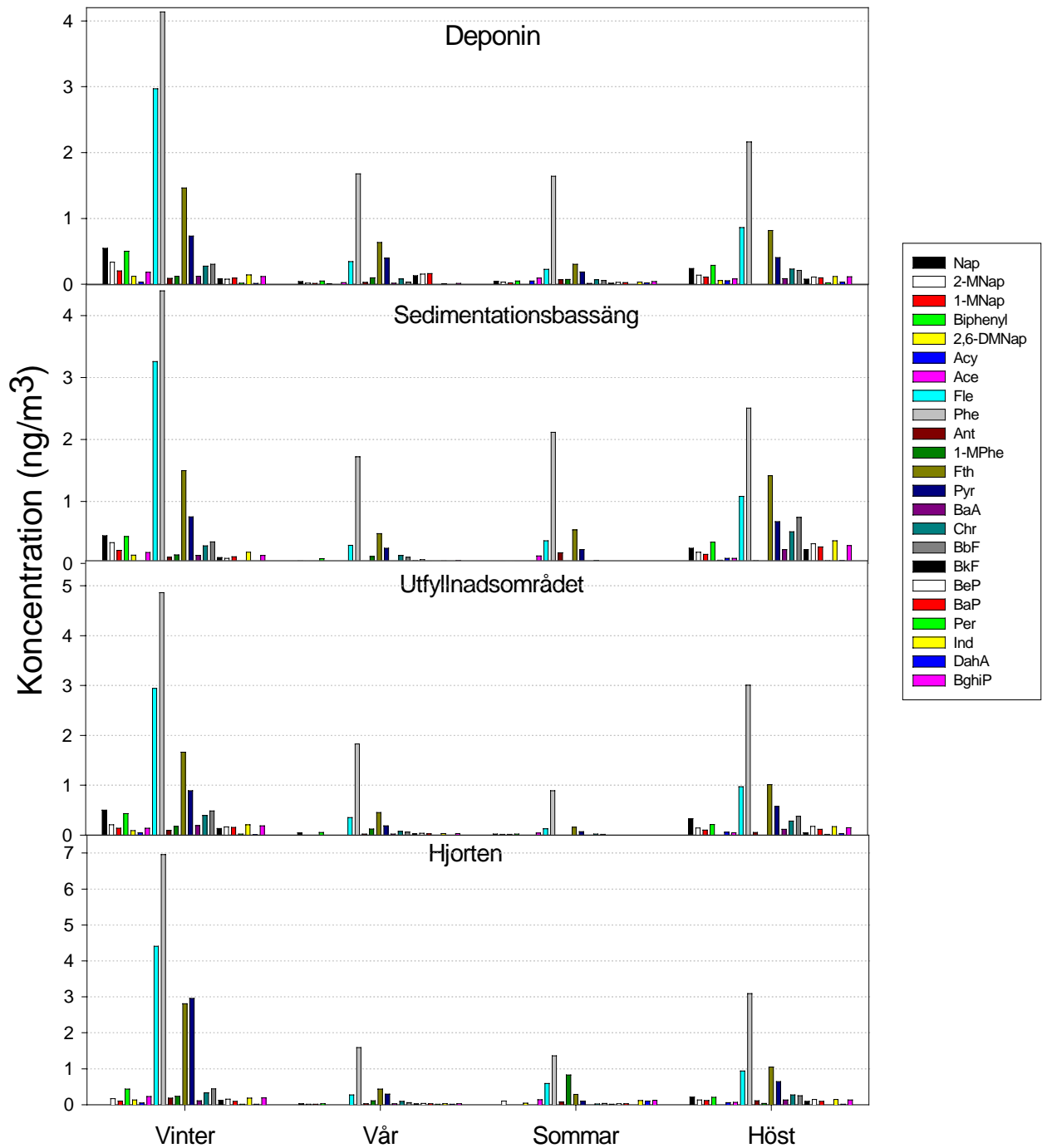
Koncentrationen av Σ PAH (Phe – BghiP) i luft (partikulärt + gasfas) visas i Figur 4. PAH-halterna varierar vid de olika provtagningslokalerna mellan 1.1 och 15 ng/m³, vilket är en betydligt mindre variation jämfört med PCB. Halterna av PAH vid Örserumsviken var i samma nivå som erhållna halter vid Hjorten, dvs i referensområdet. Detta indikerar att PAH-halterna i luft vid Örserumsviken inte är påverkade av Westerviks pappersbruk. Halterna som uppmätts i området runt Västervik är jämförbara med vad som förekommer på Rörvik, där koncentrationen av PAH i luft under åren 1996-1998 varierade mellan 1-15 ng/m³.

En tydlig årstidsvariation förekom även för PAH men till skillnad från PCB uppmättes de högsta halterna under vinterperioden, vilket är att förvänta då de huvudsakliga källorna till PAH är olika förbränningsprocesser, t ex bibränsleanvändning. Andelen partikelbunden PAH ökar under den kalla årstiden, se Figur 4.



Figur 4. Koncentration (partikelfas och gasfas) av Σ PAH (Phe – BghiP) i luft vid de olika mätområdena och vid olika årstider. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

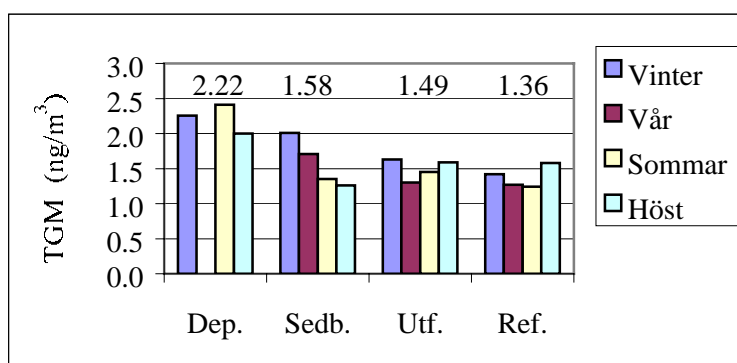
Fördelningen mellan de analyserade PAH-komponenterna vid olika stationer och årstider visas i Figur 5. I denna figur har även PAH med färre än tre ringar inkluderats. PAH-profilerna uppvisar ett likartat mönster för alla stationer. De PAH som förekom i högst halter var phenanthrene, fluorene, fluoranthene och pyrene, vilket är i överensstämmelse med vad som erhålls på Rörvik. De mer flyktiga PAH-komponenterna (2 ringar) mäts inte på Rörvik. Vid luftprovtagning av PAH med polyuretanskum som adsorbent kan genombrott av de mer flyktiga PAH-komponenterna inte uteslutas, vilket kan förklara de relativt sett lägre halterna av t ex naphthalene.



Figur 5. PAH-profil i luft vid de olika mätområdena och vid olika årstider. Observera att y-axlarna har olika skalor.

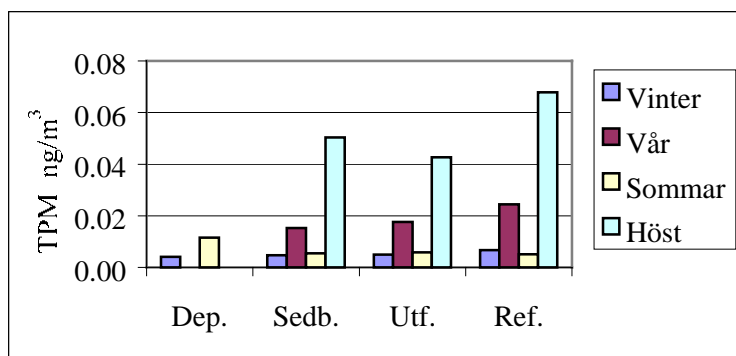
3.1.1.3 Hg

Kvicksilver i atmosfären utgörs till 95-99% av elementärt kvicksilver (Hg^0). Mätningar under senare år visar att bakgrundshalten i Sverige ligger mellan 1.3 – 1.5 ng/m^3 (Wängberg och Munthe, 2001). I frånvaro av närbelägna emissionskällor hamnar oftast medelvärdet av en serie mätningar inom ovan angivet intervall. Totalkvicksilver i gasfas (Total gaseous mercury - TGM) mättes under fyra årstider på de tre provstationerna vid Örserumsviken samt på referensstationen Hjorten. Som framgår av Figur 6 uppvisar mätningarna på deponin samt vinter- och vårmätningarna vid sedimentationsbassängen värden något över den förväntade bakgrundsnivån. Deponin samt sedimentationsbassängen innehåller stora mängder kvicksilver och enligt fluxberäkningar som redovisas i avsnitt 3.2.1.5 är de högre halterna i luften ovan dessa ytor direkt kopplade till emission av elementärt kvicksilver. På utfyllnadsområdet och referensstationen är halterna lika med bakgrundshalten vilket stämmer väl överens med de låga fluxer som uppskattades där (se avsnitt 3.2.1.5).



Figur 6. TGM koncentrationer uppmätta 2 m ovan mark under fyra årstider år 2000. Medelvärden för respektive mätplats är också angivna i figuren.

Partikulärt kvicksilver (TPM) mättes också på de tre mätstationerna samt på referensstationen. TPM i bakgrundsluft i södra Sverige är oftast $\leq 10 \text{ pg}/\text{m}^3$. Förhöjda halter är orsakade av transport från närbelägna eller regionala källor (Wängberg et al., 2001). Som framgår av Figur 7 uppmättes 40-70 pg/m^3 under höstmätningen (den 9 nov.) på 3 av provytorna. Mätningen på deponin är inte redovisad på grund av analysproblem. En trajektorieanalys visar att de höga halterna den 9 november sannolikt beror på transport från källor i Östeuropa. Även vårmätningen uppvisar relativt höga värden. Vid det här tillfället kom dock vinden från väster och de höga halterna är möjligen orsakade av utomhuseldning. TPM-provet på deponin misslyckades tyvärr även under vårmätningen. Trots att antalet mätvärden är begränsat kan det fastslås att emissionen av partikulärt kvicksilver från Örserumsviken är försumbar.



Figur 7. TPM koncentrationer uppmätta 2 m ovan mark under fyra årstider år 2000. För deponin redovisas endast resultat från vinter och sommar.

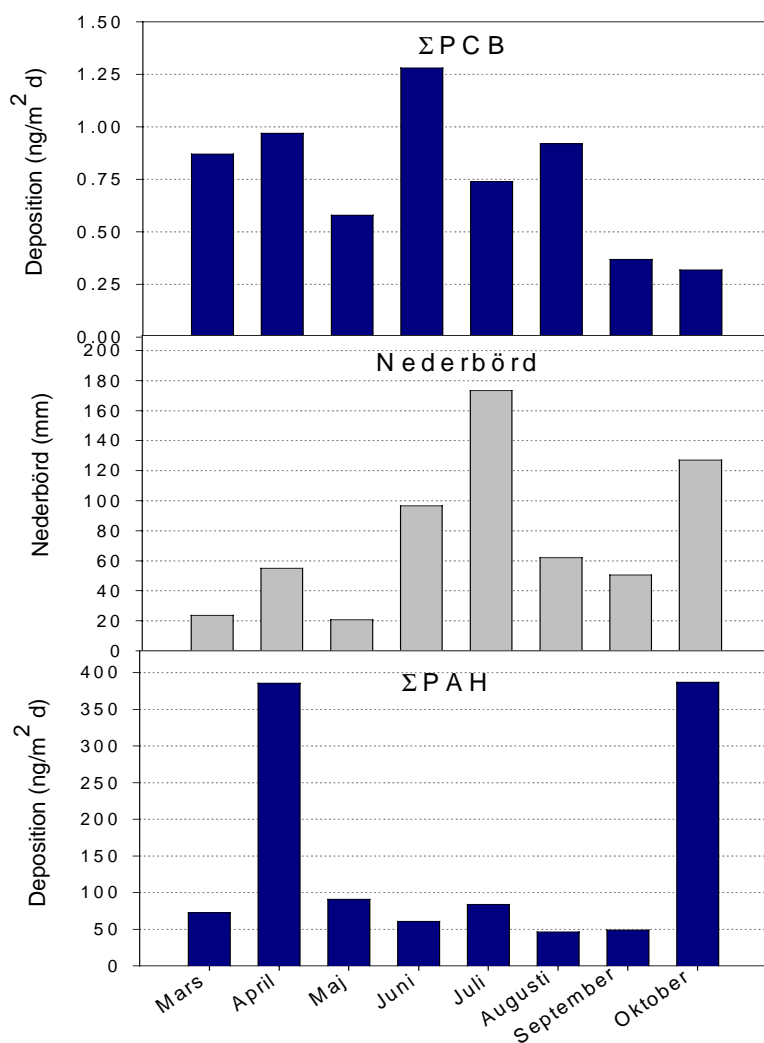
3.1.2 Deposition

3.1.2.1 PCB och PAH

Nedfallet av PCB och PAH till området runt Västervik provtogs under perioden mars-oktober år 2000. Mätningarna genomfördes månadsvis vid referenslokalen Hjorten.

Resultatet av mätningarna visade att depositionen av Σ PCB varierade mellan 0.32 –1.3 ng/m² dygn och av Σ PAH mellan 46-390 ng/m² dygn. I Figur 8 visas den uppmätta depositionen per månad tillsammans med nederbördsmängden.

Under perioden juni-augusti uppvisar koncentrationen av PCB i nederbörd en omvänd korrelation med nederbördsmängden, dvs den högsta nederbörden ger lägst deposition. Under sommaren förekommer högre halter av PCB i luften vilket kan bidra till en större deposition. Den lägsta PAH-depositionen erhöles under sommaren trots att nederbörden var relativt stor. PAH-halterna i luft var låga och andelen av PAH på partiklar liten.



Figur 8. Deposition av Σ PCB och Σ PAH över referensstationen Hjorten under perioden mars-oktober. Månadsvis nederbörd i mm visas även som jämförelse i figuren. Observera de olika y-axlarna.

I Tabell 2 redovisas en uppskattning av årlig deposition av PCB och PAH till referensstationen Hjorten, vilken baserats på de medelvärden som erhöles vid månadsmätningarna.

Depositionen av både PAH och PCB som erhöles vid Hjorten var en faktor två lägre än vad som uppskattats för Rörvik under perioden 1995-1998. Resultaten från Rörvik är dock baserade på mätningar under hela året. Mätningarna på Rörvik har visat att den största depositionen av PAH och PCB (uppmätt med samma depositionsprovtagare som vid Örserumsviken) främst äger rum i form av partikeldeposition samt i samband med nederbörd.

Nedfallet av PCB till 11 lokaler har bestämts i Skåne-regionen, baserat på mätningar som genomfördes under 1993 (Backe och Larsson 2001). Den årliga depositionen av PCB (summan av 5 PCB; 28, 101, 138, 153, 180) vid dessa lokaler varierade mellan 800-50000 ng/m² år vilket är betydligt högre än vad som uppmättes vid referensstationen Hjorten. Flera av dessa provtagningsplatser visade sig kunna vara lokalt påverkade.

Tabell 2. Uppskattning av depositionsfluxer

	Referensstationen Hjorten	Referensstationen Hjorten	Rörvik
	Medelvärde Mars-oktober	uppskattad årsdeposition	1995-1998
PCB	ng/m ² dygn 0.75	ng/m ² år 270	ng/m ² år 600
PAH	µg/m ² dygn 0.18	µg/m ² år 70	µg/m ² år 150

3.1.2.2 Hg

Två nederbördsprovtagare var placerade på Mommehåls flygplats i närheten av referensstationen Hjorten. Från mars t.o.m. november togs månadsprov för analys av Hg(tot). Från kvicksilverhalter och nederbörds mängder erhöles ett årsmedelvärde på 6.9 µg/m². Jämförelse med tillgänglig statistik (Wängberg och Munthe 2001) antyder att värdet är rimligt.

3.1.3 Koncentrationer i vatten

3.1.3.1 PCB

Den årliga variationen av ΣPCB-halten i vatten från mätningarna mellan oktober 1999 och oktober 2000 vid stationerna Örserumsviken, Idö och Vassbäcksån visas i Figur 9.

Halten av ΣPCB i Örserumsviken varierade mellan 0.1 – 2.7 ng/l. Halterna vid ytan var högre under sommarhalvåret jämfört med perioden oktober till maj. PCB-koncentrationen vid ytan var vid de flesta tillfällen något högre än vid botten.

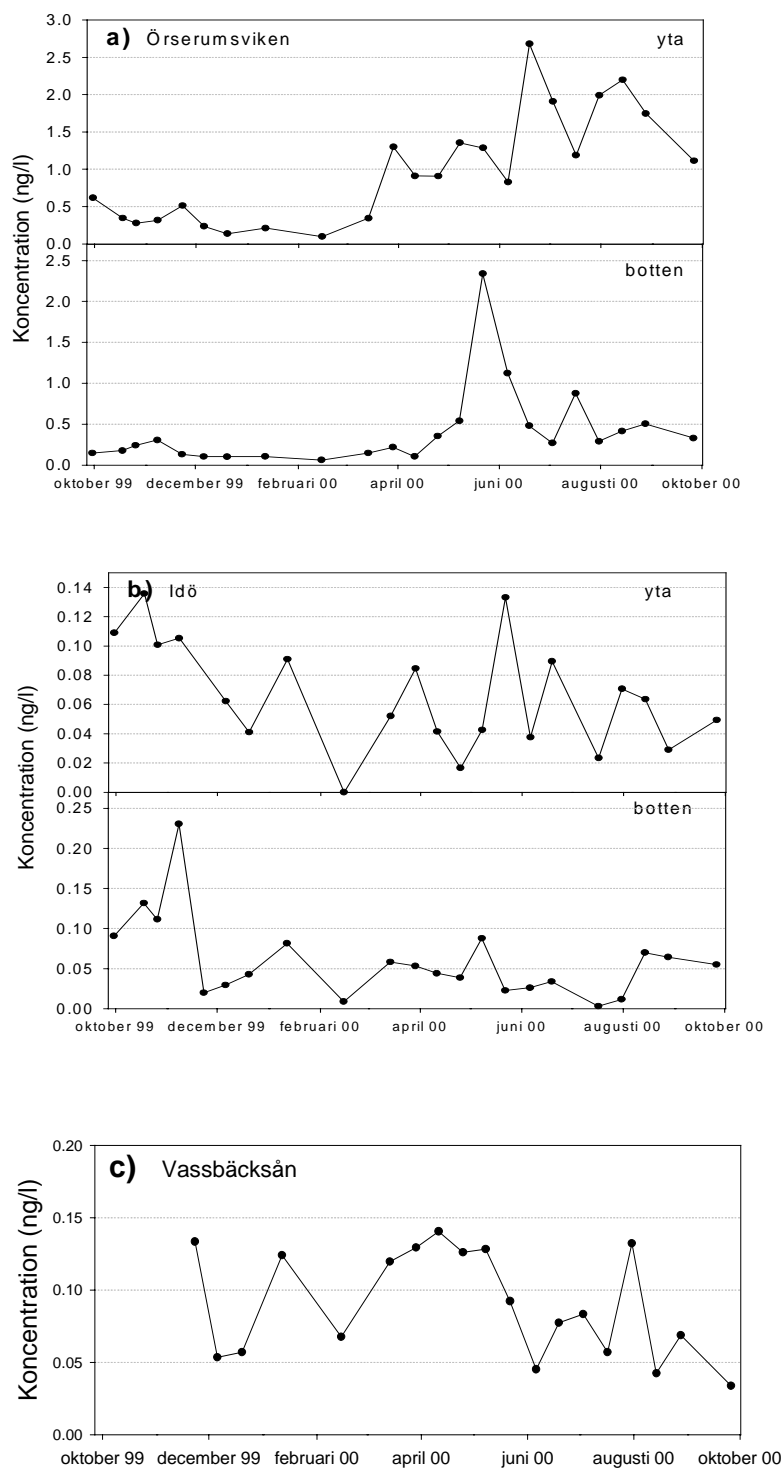
Vid referensstationen Idö varierade halterna av PCB mellan 0.02-0.14 ng/l vid ytan och mellan 0.003-0.23 ng/l vid botten. Mätningar av ΣPCB i södra Östersjöns ytvatten visar

halter mellan 0.04 – 0.09 ng/l (Brorström-Lundén ej publ.), vilket är i samma storleksordning som de halter som uppmättes vid Idö.

PCB-halterna i Örserumsvikens yta var alltså ca 20 (2-50) gånger högre än i ytan vid Idö, och vid botten ca 25 (1-100) gånger högre i viken än vid Idö. Koncentrationen av PCB vid ytan ute vid Idö var liksom inne i Örserumsviken mer fluktuerande än vid botten. Vid Idö erhöles en högre halt vid botten i november. I vattenproven från ytan finns dock ingen motsvarande koncentrationstopp.

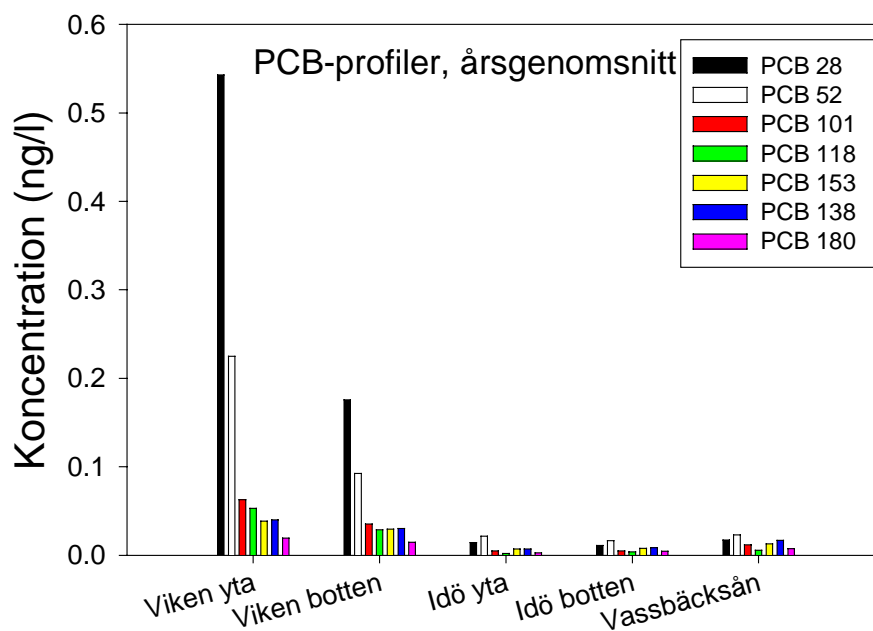
I Vassbäcksån, som har sitt utflöde i Örserumsviken, var halterna i samma storleksordning som vid referensstationen vid Idö. Medelhalten av PCB i Vassbäcksån var 0.09 ng/l (0.03-0.14 ng/l).

Utgående ifrån resultaten från mätningarna av PCB-halterna i vatten uppskattades den totala mängden Σ PCB i Örserumsvikens vatten till **0.84 g**. Denna uppskattning är baserad på en PCB-halt på 0.7 ng/l (medelkoncentrationen av mätningarna) samt en vattenvolym i Örserumsviken på 1 200 000 m³. Omräknat till total-PCB, under antagandet att Σ PCB utgör 20% av total-PCB, ger detta en total mängd PCB i Örserumsviken på **4.2 g**, vilket kan jämföras med de 7 g som Axelman et al. redovisade 1998. Om summa 7 PCB istället beräknas som en 1242 utgör dessa 15% av total-PCB vilket skulle ge en total mängd PCB i viken på **5.6 g**. Andelen av PCB som är bundet till partiklar uppskattades till **30 %**.



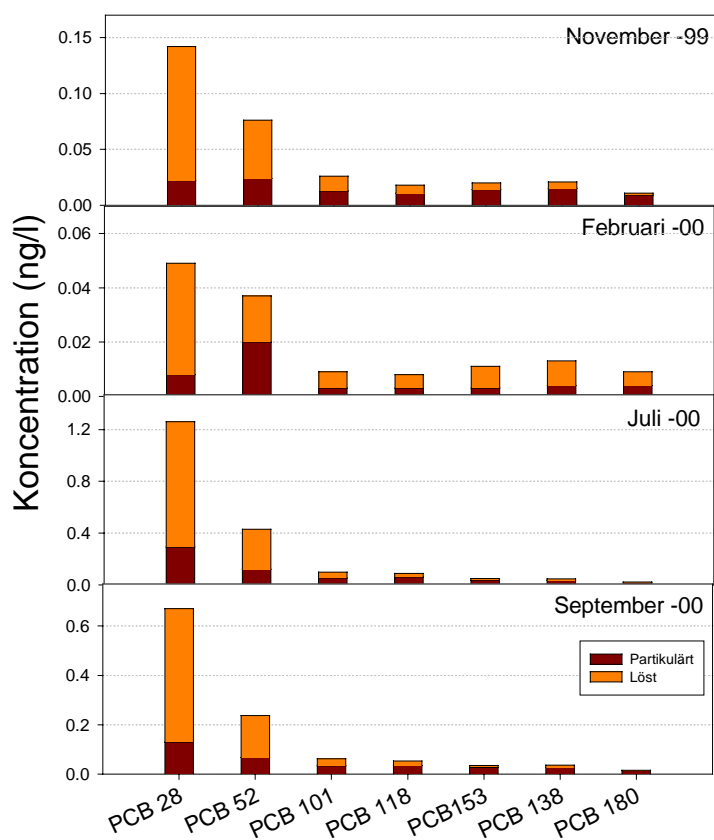
Figur 9. Koncentration Σ PCB i vatten (löst+partikulärt) vid de olika provstationerna höst-99 till höst-00. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

PCB-profilerna, vilka är baserade på medelhalten för de fem mätstationerna över hela året, visas i Figur 10. Fördelningen mellan kongenerna är likartad för samtliga mätstationer, med klar dominans av de lågklorerade PCB-kongenerna, 28 samt 52. Mönstret skiljer sig något vid Idö och Vassbäcksån, där PCB 52 tycks dominera marginellt över PCB 28. De låga halterna i dessa prover medför dock en större osäkerhet vid bestämningen av framförallt PCB 52, på grund av stort brus i detta område i kromatogrammet.



Figur 10. Genomsnittliga PCB-profiler över året i vatten vid de olika provlokalerna.

Prov från Örserumsvikens yta från fyra olika mättillfällen valdes som exempel för att visa fördelningen av PCB mellan partiklar och löst i vattenfas för olika kongener, se Figur 11. I figuren framgår tydligt att högklorerade kongener har större tendens att fördelas till partiklar än lågklorerade, med undantag möjligen för februari, där anmärkningsvärt hög andel PCB 52 är partikelbunden.

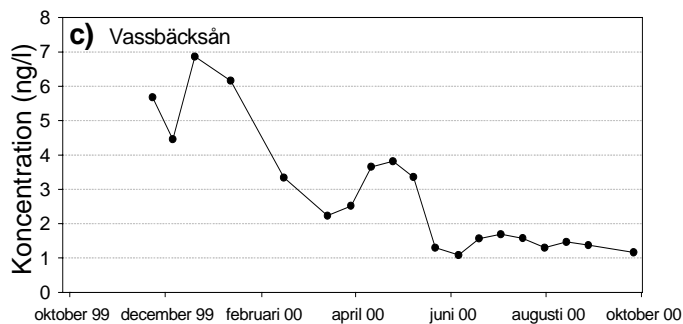
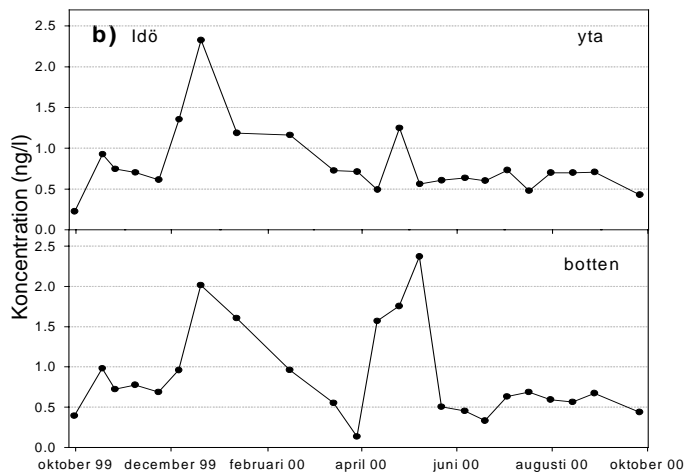
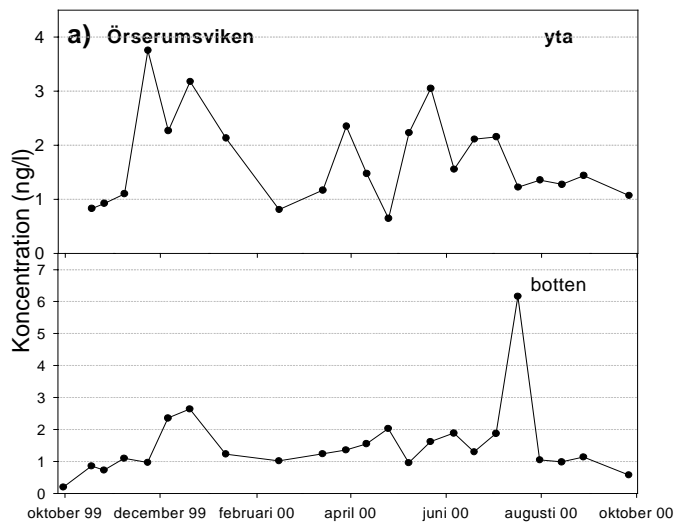


Figur 11. Fördelning mellan partikulär och löst fas för olika PCB-kongener i vatten i Örserumsvikens yta.

3.1.3.2 PAH

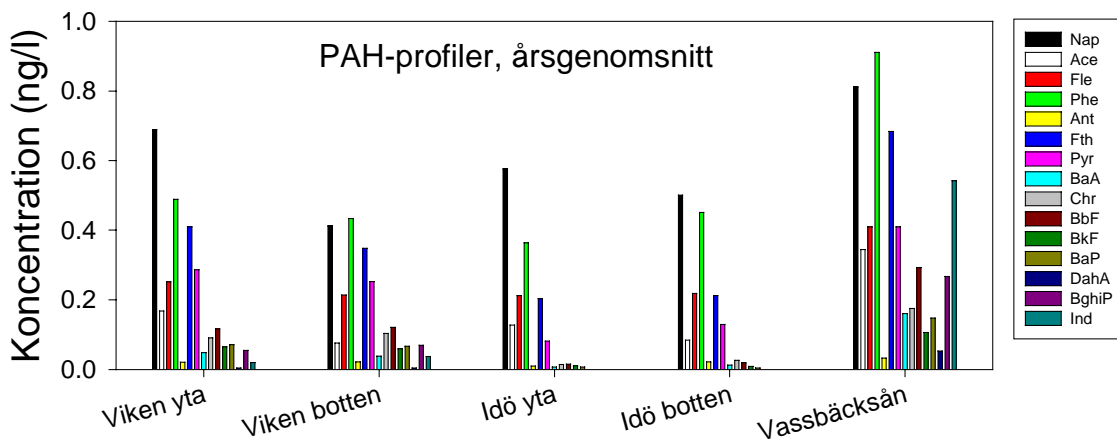
Figur 12 visar hur halten Σ PAH (löst och partiklar) i vatten varierar vid de olika mätstationerna. I Örserumsviken varierar halterna mellan 0.2 och 6.2 ng/l. Koncentrationen var i de flesta fall lägre vid botten än vid ytan, vilket var fallet även för Σ PCB. Den högsta koncentrationen uppmättes dock vid botten i juli 2000 (se Figur 12 a). Vid referensstationen Idö låg halterna mellan 0.13 – 2.4 ng/l vilket var ungefär hälften av vad som uppmättes i Örserumsviken (Figur 12 b). I Vassbäcksån erhöles koncentrationer av Σ PAH i samma storleksordning som i viken (1.1 – 6.9 ng/l).

I tidigare nämnda undersökning i södra Östersjön uppmättes PAH-halter mellan 0.8-3.7 ng/l (Brorström-Lundén ej publ.), vilket är i samma storleksordning som halterna vid Idö i denna studie. Den totala mängden Σ PAH i Örserumsvikens vatten uppskattades till **1.9 g**, baserat på medelkoncentrationen 1.6 ng/l. Andelen PAH bundet till partiklar beräknades till **25%**.



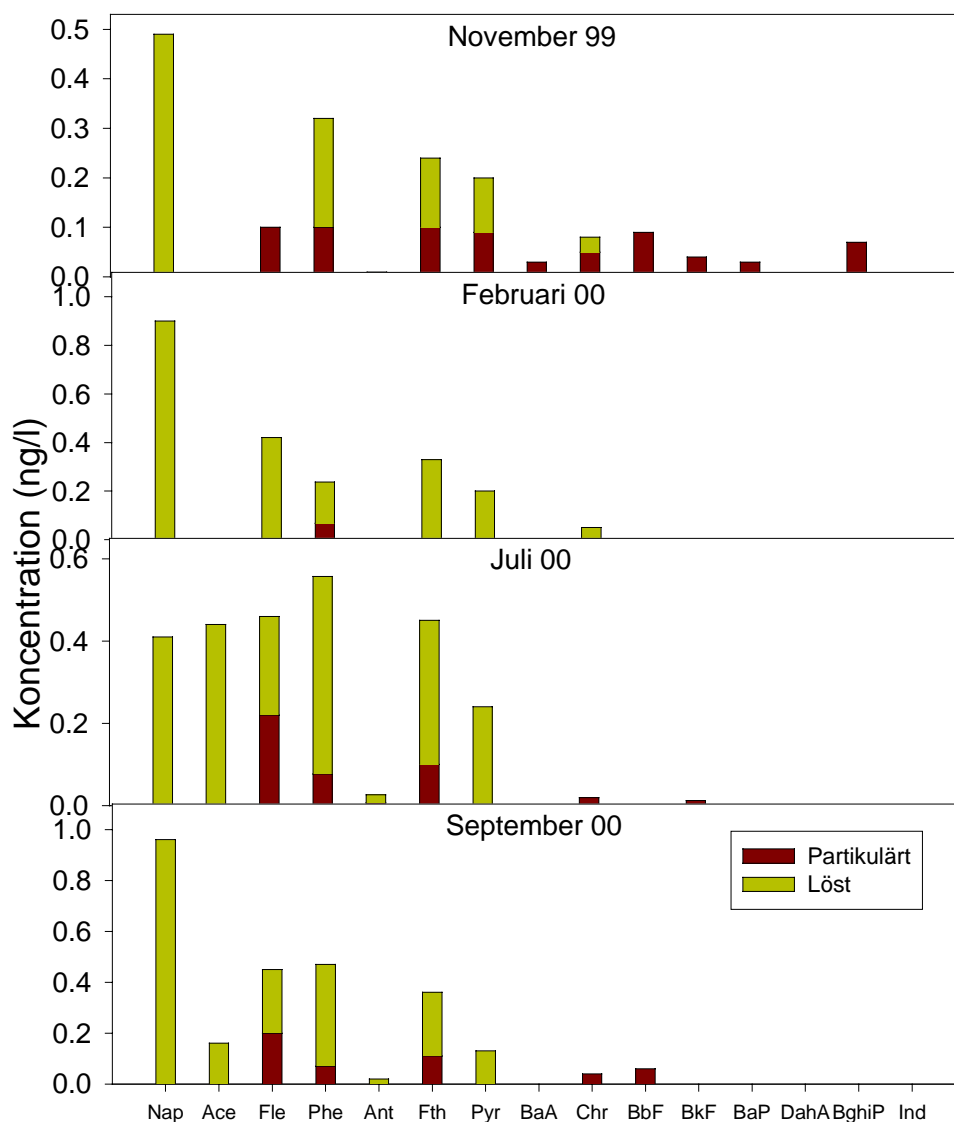
Figur 12. Koncentration Σ PAH i vatten (löst+ partikulärt) vid de olika provstationerna från höst-99 till höst-00. Observera de olika skalorna på y-axlarna

PAH-profilerna, vilka baserats på årsmedelvärden från de olika provtagningslokalerna, visas i Figur 13. Samtliga analyserade PAH har tagits med i profilerna. De lättaste och mer vattenlösliga PAH-komponenterna förekom i högst halter. Den relativa fördelningen mellan enskilda PAH vid de olika stationerna var likartad, även om totalhalterna skiljde sig. Fördelningen mellan de tre mest flyktiga föreningarna, naphtalene, acenaphtene samt fluorene, varierade dock mellan provtagningsplatserna.



Figur 13. Årsgenomsnittlig PAH-profil vid de olika provlokalerna.

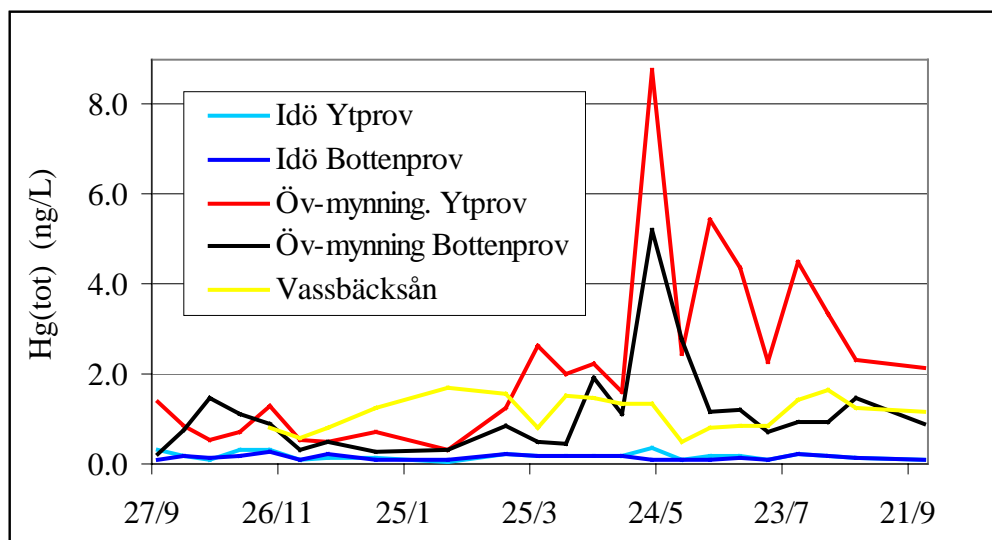
I Figur 14 visas fördelningen av PAH mellan partiklar och löst fas från proven tagna vid Örserumsvikens yta. Andelen PAH bunden till partiklar ökar med molekylstorlek och därmed minskande vattenlöslighet. Den största andelen partikelbundna PAH erhöles i novemberproverna.



Figur 14. Fördelning mellan partikulär och löst fas av PAH i ytvatten i Örserumsviken.

3.1.3.3 Hg

Under perioden 1999-09-30 till 2000-09-26 togs vattenprov från tre stationer för analys av Hg(tot). Vid Örserumsvikens mynning samt vid Idö togs parallellt prov från yta och botten, sammanlagt 124 prov. Den tredje stationen utgjordes av Vassbäcksån varifrån 23 prover togs. Samtidigt mättes en rad andra fysikaliska parametrar såsom temperatur, salinitet, konduktivitet, suspension m.m. In- och utflöden av vatten till viken har även modellerats för respektive mätdag, varför en uppskattning av in och utflöden av Hg(tot) kan göras. Resultatet av Hg(tot)-mätningarna presenteras i Figur 15.



Figur 15. Hg(tot) i vatten i Örserumsviken, Vassbäcksån samt vid Idö under perioden 1999-09-30 till 2000-09-26.

Beräknade årsmedelvärden redovisas i Tabell 3. Partikelbundet Hg som visas i tabellen är baserat på totalt 25 bestämningar där vattenproven analyserades före och efter filtrering. Den årliga medelhalten av Hg(tot) uppskattades till 2.1 ng/l, vilket är lägre än tidigare undersökning baserad på färre data (Axelman et al. 1998).

Tabell 3. Årsmedelvärden Hg(tot) i vatten

Provplats	Hg (tot) ng/l	Andel partikel- bundet (%)
Örserumsv. Mynning Ytprov	2.3	76
Örserumsv. Mynning Bottenprov	1.1	81
Inre Örserumsv.	2.0	78
Vassbäcksån	1.1	18
Idö Ytprov	0.18	10
Idö Bottenprov	0.15	16

Halterna i den yttre Örserumsviken är ofta låga och jämförbara med Hg(tot) i Vassbäcksån. Emellertid varierar koncentrationen vid vikens mynning kraftigt. Värden mellan 0.3 och 9 ng/l har uppmätts. Det lägre värdet motsvarar Hg(tot) vid Idö.

Koncentrationen vid Idö, som ligger några km sydost om Örserumsviken, kan anses motsvara Hg(tot) i rent Östersjövatten och visar att den yttre delen av viken har ett betydande utbyte med Östersjön. I den inre delen av viken har inga egentliga mätningar utförts. I samband med fluxmätningar togs dock fyra ytvattenprov som analyserades för kvicksilver. Likaså ansågs de första ytproverna från Vassbäcksån motsvara vatten från viken, då ett bakflöde kunde påvisas från viken till ån. Dessa prover uppvisade en variation av Hg(tot)-halter mellan 1.6 och 13 ng/l. Vid beräkningen av årsmedelvärdet i den inre viken har dock endast ytproverna från Vassbäcksån beaktats, av den anledning att proverna från fluxmätningarna misstänks innehålla en avsevärt hög andel suspenderat material. Den stora variationen indikerar dock en hög interncirkulation i viken, vilket kan vara orsakat dels av inflödet av sötvatten från Vassbäcksån, dels av resuspension från vikens sediment. Andelen partikelbundet kvicksilver är generellt hög i viken. Höga värden är troligtvis orsakade av resuspension av sediment, vilket indikeras av en positiv korrelation mellan Hg(tot) och halt suspenderat material. Den totala mängden Hg i Örserumsvikens vatten beräknades till **2.3 g** varav 1.7 g är bundet till partiklar.

3.1.4 Koncentration i mark

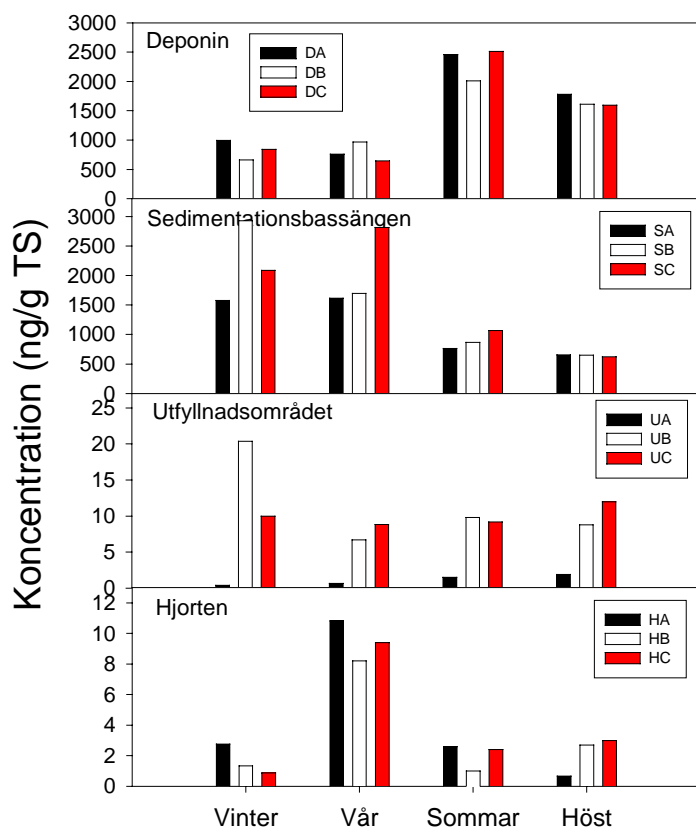
3.1.4.1 PCB

Koncentrationen av Σ PCB i markprover som insamlades i samband med kammarmätningarna (se Appendix 1) visas för de olika provtagningspunkterna i Figur 16. PCB-halten i markproven var högst i sedimentationsbassängen (620-2900 ng/g TS) och deponin (640-2500 ng/g TS) vilket är i överensstämmelse med vad som tidigare rapporterats för Örserumsviken (Axelman et al. 1998). Vid dessa provpunkter erhöles också de högsta PCB-halterna i luft. Halten av Σ PCB i markproven från lokalerna vid Örserumsviken var klart förhöjda jämfört med referenslokalen Hjorten, där de varierade mellan 0.7-11 ng/g TS.

PCB-halter i markproven från Hjorten var i nivå med vad som rapporterats från andra bakgrundsområden. Vid Gårdsjön, ett skogsområde på svenska västkusten, erhöles under 1998 en PCB-halt på 18 ng/g TS (samlingsprov 50 provpunkter) (Brorström-Lundén och Löfgren 1998). Backe och Larsson (2001) rapporterade PCB-halter (summa 5 PCB, 28, 101, 138, 153, 180) i mark från 11 lokaler i Skåne vilka varierade mellan 2.6-46 ng/g. Vid en lokal erhöles 331 ng/g.

Någon entydig säsongsvariation av PCB erhöles inte i markproven. I proven från sedimentationsbassängen var koncentrationen högst under vintern och våren, medan deponin uppvisar högst halter under sommar/höst. De högsta halterna vid referensområdet förekom i prov tagna under våren.

Av Figur 16 framgår också att PCB-halterna mellan markprover inom en provtagningslokal varierar. De största skillnaderna fanns i utfyllnadsområdet. Markens heterogenitet är sannolikt en av förklaringarna till variationen av PCB mellan prover inom samma provtagningslokal. Resultatet av dessa mätningar visar på svårigheten att erhålla representativa markprover samt att vid analysen ta ut homogena prover.

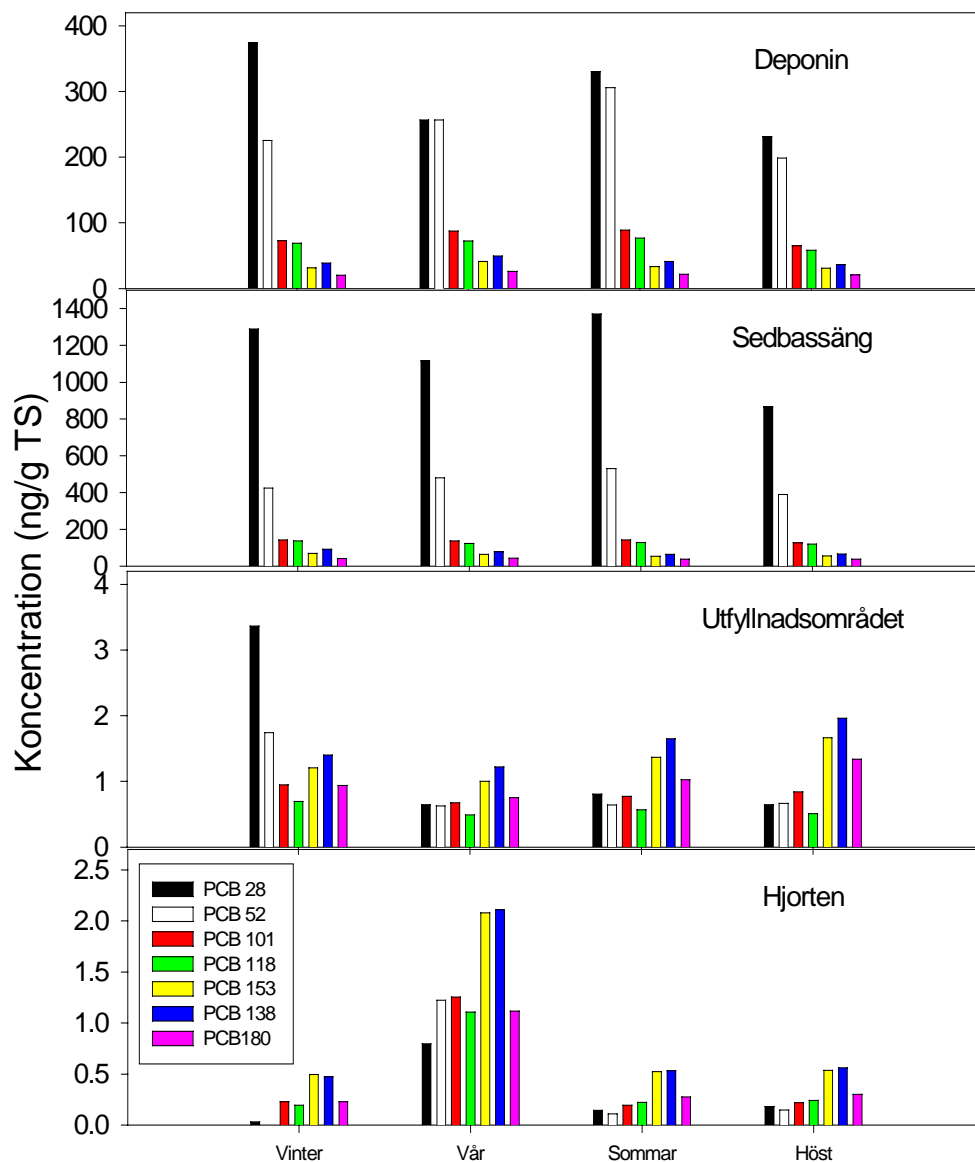


Figur 16. Koncentration Σ PCB i mark, med variationen mellan de olika proverna. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

PCB-profilerna i markproven visas i Figur 17. Koncentrationerna av respektive kongen anges som ett medelvärde av de tre markprover som tagits per provpunkt och tillfälle. Vid beräkningen av dessa medelvärden har detektionsgränsen använts som värde för icke detekterade kongener, varför de erhållna koncentrationerna kan ses som en övre gräns av de verkliga koncentrationerna.

De kongener som förekom i högst halt i proverna från deponin samt sedimentationsbassängen var PCB 28 och PCB 52. Mönstren av PCB i kromatogrammen uppvisar god överensstämmelse med den tekniska PCB-blandningen Arochlor 1242. Vid utfyllnadsområdet varierade PCB-mönstret mer mellan olika prover.

I proverna från referensområdet Hjorten fanns en större andel av högklorerade PCB och mönstret av PCB i dessa prov liknade en blandning av Arochlor 1242, 1254 och 1260 i förhållandet 1:1:1, vilken är vanligt förekommande i markprover från bakgrundsområden (Brorström-Lundén och Löfgren 1998).



Figur 17. PCB-profiler i mark. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

I syfte att uppskatta det totala PCB-innehållet i marken vid de tre förorenade områdena; deponin, sedimentationsbassängen och utfyllnadsområdet, utfördes även markprovtagning vid olika djup. I tabell 4 redovisas de uppskattade mängderna vid respektive område. De TS-halter som använts är baserade på beräkningar av P Elander (C Ramström pers. komm.). Σ PCB har i denna uppskattning antagits utgöra 20% av total-PCB. De uppskattade mängderna av PCB i respektive område var i sedimentationsbassängen 90 kg, i deponin 300 kg och i utfyllnadsområdet 15 kg. Resultaten redovisas i Tabell 4.

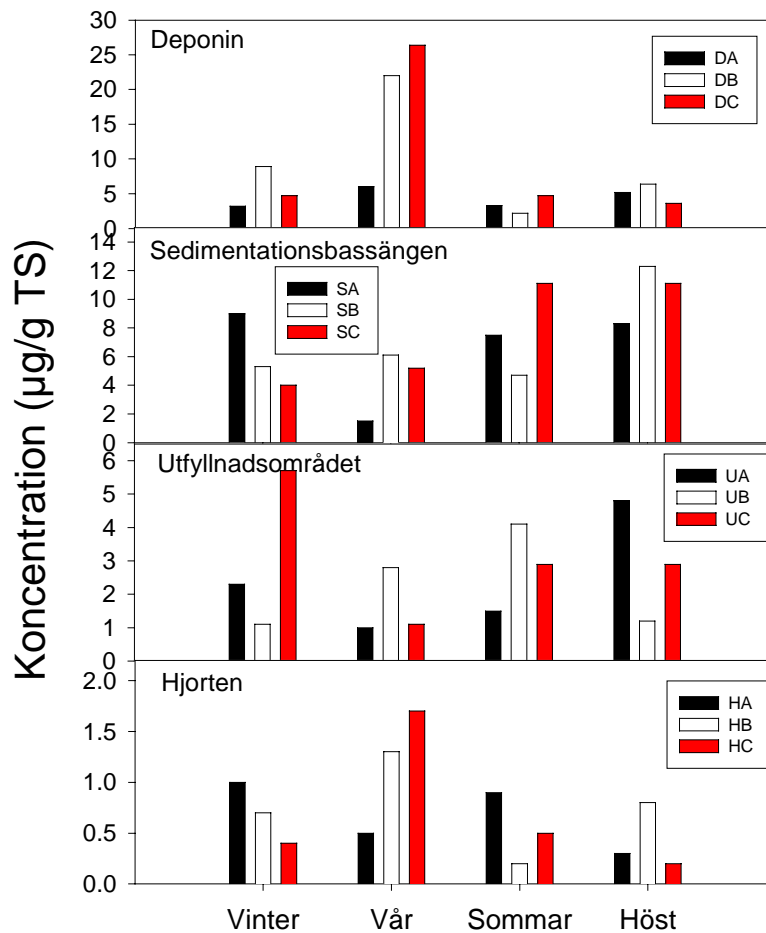
Tabell 4. Uppskattade mängder av PCB i mark i Örserumsområdet.

Parameter	Enhet	Deponi	Sed.bassäng	Utf. område
Area	m ²	16000	22500	22500
Djup	m	3.3	4	3.6
Skrymdensitet	ton TS/m ³	0.36	0.24	0.4
Konc. Σ PCB	mg/kg TS	3.1	0.82	0.09
Konc. total-PCB	mg/kg TS	16	4.1	0.45
Mängd total-PCB	kg	300	90	15

3.1.4.2 PAH

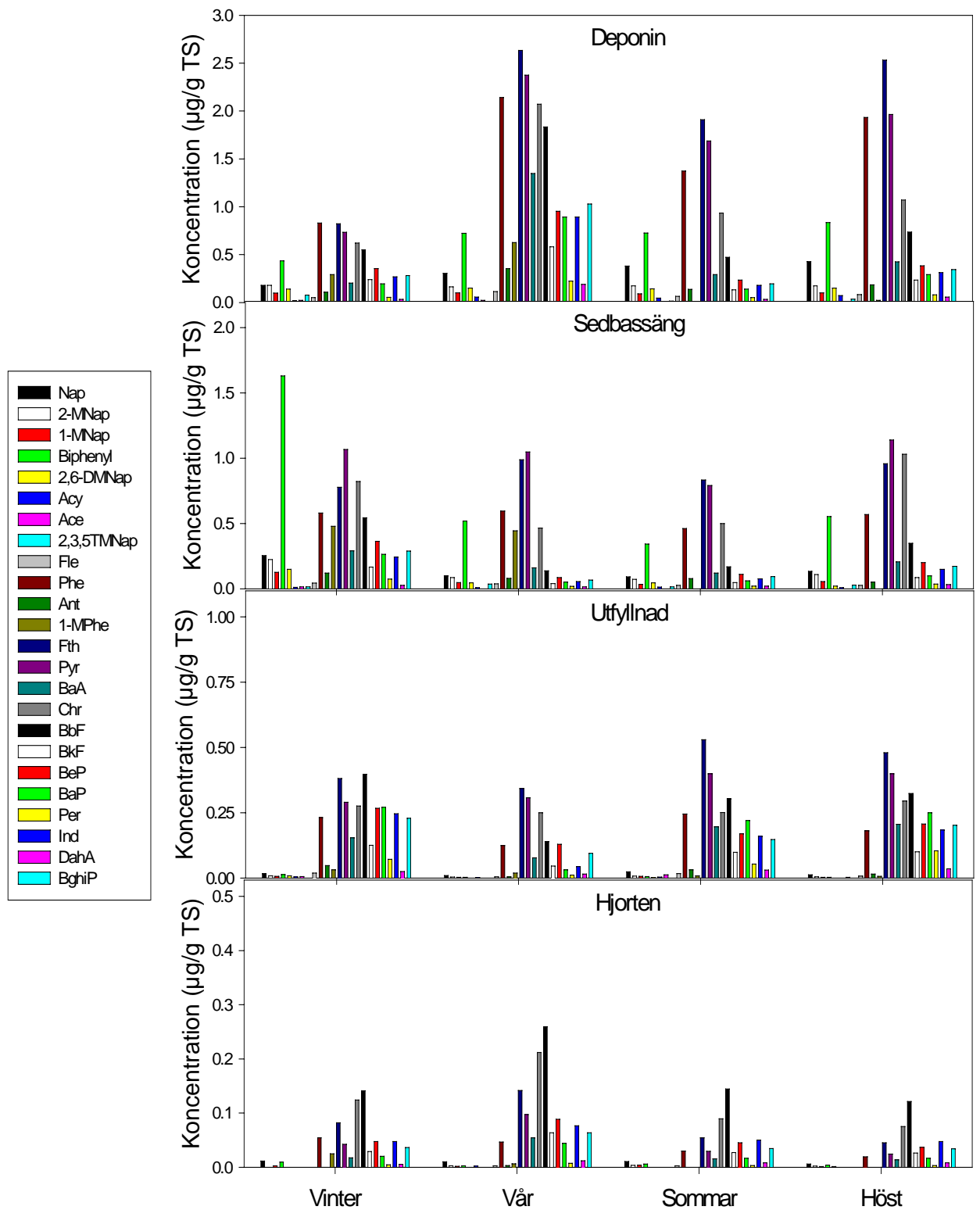
I Figur 18 visas koncentrationerna av Σ PAH (Phe – BghiP) i mark, samt variationen mellan prover inom samma provtagningspunkt. PAH-koncentrationerna var högst i markproverna från deponin (2.2-26 μ g/g TS), där de högsta halterna förekom i proverna tagna på våren. PAH-halterna vid de fyra provtagningslokalerna förhöll sig ungefär som 30:15:5:1 (deponin, sedimentationsbassängen, utfyllnadsområdet, referensstationen Hjorten).

PAH-innehållet i marken på referensområdet Hjorten, varierade mellan 0.2–1.7 μ g/g TS vilket var i nivå med vad som erhöles i ovan nämnda undersökning vid Gårdsjön, där PAH-halten i mark var 2.5 μ g/g TS.



Figur 18. Σ PAH - halter i mark med variationen mellan de olika proverna. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

Fördelningen mellan de analyserade PAH-komponenterna i markproven visas i Figur 19. Av PAH-profilen framgår att en större andel flyktiga PAH förekommer i proven från sedimentationsbassängen och deponin jämfört både utfyllnadsområdet och referensstationen Hjorten. Speciellt förekomsten av biphenyl visar på en skillnad mellan proven från sedimentationsbassängen och deponin jämfört med övriga. Skillnaden i PAH-profiler tyder på att en PAH-källa har funnits inom fabriksområdet. PAH-profilen från Hjorten liknar den finns i andra bakgrundsområden.



Figur 19. PAH-profiler i mark. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

Markprover tagna på olika djup användes för att uppskatta totala mängden av PAH i mark. I Tabell 5 visas resultaten för $\Sigma(16)$ PAH och $\Sigma(24)$ PAH. Mängden av $\Sigma(24)$ PAH i deponin uppskattades till 220 kg, i sedimentationsbassängen till 390 kg och i utfyllnadsområdet till 150 kg.

Tabell 5. Beräknade mängder av PAH i mark i Örserumsområdet.

Parameter	Enhet	Deponi	Sed.bassäng	Utf. område
Area	m ²	16000	22500	22500
Djup	m	3.3	4	3.6
Skrymdensitet	ton TS/m ³	0.36	0.24	0.4
Konc.16 PAH	mg/kg TS	9.1	4.7	4.5
Konc. 24 PAH	mg/kg TS	11.6	17.8	4.7
Mängd 16 PAH	kg	173	102	146
Mängd 24 PAH	kg	220	390	150

3.1.4.3 Hg

På deponin, utfyllnadsområdet samt i sedimentationsbassängen har prover tagits för analys av halt Hg(tot). Vid utvärderingen har även data från tidigare undersökningar använts (Axelman et al., 1998). Resultatet sammanfattas i Tabell 6.

Tabell 6. Uppskattning av totala mängder Hg i mark i Örserumsområdet.

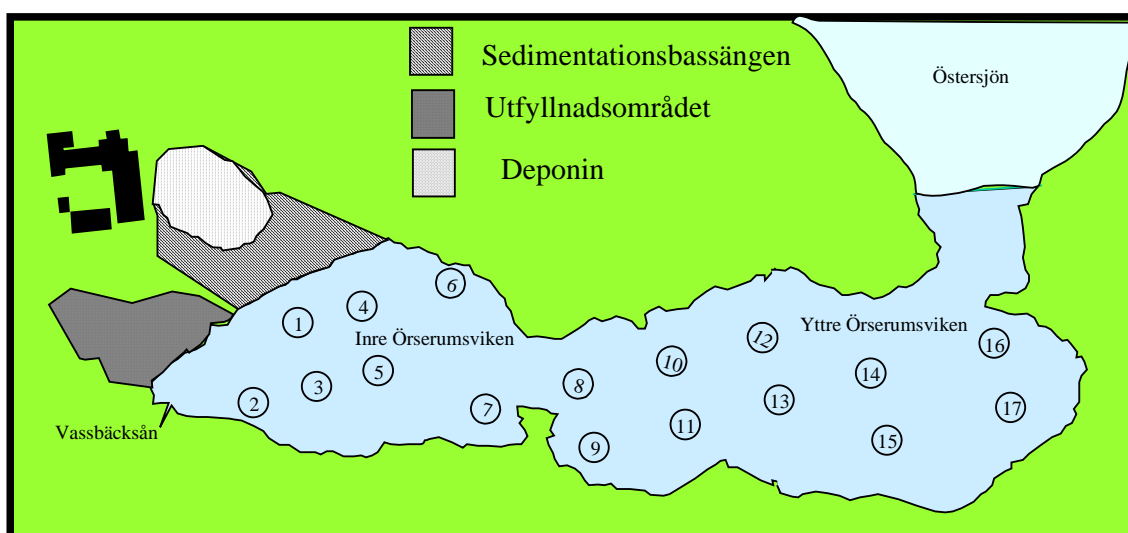
Parameter	Enhet	Deponi	Sed. bassäng	Utfyllnadsomr.
Area	(m ²)	16000	22500	22500
Djup	(m)	3.3	4	3.6
Skrymdensitet	(ton TS/m ³)	0.36	0.24	0.4
Konc. Hg(tot)	(µg/g ts)	18	13	0.2
Total mängd Hg(tot)	(kg)	348	290	6

Hg-mängderna i sedimentationsbassängen och på utfyllnadsområdet är i god överensstämmelse med tidigare undersökning (Axelman et al., 1998). Inga förhöjda halter detekterades från utfyllnadsområdet. Dock tyder nuvarande undersökning på att mängden Hg i deponin tidigare underskattats med en faktor 2. Vid mängdberäkningen enligt Tabell 6 har medelvärden av samtliga haltbestämningar använts. Tidigare undersökning redovisar medelhalten 13 µg/g TS medan den nuvarande undersökningen gav medelhalten 23 µg/g TS. Vidare har bestämningar av skrymdensiteten hos sedimenten i deponin baserad på ostörd provtagning visat att fibermassan är betydligt

större än vad som framkom i den tidigare undersökningen, då densiteten antogs till 0.2 ton TS/m³.

3.1.5 Sediment

I Figur 20 visas stationerna för sedimentprovtagningen i Örserumsviken. Sediment provtogs på olika djup från 0-20 cm ner till 160 cm djup. Sedimentprov hämtades också vid ett referensområde, Lysingsbadet.



Figur 20. Provstationer för sedimentprovtagning i Örserumsviken.

3.1.5.1 PCB

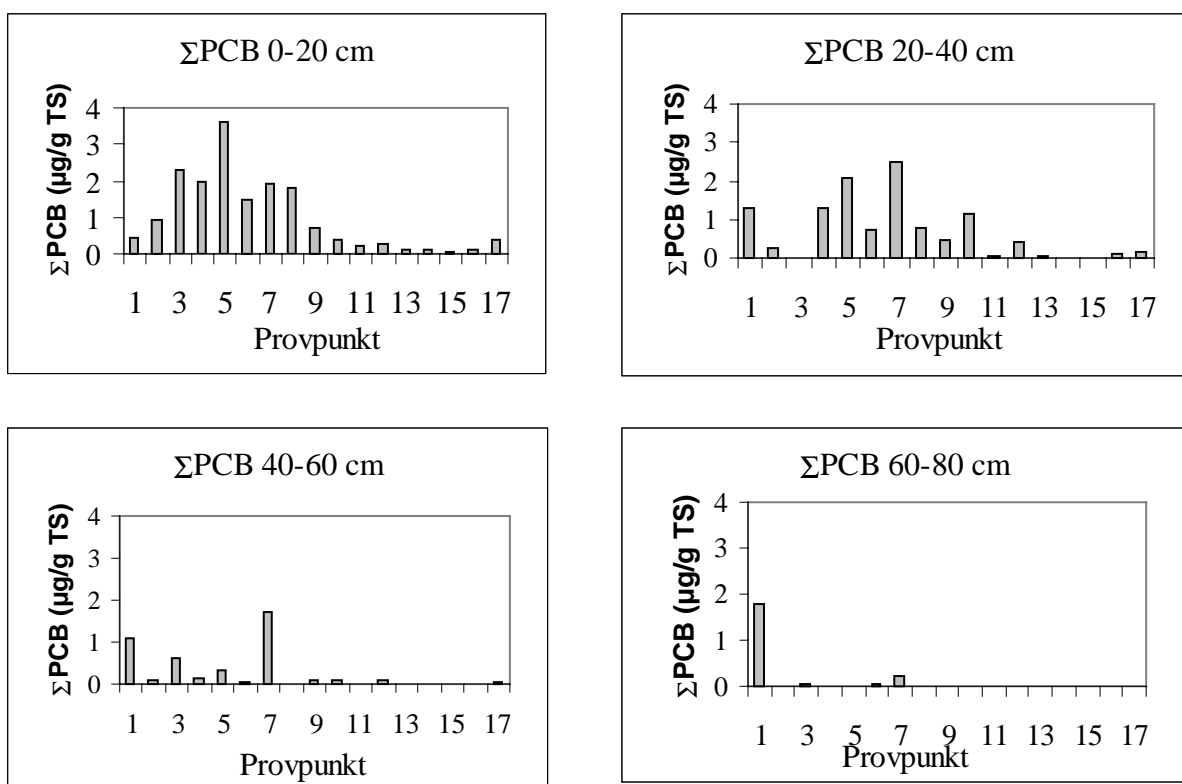
Innehållet av Σ PCB i sedimentproven från Örserumsviken, Lysingsbadet och Vassbäcksån visas i Figur 21 samt Figur 22. Resultat visas här endast för de fyra översta skikten, då koncentrationerna i lägre skikt är avsevärt lägre. Koncentrationen av PCB i sedimenten minskar generellt med ökande avstånd från fabriksområdet. De högsta halterna i det översta sedimentskiktet uppmättes dock vid station 5, som ligger mitt i den inre viken, medan sedimenten från station 1 och 7 hade högst halter i de djupare lagren. Fördelningen av PCB mellan stationerna och respektive sedimentskikt uppvisar en slående likhet med Hg (se Figur 27), vilket indikerar att dessa ämnen har haft liknande emissionsmönster. Halterna av PCB i sedimenten från Örseumsviken är klart förhöjda jämfört de i Lysingsbadet och Vassbäcksån (Figur 22).

I en sedimentundersökning som utförts i Stockholmsområdet varierade Σ PCB-halterna mellan 10-600 ng/g TS (ytsediment 1-4 cm; Östlund et al., 1998). De högsta halterna återfanns i centrala Stockholm och de lägsta i små sjöar runt stan. Dessa halter är lägre

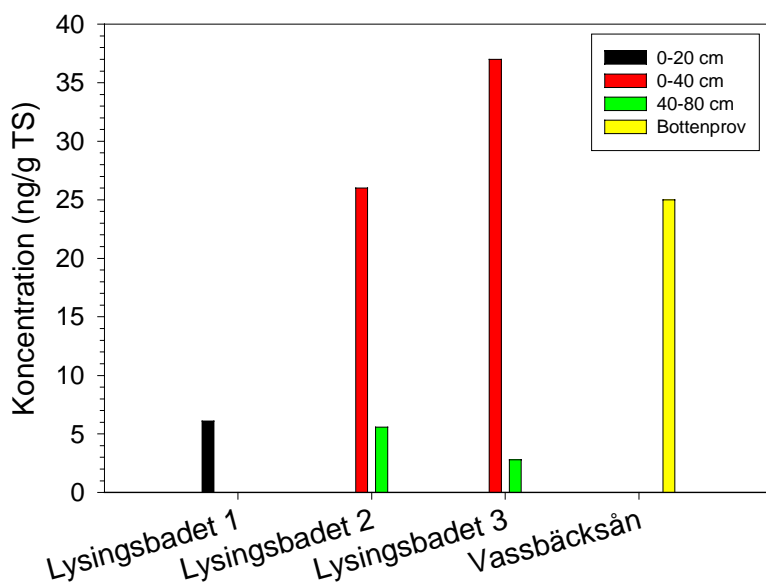
än vad som erhöles i Örserumsviken. Halterna vid Lysingsbadet var dock i nivå med de från sjöarna i Stockholmstrakten.

Högre PCB-halter i Stockholmssedimenten återfanns i de djupare sedimentskikten mellan 20-40 cm (jämför Lysingsbadet). Vissa sediment daterades för att bestämma flöden. Resultaten visade att det mesta PCB tillfördes sedimenten i Stockholm under 1970-talet.

Halter av PCB i bakgrundsområden, här exemplifierat som marina ytsediment i Skagerrak, är i storleksordningen 2-5 ng/g TS total-PCB (Magnusson et al., 1996).



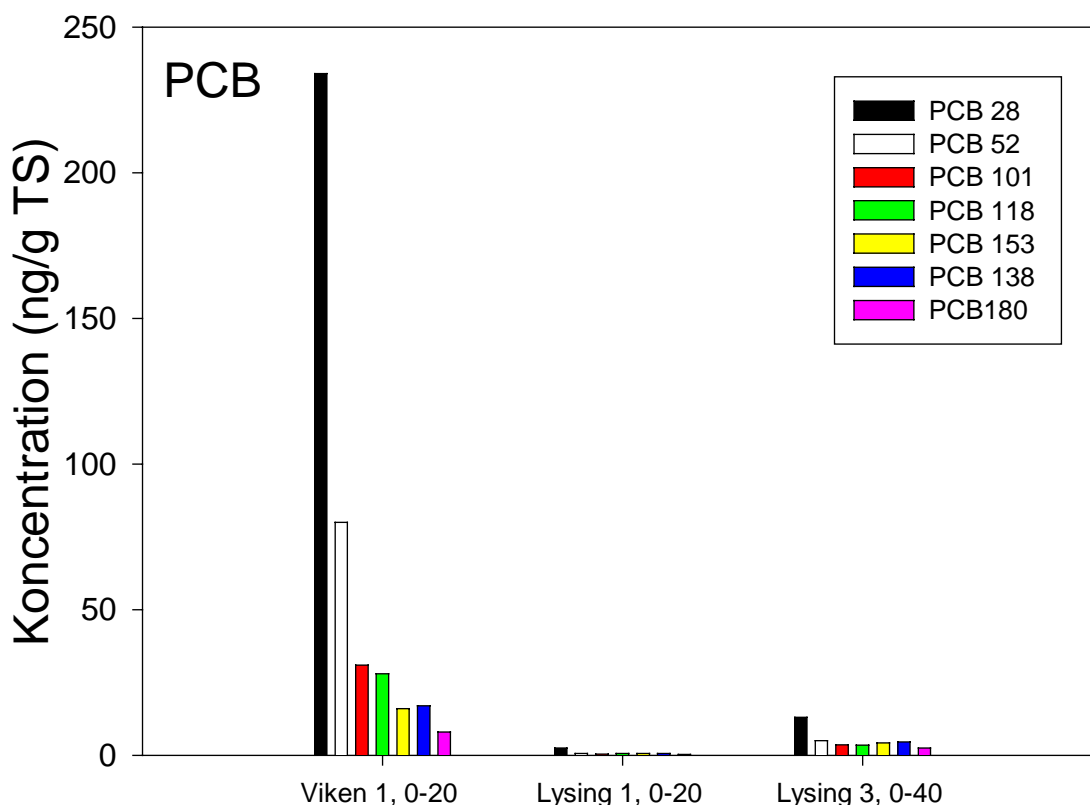
Figur 21. ΣPCB i de fyra översta sedimentskikten, med varje skikt redovisat var för sig.



Figur 22. Koncentration av Σ PCB vid olika sedimentdjup på referensstationerna.

Figur 23 visar ett exempel på fördelningen mellan olika PCB-kongener i Örserumsvikens förorenade sediment. Exemplet är taget från det övre sedimentskiktet vid station 1 i den inre viken, och jämförs med profilen vid två punkter från referensstationen vid Lysingsbadet. PCB-profilerna visar att de kongener som förekom i högst halt i proverna var PCB 28 och PCB 52. Mönstren av PCB i kromatogrammen uppvisar god överensstämmelse med den tekniska PCB-blandningen Arochlor 1242.

I sedimenten från Lysingsbadet fanns en större andel av högklorerade PCB och mönstret av PCB i dessa prov liknade mer en blandning av Arochlor 1242, 1254 och 1260 i förhållandet 1:1:1, vilken är vanligt förekommande i omgivningsprover.



Figur 23. PCB-profil i det övre sedimentskiktet vid station 1 i viken samt vid två punkter vid referensen vid Lysingsbadet.

Den totala mängden Σ PCB i sedimenten i Örserumsviken uppskattades till 24 kg utgående från de halter som erhöles i sedimentproven. Denna uppskattning är baserad på en torrsubstanshalt av 204 kg/m³ (jfr 250 kg/m³, Axelman et al. 1998). Mängden total-PCB i sedimenten uppskattades till **120 kg**, enligt antagandet att Σ PCB utgör 20 % av total-PCB (jfr 110 kg, Axelman et al. 1998).

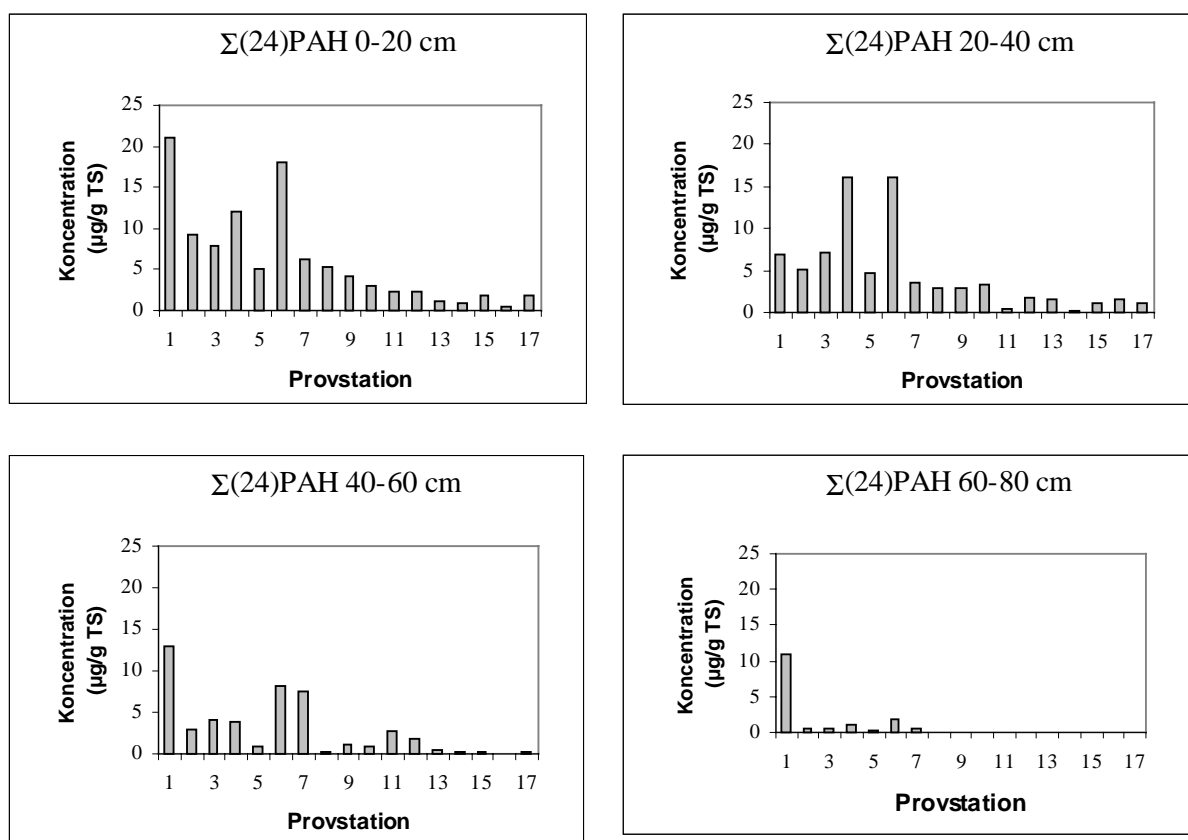
3.1.5.2 PAH

Sedimentproven analyserades på 24 PAH, varför Σ PAH i detta avsnitt syftar på summan (Nap-BghiP). Mängden $\Sigma(16)$ PAH har dock även beräknats, för att kunna relatera till flöden och halter i andra medier där endast 16 PAH har analyserats.

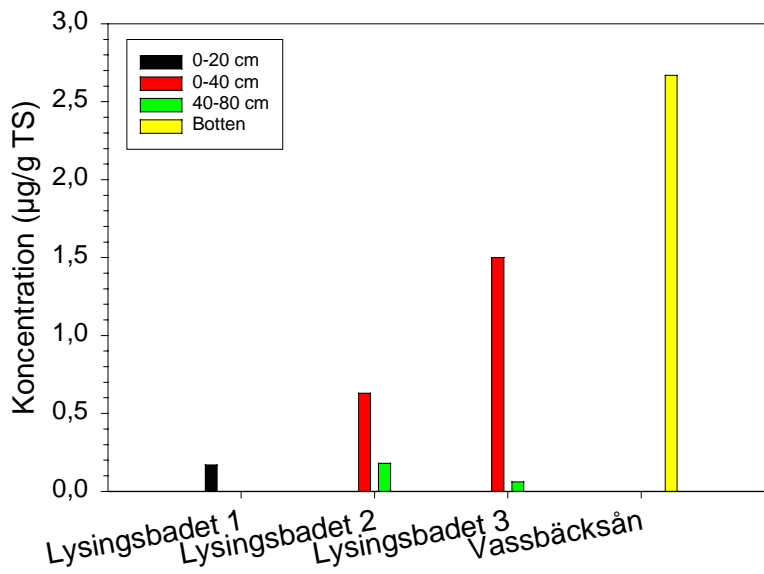
PAH-halterna i sedimenten från Örserumsviken följer ett likartat mönster som PCB, dvs halten avtar med ökande avstånd från fabriksområdet. En skillnad mot PCB-mönstret är att högst halter förekommer i det översta sedimentskiktet vid station 1, dvs närmast fabriken (Figur 24). Spridningen av PAH i sedimenten i Örserumsviken liknar den för PCB (se Figur 21) och för kvicksilver (se Figur 27), vilket indikerar att även PAH kan

knytas till aktiviteten i fabriken. Halterna vid referensstationen vid Lysingsbadet samt Vassbäckån var lägre än de som uppmättes inne i viken.

I den ovan nämnda sedimentundersökningen av Östlund et al. (1998) i Stockholmsområdet redovisades PAH-halter från ej detekterbart till 500 $\mu\text{g/g}$ TS. Medelhalten var 19.4 $\mu\text{g/g}$ TS. Det högsta halten i som påvisades i ytsediment var Stockholm 150 $\mu\text{g/g}$ TS. PAH-halten i den inre delen av Örserumsviken var cirka 20 $\mu\text{g/g}$ TS.

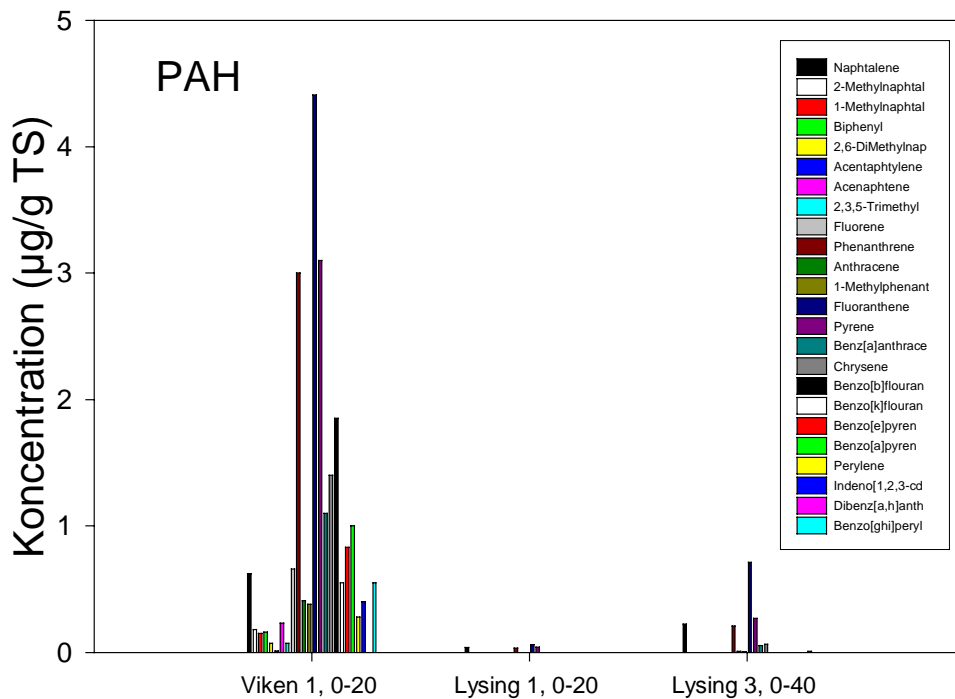


Figur 24. $\Sigma(24)\text{PAH}$ i de fyra översta sedimentskikten, med varje skikt redovisat var för sig.



Figur 25. Koncentration av Σ(24)PAH vid olika sedimentdjup på referensstationerna.

Fördelningen mellan olika PAH i sediment i viken framgår av Figur 26. Profilen jämförs med motsvarande profil vid två punkter vid referensen vid Lysingsbadet.

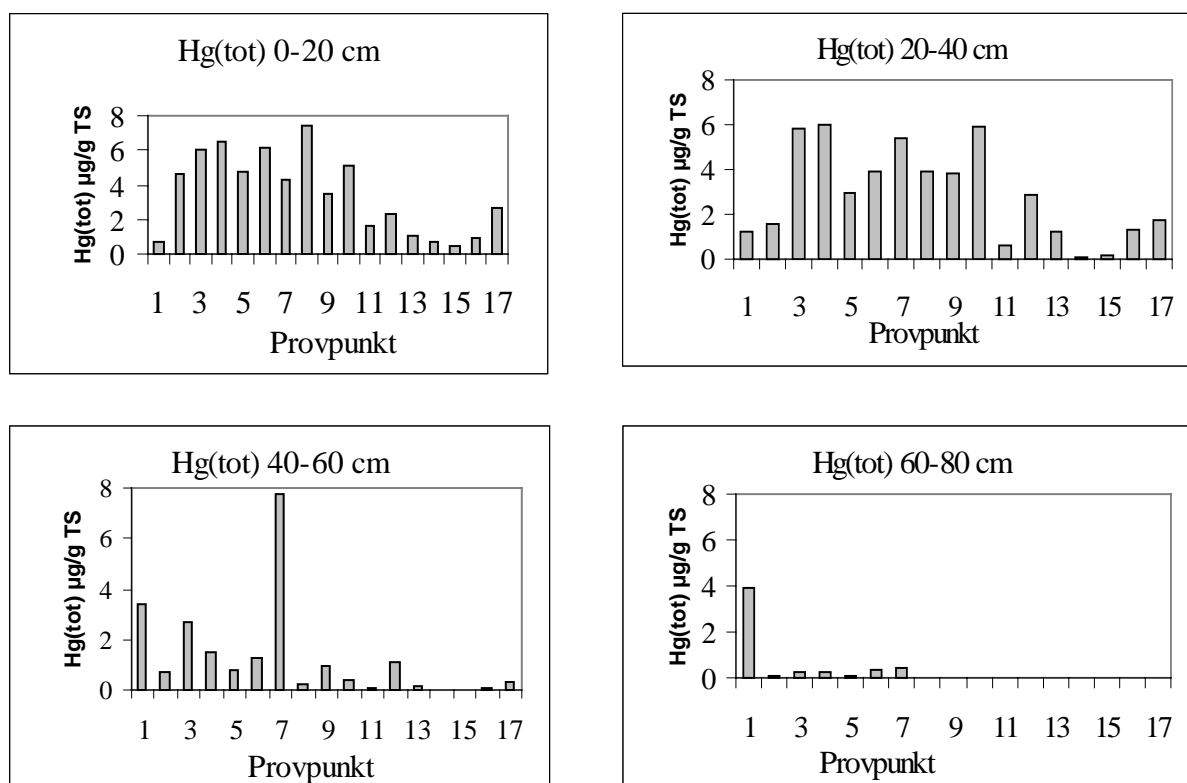


Figur 26. PAH-profil i det övre sedimentskiktet vid station 1 i viken samt vid två punkter vid referensen vid Lysingsbadet.

Utgående ifrån uppmätta PAH-halter och torrhalter från respektive prov har en uppskattning av den totala mängden PAH i vikens sediment gjorts (se ovan PCB). Den sammanlagda mängden $\Sigma(24)$ PAH i Örserumsvikens sediment uppskattades till **173 kg**. För att kunna relatera sedimentmängderna till mängder och flöden i andra medier beräknades även $\Sigma(16)$ PAH till **132 kg**.

3.1.5.3 Hg

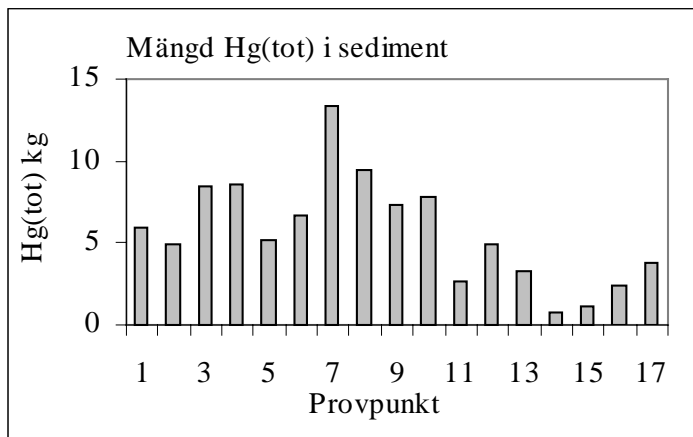
Koncentrationen av kvicksilver på respektive provpunkt och djup presenteras i Figur 27. Av figuren framgår att de högsta halterna finns i de två övre skikten och är lokaliserat till ett område som omfattas av den inre viken samt den västra delen av den yttre viken. Distributionen av kvicksilver i de två undre skikten saknar den väldefinierade profil som utmärker de övre sedimentlagren. Troligen har detta med tidigare muddringsarbete att göra. Det kan tilläggas att PCB- och PAH-karteringen uppvisar en närmast identisk geografisk profil, inte minst avseende de djupare skikten (se avsnitt 3.1.5.1 om PCB).



Figur 27. Sedimentkartering av Hg(tot) i Örserumsviken 1999.

Utifrån kvicksilverhalter och torrhalter från resp. prov har en uppskattning av den totala mängden kvicksilver i vikens sediment gjorts. Vid beräkningen har varje provpunkt fått

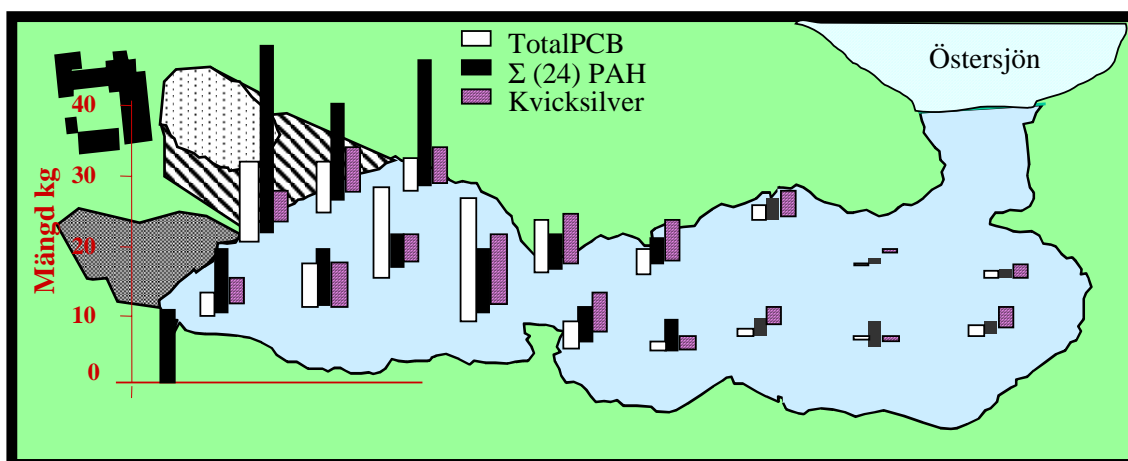
representera 1/17 av vikens yta. Resultatet presenteras i Figur 28. Den sammanlagda mängden Hg uppgår till **97 kg**. Mängden är jämförbar med 120 kg som uppskattades av Axelman et al. (1998) utifrån ett färre antal mätdata.



Figur 28. Distribution av Hg(tot) i Örserumsvikens sediment.

3.1.5.4 Sammanfattning sediment

Sedimentkarteringen visar likformig spridning av PCB, PAH och Hg i vikens sediment (Figur 29). Inte oväntat är förekomsten högst i vikens inre del, men betydande mängder har även hittats i yttre viken. Vid sundet som skiljer den inre viken från den yttre viken tycks det finnas en ackumulationspunkt, eftersom mängderna där är större än i mitten av den inre viken. Även i yttre viken kan man hitta sådana punkter. Provstation 16 och 17 tycks hålla relativt stora mängder, vilket förmodligen beror på att vattenflödet där är lägre än precis vid mynningen, vilket möjliggör sedimentation. Likadant vid station 12. Stationernas exakta placering framgår av Figur 20.



Figur 29. Förekomst av total-PCB, $\Sigma(24)$ PAH och kvicksilver i sediment.

3.2 Spridning av PCB, PAH och Hg

3.2.1 Volatilisering från vatten och mark

Utbyte av PCB, PAH och Hg mellan luft och markytor respektive luft och vattenytor har mätts med hjälp av kammarmetoden (se Appendix 1). Markmätningar utfördes på deponin, sedimentationsbassängen, utfyllnadsområdet samt referensstationen under fyra årstider. Mätningarna på vattenytor utfördes under augusti och november i inre och yttre Örserumsviken samt på en referensstation vid Gränsö. På varje provplats togs dubbelprover. Avgång respektive upptag av PCB och PAH mellan luft och vatten har även modellerats med den s.k. tvåfilmsmodellen (Whitman, 1923; Liss & Slater, 1974). Modelleringen baserades på uppmätta halter av PCB och PAH i luft och vatten. Resultatet har använts för att uppskatta den årliga spridningen av dessa föroreningar för att på så vis kunna kvantifiera Örserumsvikens betydelse som källa av dessa miljögifter.

Fyra av de organiska ämnena valdes ut för beräkning av fluxer, PCB 28, PCB 153, fluoranthene samt benzo(a)pyrene. Dessa har olika molekylstorlekar vilket ger olika egenskaper med avseende på ångtryck och vattenlöslighet m m och därmed spridningsbenägenhet. En uppskattning gjordes även för Σ PCB.

3.2.1.1 Kammarmetoden

Med kammarmetoden, som beskrivs i Appendix 1, suges luft genom en kammare som är öppen mot en vatten- eller markyta. Inkommande och utgående luft provtas. Avgången från ytan beräknas enligt:

$$F = f \frac{C_{\text{ut}} - C_{\text{in}}}{A} \quad (\text{ng/m}^2 \text{ h}) \quad (1)$$

där F = flux, f = luftflöde genom kammaren (m^3/h), C_{ut} och C_{in} är koncentration i utgående resp. ingående luft uttryckt i enheten ng/m^3 och A = provytans area (m^2). Ett positivt värde på F anger att det ämne som mäts avgår från ytan. Ett negativt värde anger att ämnet upptas av ytan. Metoden kan användas för att ge ett grovt mått på avgång respektive upptag.

3.2.1.2 Tvåfilmsmodellen med tillämpning av fugacitetsbegreppet

Tvåfilmsmodellen är en empirisk modell där transporten av ett ämne mellan två matriser (vatten/luft eller mark/luft) antas bestämmas av ämnets transporthastighet i gränsskiktet mellan respektive matris. För t ex transport mellan vatten och luft definieras gränsskiktet som två tunna filmer vilka är i kontakt med varandra. Den undre filmen gränsar mot vattenytan och den övre mot luften. Därav begreppet tvåfilmsmodellen.

Transporthastigheten i den undre filmen bestäms av ämnets diffusion i vattenfas medan transporten i den övre filmen beror på ämnets diffusion i luft. Metoden är fullständigt beskriven i Appendix 3.

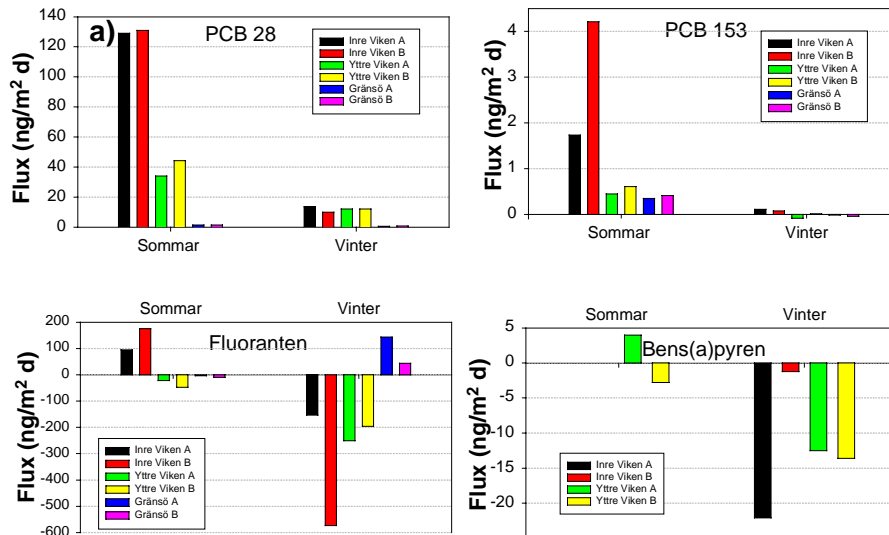
3.2.1.3 Fluxer av PCB och PAH samt jämförelse av beräkningsmetoderna

Figur 30 a) och b) visar fluxer av PCB och PAH från vattenytan erhållna genom mätning och modellering. Båda metoderna visar att avgång av PCB från vatten till luft är starkt årstidsberoende med betydande fluxer på sommaren. För PAH är deposition till vattenytan den dominerande processen vilken är särskilt markant under vinterhalvåret. Dock erhöles en viss avgång till luft av fluoranthene i den inre viken under sommaren och vid Gränsö under vintern. Emissionerna till luft av de mer flyktiga föreningarna PCB 28 och fluoranthene är större jämfört med PCB 153 och benzo(a)pyrene.

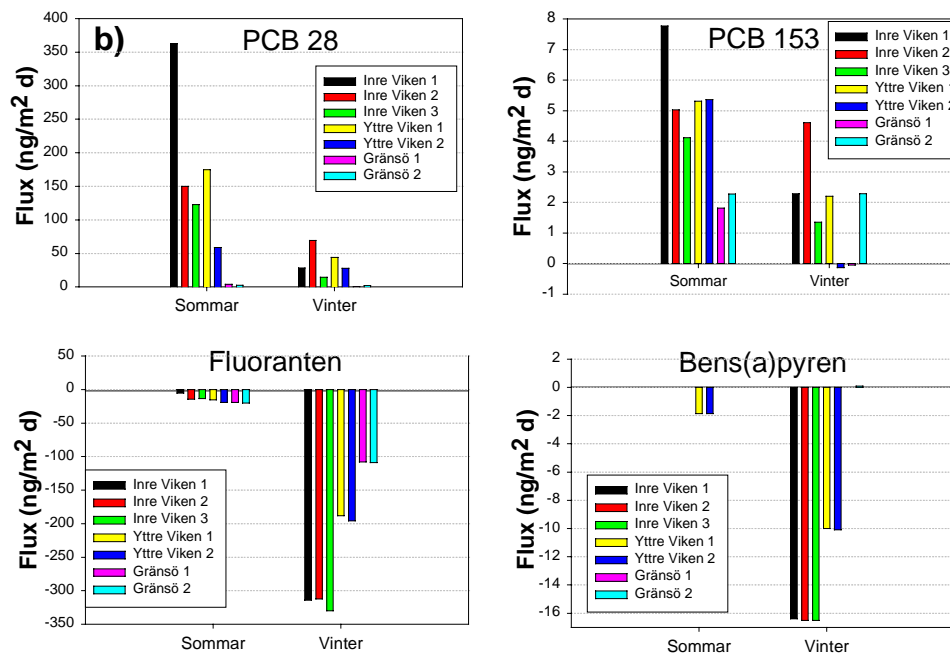
Resultaten från de två metoderna överensstämmer relativt väl avseende riktning (d.v.s. avgång/deposition) men skiljer sig med en faktor 1-3 avseende storleksordning. Tvåfilmsmodellen kan ytterligare förfinas genom att använda experimentellt framtagna masstransportkoefficienter, alternativt relatera dem till empiriskt framtagna samband mellan k -värdet och t ex vindhastigheten (se Schwarzenbach et al. 1993).

Den totala fluxen av PCB från vikens vatten beräknades med hjälp av kammarmetoden för samtliga kongener. Under antagandet att Σ PCB utgör 20% av total-PCB uppskattades den totala fluxen av total-PCB från vikens vatten till luft till **41 g/år**, vilket är ca en faktor 5 lägre än vad som uppskattades för $\Sigma(27)$ PCB av Axelman et al. (1998).

Kammarmetoden



Tvåfilmsmodellen



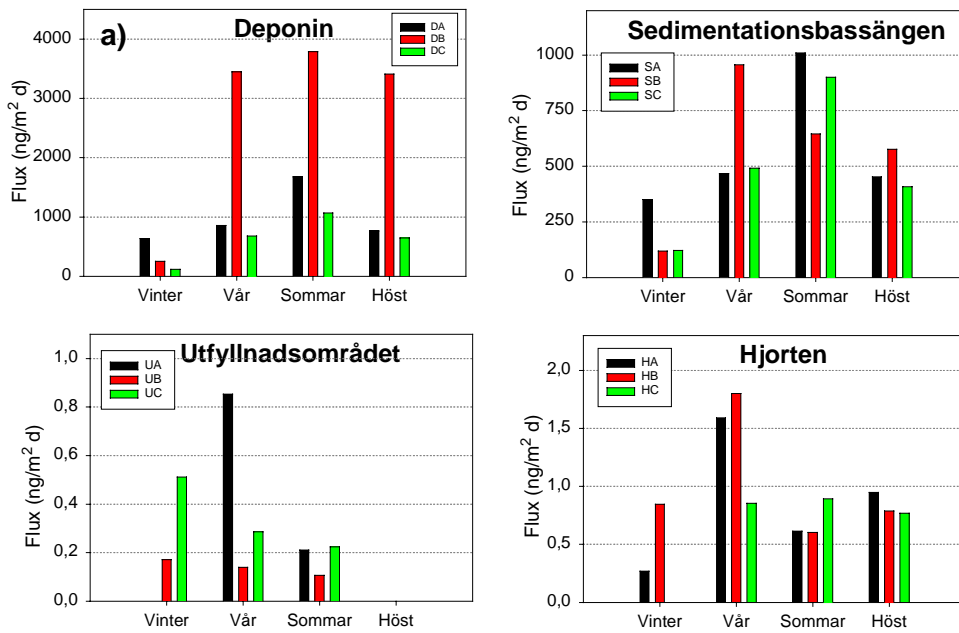
Figur 30. Fluxer från vatten till luft mätt med (a) kammarmetoden samt (b) beräknat med tvåfilmsmodellen med tillämpning av fugacitetsbegreppet. Observera att y-axlarna har olika skalor.

Figur 31 och Figur 32 visar mätningar av fluxer mellan mark och luft för några utvalda substanser. Figurerna visar på ett nettoflöde av både PCB 28 och PCB 153 från mark till luft medan PAH i stor utsträckning deponeras.

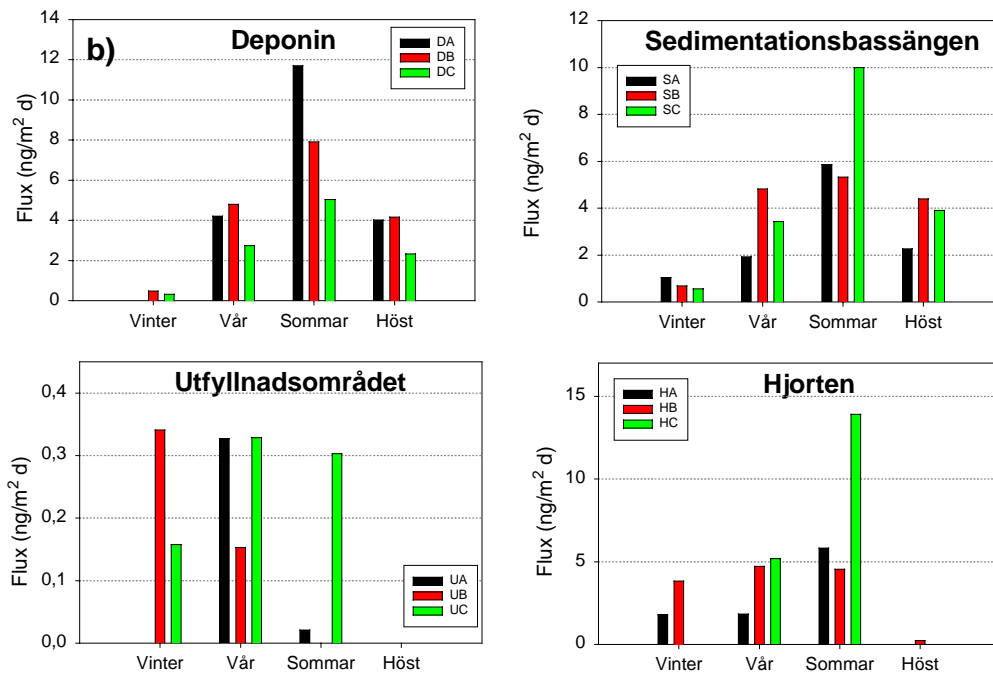
Som framgår av Figur 31 a) och b) är avgången av PCB 28 nära 200 gånger större än PCB 153. Detta överensstämmer väl med vad man kan förvänta sig då halten av PCB 28 är betydligt högre, se PCB-profilerna i mark (Figur 17). På referensområdet Hjorten, är dock avgången av PCB 153 högre än PCB 28. En anledning till detta kan vara att koncentrationen av PCB 153 i mark är högre än koncentrationen av PCB 28 i detta område. För båda kongenerna är avgången störst under sommaren, vilket är karakteristiskt för dessa ämnen, där ökad temperatur leder till ökad avgång, samtidigt som eventuella emissioner av PCB inte är säsongsberoende. Av Figur 31 framgår även att fluxerna kan skilja sig stort inom en och samma provpunkt.

För PAH gäller att fluoranthene deponeras i högre grad än den tyngre benzo(a)pyrene, vilket framgår av Figur 32. Absolutvärdena skiljer sig med en faktor nära 100 mellan dessa två substanser. Huvudsaklig riktning på transporten är från luft till mark för fluoranthene, vilket erhöles på samtliga områden utom vid sedimentationsbassängen, medan benz(a)pyrene tycks avgå från mark till luft vid sedimentationsbassängen samt utfyllnadsområdet. Dessa beräkningar omfattar endast PAH i gasfas, medan benzo(a)pyrene i luften främst förekommer i partikelfas, vilket medför en osäkerhet i beräkningarna av detta ämne. Resultaten från de depositions­mätningar som utförts visar på en genomsnittlig partikeldeposition av benzo(a)pyrene i storleksordningen $10 \text{ ng/m}^2 \times \text{dygn}$, vilket är i samma storleksordning eller något större än de uppskattade avgångarna vid sedimentationsbassängen och utfyllnadsområdet. Följaktligen bör nettoflödet av benzo(a)pyrene gå i riktningen luft till mark.

PCB 28

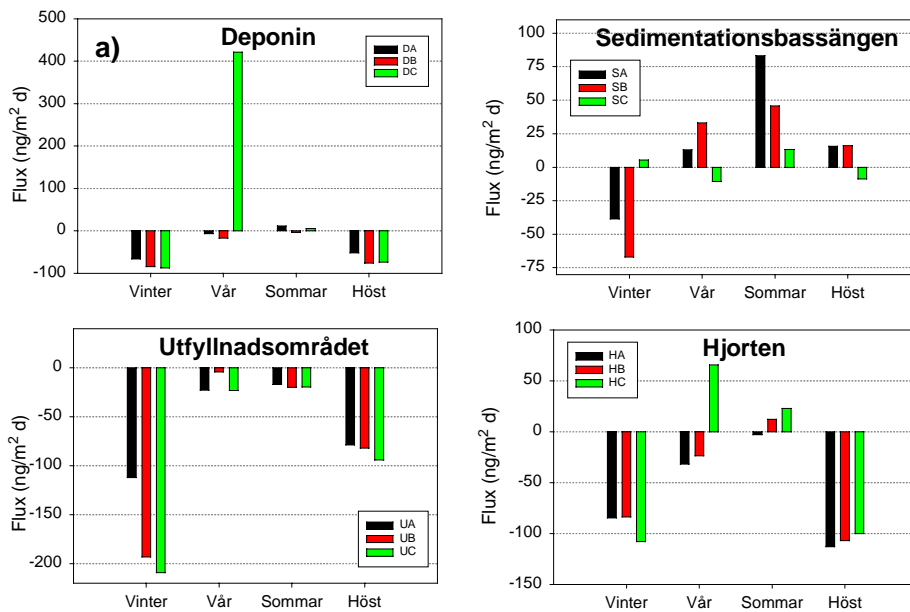


PCB 153

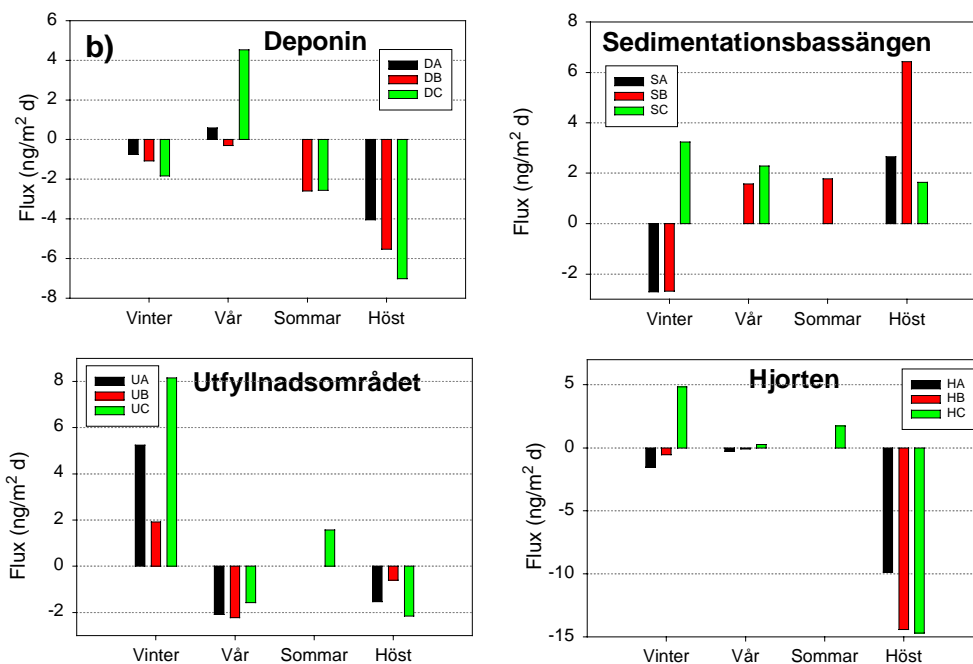


Figur 31. Fluxer mark-luft för PCB 28 (a) och PCB 153 (b) mätt med kammarmetoden. Observera att y-axlarna har olika skalor.

Fluoranthene



Benz(a)pyrene



Figur 32. Fluxer mark-luft för fluoranthene (a) och benzo(a)pyrene (b) mätt med kammarmetoden. Observera att y-axlarna har olika skalor.

För att få en uppfattning om avgången av total-PCB från mark till luft utfördes beräkningar med kammarmetoden för samtliga analyserade PCB-kongener, varefter dessa summerades, vilket resulterade i flöden av total-PCB enligt Tabell 7 (baserat på förhållandet 5:1 mellan total-PCB och Σ PCB). De två PAH-substanserna har också inkluderats i tabellen.

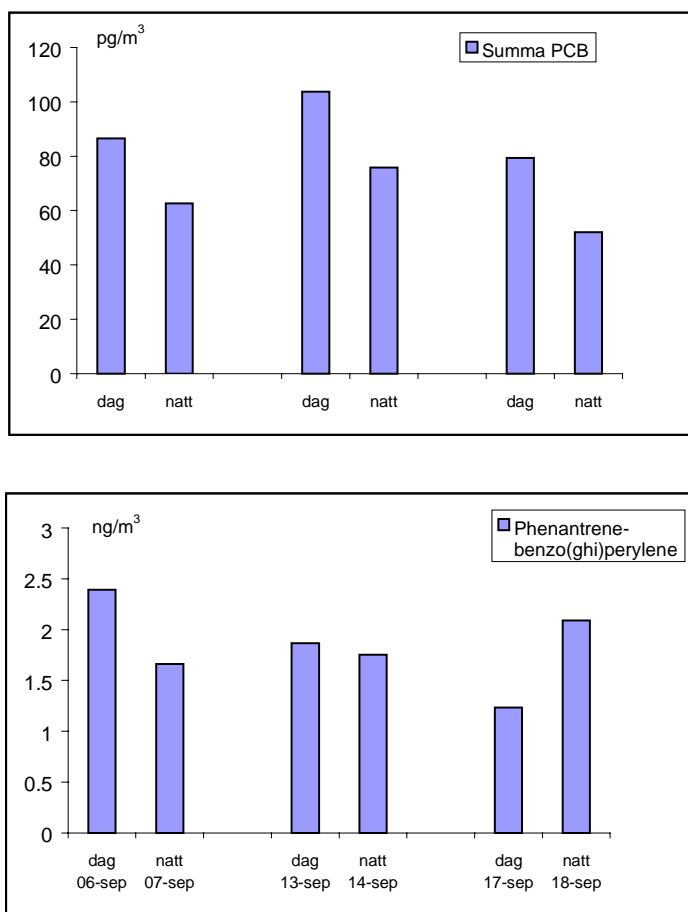
Tabell 7. Beräknade avgångar från mark till luft av PCB och PAH. Negativt värde innebär transport från luft till mark.

Provplats	Total-PCB (Σ PCB) g/år	Fluoranthene g/år	Benz(a)pyrene g/år
Deponin	63 (13)	-0.014	-0.010
Sedimentations- bassängen	31 (6)	0.069	0.097
Utfyllnadsområdet	0.1 (0.02)	-0.60	0.0046

3.2.1.4 Dygnsvariation av PCB och PAH i luft

Under september 2000 utfördes vid den inre delen av Örserumsviken luftmätningar av PCB och PAH med en högvolymluftprovtagare. Detta för att få en högre upplösning mellan provtillfällena. Exempelvis togs prover under dag och natt för att studera betydelsen av temperaturvariationer.

Resultaten av dessa mätningar visar att det förekom en dygnsvariation av PCB i luften, med de högre halterna under dagen. Detta indikerar i likhet med kammarmätningarna att en reemission av PCB från vatten förekommer. Skillnaderna i PAH halter mellan dag och natt var inte entydiga vilket stöder kammarmätningarna, dvs att fluxen av PAH inte går från vatten till luft.



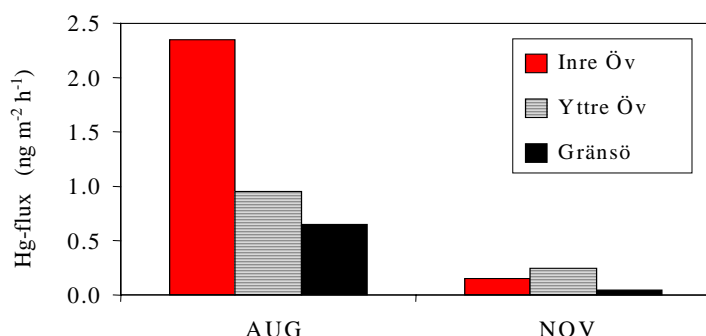
Figur 33. Resultat från mätningar av PCB och PAH i luft tagna med högvolumsprovtagare. Diagrammen visar skillnad mellan halter i luft dagtid respektive nattetid.

3.2.1.5 Fluxer av Hg mätt med kammarmetoden

Avgång av gasformigt kvicksilver till luft från vattenytan i den inre resp. yttre viken samt vid Gränsö, mättes med hjälp av kammarmetoden. På varje provplats togs dubbelprov under augusti och november.

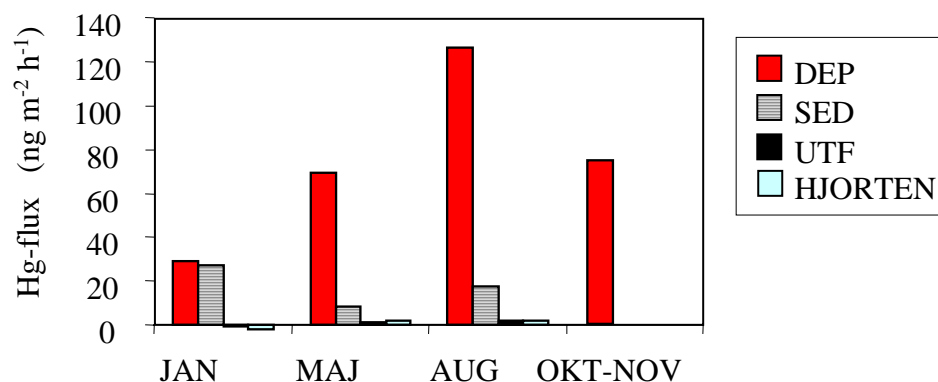
Flux av Hg från vattenytan till luften ovanför orsakas av övermättnad av löst elementärt kvicksilver. Eftersom löst kvicksilver till större delen förekommer i olika oxiderade former beror övermättnaden av Hg^0 på hur effektivt kvicksilvret reduceras. Resultatet av mätningarna visas i Figur 34 och tyder på betydande fluxer i både yttre och inre viken under den varma delen av året. Däremot är fluxerna låga under november. Det lägre värdet i november har bl.a. att göra med att mättnadskoncentrationen ökar med minskande vattentemperatur samt att reduktionsprocesser är mer aktiva under sommaren. Avgången av kvicksilver från vikens yta uppskattades till 3 g/år, vilket är en

faktor 20 gånger lägre än uppskattningen av Axelman et al. (1998). Deras högre värde beror troligtvis på en överskattning av andelen löst elementärt kvicksilver i viken.



Figur 34. Kvicksilverflux från vattenytan 1999. Medelvärden från dubbelprov.

Avgång av gasformigt kvicksilver till luft från de 3 markytorna vid Örserumsviken samt vid referensstationen mättes med kammarmetoden. På varje provplats togs trippelprov under fyra årstider. Mätmetodiken är beskriven i Appendix 1, och analog med den som användes i viken.



Figur 35. Kvicksilverflux från mark 1999. Medelvärden från trippelprov.

Enligt Figur 35 är avgången av kvicksilver mycket hög från deponin. Mätningarna på sedimentationsbassängen visar också förhöjda fluxer. Det är tydligt att de höga fluxerna från dessa ytor beror av höga Hg-halter i marken. Kvicksilverhalten på utfyllnadsområdet och referensstationen är låga vilket reflekteras i de låga fluxer som erhöles där. Medelvärdet av alla fluxmätningarna är c:a 1 ng/m² h från dessa ytor och kan jämföras med 77 och 13 ng/m² h från deponin respektive sedimentationsbassängen. Emellertid indikeras ingen direkt korrespondens mellan flux och kvicksilverhalten i marken. Koncentrationen av kvicksilver i deponin och sedimentationsbassängen är 18 resp. 13 µg/g TS, d.v.s. av samma storleksordning, men den genomsnittliga avgången är 6 ggr högre från deponin. Fluxet från mark bestäms av flera parametrar. Föroreningsgraden är viktig men avgången beror också på red/ox förhållande samt hur effektivt kvicksilver transporteras i marken. I det avseendet är markens temperatur, struktur och

fuktighet m.m. av betydelse. Det höga fluxet från deponin har troligen med dess luckra struktur att göra. Figur 35 antyder också att Hg avgången från deponin är årstidsberoende. Förmodligen är temperaturen viktig i det avseendet. Baserat på fluxmätningarna har följande årsmedelvärden per område beräknats, deponin **12 g/år**, sedimentationsbassängen **3 g/år**, och utfyllnadsområdet **0.2 g/år**.

3.2.2 Flöden av PCB, PAH och Hg till och från viken

I detta avsnitt presenteras uppskattade flöden av PCB, PAH och kvicksilver till och från Örserumsviken med vatten.

3.2.2.1 PCB

I Tabell 8 visas uppskattade flöden av total-PCB (Σ PCB inom parentes) till och från Örserumsviken. Flödena beräknades utifrån ett inflöde till viken från Östersjön om 3.85 m³/s och ett utflöde om 4.06 m³/s (modellerat, SMHI). Flödet från Vassbäcksån antogs vara 0.24 m³/s (SMHI, modellerat). Medelhalter av Σ PCB från mätningarna vid Örserumsvikens yta, Idö yta samt Vassbäcksån användes, och räknades om till total-PCB utgående ifrån att Σ PCB utgör 20% av total-PCB. Sedimentationen är beräknad från mätvärden av halt suspenderat material och halt partikelbundet PCB samt en medelsedimentationshastighet på 500 g/m² år (Axelsson och Larsson 1999).

Tabell 8. Flöden av total-PCB (Σ PCB inom parentes) till och från viken

Inflöden	g/år	Utflöden	g/år
Inflöde från Östersjön PCB	36 (7)	Utflöde till Östersjön PCB	600 (120)
Inflöde via Vassbäcksån PCB	3.4 (0.7)	Sedimentation i viken PCB	60 (12)

3.2.2.2 PAH

Flöden av Σ PAH till och från Örserumsviken beräknades enligt förfarandet ovan. Resultaten redovisas i Tabell 9.

Tabell 9. Flöden av Σ PAH till och från viken

Inflöden	g/år	Utflöden	g/år
Inflöde från Östersjön PAH	500	Utflöde till Östersjön PAH	1000
Inflöde via Vassbäcksån PAH	110	Sedimentation i viken PAH	33

3.2.2.3 Hg

I Tabell 10 presenteras några kvicksilverflöden till och från Örserumsviken (andra flöden såsom diffusion och resuspension från sedimenten samt mindre bidrag via grundvatten och avgång till luft diskuteras nedan). Depositionen är beräknad med hjälp av regndata. Flöden av Hg till och från viken beräknades utifrån ett inflöde till viken från Östersjön om 3.85 m³/s och ett utflöde om 4.06 m³/s (modellerat, SMHI) samt 69 haltmätningar jämt fördelade under perioden 1999-09-30 till 2000-09-26. Sedimentationen är beräknad från mätvärden av halt suspenderat material och halt partikelbundet kvicksilver samt en medelsedimentationshastighet av 500 g/m² år (Axelsson och Larsson 1999). Av Tabellen framgår att utflödet och inflöde av Hg(tot) har uppskattats till 224 respektive 18 g/år, vilket ger ett nettoutflöde av c:a 200 g/år. Utflödet till Östersjön är betydligt lägre än den tidigare uppskattningen (930 g/år; Axelman et al. 1999).

Tabell 10. Hg-flöden till och från viken

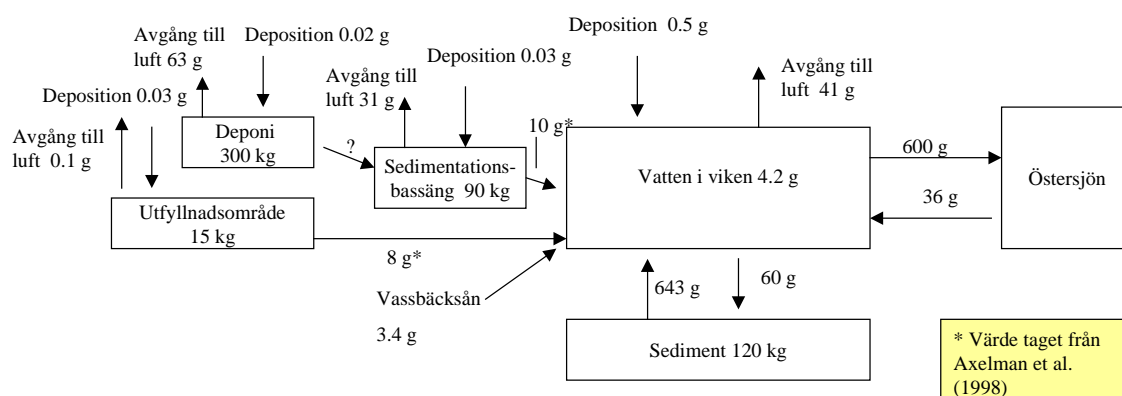
Inflöden	g/år	Utflöden	g/år
Inflöde från Östersjön Hg(tot)	18	Utflöde till Östersjön Hg(tot)	224
Inflöde via Vassbäcksån Hg(tot)	5	Sedimentation i viken	124
Deposition Hg(tot)	3		

3.2.3 Sammanfattning - flöden

3.2.3.1 PCB

Uppskattade årliga flöden och mängder av total-PCB i Örserumsviken redovisas i Figur 36. De största mängderna av PCB finns lagrade i sedimentationsbassängen, deponin, samt i vikens sediment. Den totala mängden i området har uppskattats till **525 kg** total-PCB. Avgången av total-PCB från mark till luft har uppskattats till 94 g/år och från vatten till luft till 41 g/år, vilket en ger total reemission av PCB till luft på 135 g/år. Detta kan ställas i relation till de 0.6 g som årligen tillförs området via deposition i samband med nederbörd. Örserumsviken kan alltså betraktas som en källa av PCB till luft. Den största mängden PCB lämnar området via ett nettoutflöde till Östersjön på ca 560 g/år, varav ca 30 % är partikelbundet.

TotalPCB

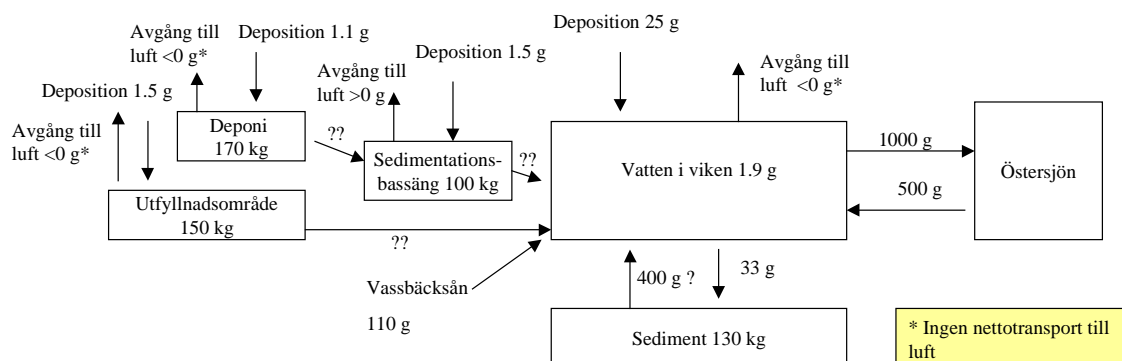


Figur 36. Uppskattade mängder och flöden av total-PCB i och kring Örserumsviken.

3.2.3.2 PAH

Figur 37 illustrerar de årliga flödena av Σ PAH (Phe-BghiP) i Örserumsviken. De största mängderna finns liksom för PCB i deponin, men därefter skiljer det sig såtillvida att utfyllnadsområdet står för den näst största mängden PAH, följt av vikens sediment. Sedimentationsbassängen kommer först på fjärde plats. En viktig skillnad mot PCB är också att den totala avgången av PAH till luft från Örserumsområdet är mindre än nedfallet. Detta innebär att Örserumsviken inte är någon PAH-källa till luft. Uppskattningarna avseende avgång till luft har visserligen endast utförts för två PAH, men då fluoranthene utgör en betydande andel av Σ PAH (ca 10 %) kan det antas att riktningen på transporten för Σ PAH bör vara likartad. Resultaten indikerar däremot att en betydande nettotransport av PAH ut från viken via vatten äger rum, ca 500 g per år. 110 g uppskattas komma in till viken via Vassbäcksån, vilket antyder att källor till PAH finns även utanför området. Den totala mängden Σ PAH i Örserumsområdet har uppskattats till **550 kg**, och årlig deposition är ca **30 g**.

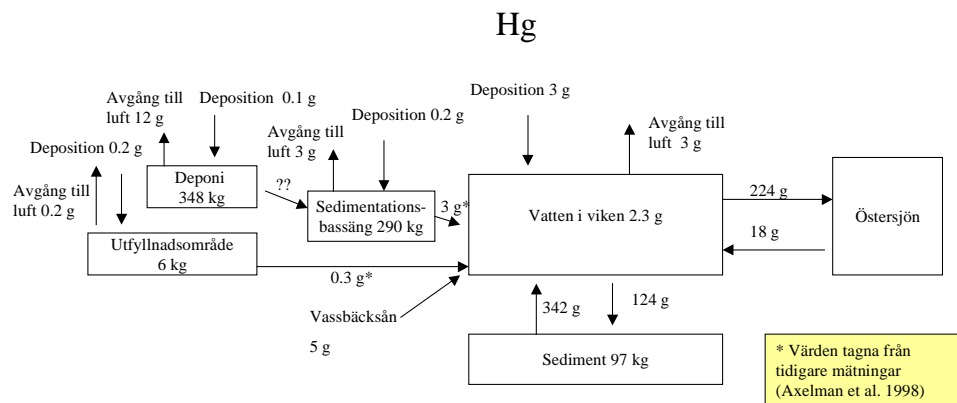
ΣPAH



Figur 37. Uppskattade mängder och flöden av ΣPAH (Phe-BghiP) i Örserumsviken.

3.2.3.3 Hg

Uppskattade kvicksilvermängder och flöden i Örserumsviken redovisas i Figur 38. De största mängderna ryms i deponin, sedimentationsbassängen samt i vikens sediment. Den totala mängden i området uppskattas till **740 kg**. Siffran är något högre än vad som rapporterats av Axelman et al. (1998), främst beroende på att halterna i deponin omvärderats. I överensstämmelse med tidigare utredning är tillförsel av kvicksilver till viken från förorenade markområden begränsad. Transport av Hg från deponin är av samma storleksordning som tillrinning via Vassbäcksån. Hög avgång av kvicksilver till luft har mätts på deponin, men på grund av områdets begränsade yta är emissionen på årsbasis ganska begränsad. Dock framgår att den totala avgången av kvicksilver från området till luft (c:a **20 g/år**) överstiger den uppskattade totala depositionen av kvicksilver (c:a **4 g**), varför området kan betraktas som en nettokälla av kvicksilver till luft. Den största mängden kvicksilver lämnar emellertid området via utflödet till Östersjön. Med hjälp av modellering av in och utflöden samt koncentrationmätningar har nettoutflödet beräknats till c:a 200 g/år. Cirka 70% av kvicksilvret som förs ut är bundet till partiklar. I viken sker en effektiv transport av kvicksilver från sedimenten till vattnet. En stor del torde ske genom resuspension av partiklar men också genom diffusion av lösta Hg(II) föreningar. Enligt beräkning (se 3.2.2.3) deponeras ungefär 120 g/år partikelbundet kvicksilver till vikens sediment. En massbalansberäkning antyder att resuspension samt diffusion från sedimenten uppgår till c:a 300 g/år. Sammanfattningsvis kan sägas att nuvarande undersökningen antyder lägre kvicksilverflödet till Östersjön än tidigare beräkning.



Figur 38. Sammanställning av Hg-mängder och årliga flöden i Örserumsviken och omgivande markområde.

4 Fugacitetsmodellering med CoZMo-POP

I avsnitten ovan har en uppskattning av flödet av PCB gjorts baserat på empiriska studier. Dataunderlaget är mycket omfattande varför uppskattningarna kan anses vara välgrundade. Mätningarna har dock i huvudsak utförts på området i direkt anslutning till viken, varför det totala flödet i hela avrinningsområdet är svårare att uppskatta. Av denna anledning utfördes en fugacitetsmodellering av tre av de fyra organiska substanser som behandlats i avsnitt 3.2. Målsättningen var att uppnå en mer överskådlig bild av föroreningarnas flöde i hela avrinningsområdet. Modellresultaten kan sedan jämföras med de experimentellt erhållna resultaten. I Tabell 11 visas de fysikalisk-kemiska egenskaper som användes vid modelleringen.

Tabell 11. Fysikalisk-kemiska egenskaper för modellerade substanser.

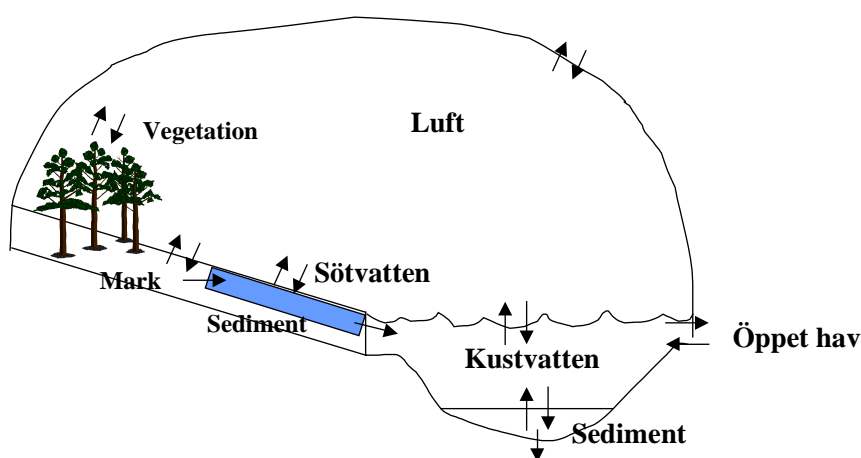
Parameter	PCB 28	PCB 153	Fluoranthene
M (g/mol)	257.55	360.88	202.3
Wsol (g/m ³), 25°C	0.27 ¹	0.00095 ¹	0.26 ³
V _P (Pa), 25°C	0.026 ¹	0.00046 ¹	0.00123 ³
log K _{OW}	5.67 ²	6.92 ²	5.16 ³
log K _{AW}	-1.93 ²	-2.17 ²	-5.71 ⁴
log K _{OA}	-	-	-
D _{how}	-21000 ²	-30000 ²	-39800 ⁵
D _{haw}	61800 ²	69400 ²	57000 ⁶
D _{hoa}	-	-	-
t _{1/2} (h)			
Trädkronor	5500 ²	55000 ²	1700 ⁷
Skogsmark	10000 ²	550000 ²	17000 ³
Jordbruksmark	10000 ²	550000 ²	17000 ³
Sötvatten	5500 ²	55000 ²	1700 ³
Kustvatten	5500 ²	55000 ²	1700 ³
Sötvattensediment	17000 ²	170000 ²	55000 ³
Kustvattensediment	17000 ²	170000 ²	55000 ³
Aktiveringsenergi (J/mol)			
Luft	10000 ²	10000 ²	10000 ²
Trädkronor	30000 ²	30000 ²	30000 ²
Skogsmark	30000 ²	30000 ²	30000 ²
Jordbruksmark	30000 ²	30000 ²	30000 ²
Sötvatten	30000 ²	30000 ²	30000 ²
Kustvatten	30000 ²	30000 ²	30000 ²
Sötvattensediment	30000 ²	30000 ²	30000 ²
Kustvattensediment	30000 ²	30000 ²	30000 ²
Reaktionshastighet med OH-radikaler (cm ³ /molekyler.s)	1.04E-12 ²	1.6E-13 ²	1.1E-11 ⁸

¹ SRC databas, ² Wania et al. CoZMo-POP ämnesdatabas, ³ Mackay & Callcott (1998),

⁴ Beräknat från ångtryck samt vattenlöslighet, ⁵ Δ_{sol}H beräknat från vattenlöslighetsdata från Shiu & Ma (2000), ⁶ Δ_{vap}H Ten Hulscher et al. (1992), ⁷ Antagande enligt CoZMo-POP att t_{1/2} för vegetation = t_{1/2} för vatten ⁸ Brubaker och Hites (1998)

4.1.1 Beskrivning av modellen

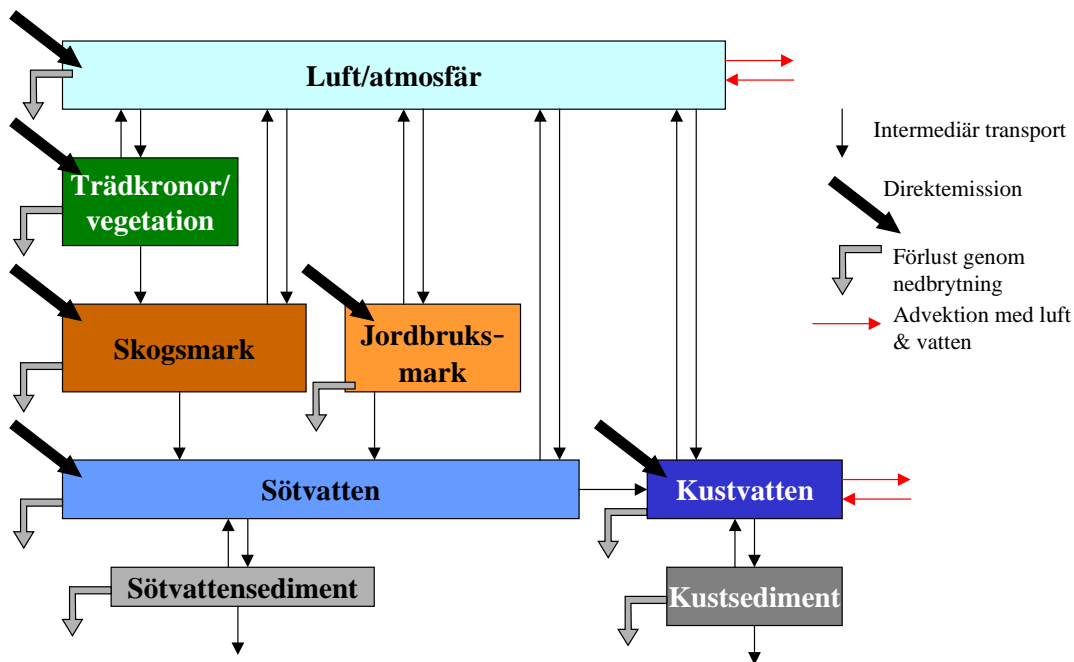
Modellen som användes kallas CoZMo-POP (Coastal Zone Model for Persistent Organic Pollutants), och är en dynamisk massbalansmodell vars syfte är att beskriva ett ämnes långsiktiga "öde" i en kustmiljö eller ett avrinningsområde till en större sjö (Wania et al. 2000a). CoZMo-POP är en förenklad version av POPCYCLING-Baltic (Wania et al. 2000b), en massbalansmodell som utvecklats i syfte att uppskatta cirkulationen av POPs i hela Östersjöområdet. Figur 39 visar hur ett typiskt kustområde kan se ut och vilka medier CoZMo-POP är uppbyggd kring.



Figur 39. "CoZMo-miljön" i miniatyr (omritad från Wania et al. 2000a)

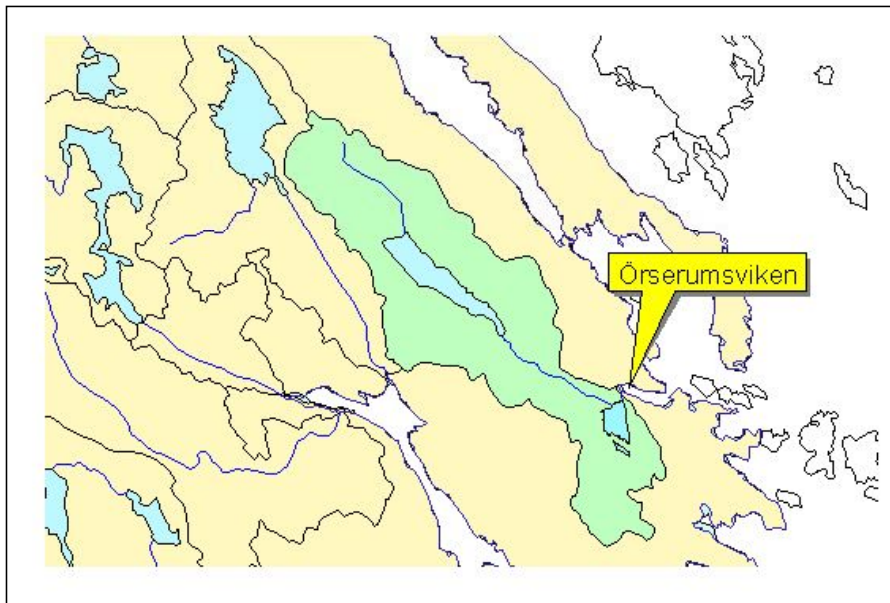
Det första steget vid en multimedia modellering är att förenkla det studerade området till ett antal "boxar", som var och en betraktas som homogena och välblandade. Typiskt är att man delar in regionen med avseende på de olika typmedia som ingår; t ex luft, vatten, mark osv (se Figur 39). CoZMo-POP tar hänsyn till åtta sådana boxar; luft, trädkronor/vegetation, skogsmark, jordbruksmark, sötvatten, sötvattensediment, kustvatten samt kustvattensediment

En schematisk bild av CoZMo-POP miljön åskådliggörs i Figur 40, där även de olika transport/nedbrytningsprocesserna som ett ämne kan undergå finns indikerade.



Figur 40. Schematisk bild av CoZMo-POP miljön och möjliga transportvägar för en kemikalie (omritad från Wania et al. 2000).

För att anpassa CoZMo-POP-modellen till Örserumsviken med omnejd måste den schematiska bilden i Figur 40 definieras efter förutsättningarna i detta område. Förutom uppenbara parametrar såsom t ex area och vattendjup, krävs ett stort antal miljöparametrar som tillsammans med kemisk-fysikaliska egenskaper för det studerade ämnet beskriver transporten av detta ämne i området. För en detaljerad genomgång av betydelsen och innebörden av de enskilda parametrarna hänvisas läsaren till den tekniska beskrivningen av CoZMo-POP modellen (Wania et al. 2000a). Modelleringen utfördes för Örserumsviken samt hela Vassbäcksåns avrinningsområde, vilken visas i Figur 41.



Figur 41. Vassbäcksåns avrinningsområde. Det gröna fältet visar avrinningsområdet, med Örserumsviken utmärkt till höger i figuren.

En tabell över samtliga parametrar såsom de definierats för Örserumsområdet återfinns i Appendix 4. Platsspecifika parametrar har använts så långt möjligt, men i brist på sådana utnyttjades en del parametrar från Wania et al. (2000a). Nedan ges en kort sammanfattning av hur avrinningsområdet indelats och hur dessa indelningar motsvaras av "boxar" i Figur 40.

- Luft: Den luftmassa som täcker avrinningsområdet
- Skogsmark: Den andel av marken i avrinningsområdet som täcks av skog.
- Trädkronor/vegetation: Den andel av skogsmarken i avrinningsområdet som utgörs av löv/barr o dyl.
- Jordbruksmark: Den andel av marken som ej är täckt av skog.
- Sötvatten och sötvattensediment: Den del av området som utgörs av sötvatten och dess sediment (främst Vassbäckån).
- Kustvatten och kustvattensediment: Örserumsviken och dess sediment.

Pilarna anger transporten emellan och ut ur dessa respektive indelningar, t ex transporten från viken ut i Östersjön, eller lufttransporten från avrinningsområdet till angränsande luftpaket.

4.1.2 Emissioner

En modellering med CoZMo-POP kräver information om de historiska emissioner som skett i området. Emissionsuppskattningarna driver hela modellen och dess storlek har avgörande betydelse för modellresultaten. Med andra ord är en lyckad modellering helt beroende av tillförlitligheten i emissionsuppskattningarna.

De historiska emissionerna av PCB och PAH till Örserumsviken från Westerviks pappersbruk är svåra att uppskatta. Utsläppen av PCB skedde via engångskarbon, som var en beståndsdel av det returpapper som användes som huvudsaklig råvara i produktionen. Totalt användes ca 30000 ton returpapper per år (H Åkerlund, pers. komm.). Det är dock okänt hur stor andel av detta returpapper som var karbon. Likaså var mängden PCB i engångskarbonet okänd, vilket försvårar emissionsuppskattningarna betydligt (H Åkerlund, pers. komm.).

Emissionsbilden kompliceras dessutom av den första sanering av viken som genomfördes i slutet på 70-talet. Då muddrades fibersediment upp från botten av viken och lades på en otäckt deponi. I och med detta blev föroreningar tillgängliga för avgång till luft. När det gäller PAH är de historiska emissionsstorlekarna i området än mer okända.

Mot bakgrund av ovanstående beslutades att en s k baklängesmodellering istället skulle utföras, där uppmätta halter korreleras mot misstänkta emissionsbilder tills dess att rimliga nivåer erhålls i aktuella medier. Därmed kompletteras flödesbilden med halter och fluxer i och mellan de medier där inga mätningar utförts, samtidigt som en emissionsbild erhålls, vilken kan länkas samman med en viss föroreningssituation. Detta kan vara vägledande i andra liknande fall.

Trots brist på tidigare emissionsmätningar vid Westerviks pappersbruk kan man konstatera att majoriteten av PCB har släppts ut till viken medan utsläpp till mark och luft varit obetydlig, under den tid då fabriken var i drift. Den huvudsakliga spridningen till mark kom i samband med muddringen år 1979 då fibersediment muddrades upp och lades på deponi. En åldersdatering av analyserade sediment strax utanför viken tyder på att PCB släppts ut från fabriken från 1940 och fram till nedläggningen 1980 (Holmberg et al. 2001). PAH-mönstret följer väl PCB-mönstret, vilket föranleder misstanke om påverkan från fabriken i ungefär samma tidsperiod (Holmberg et al. 2001).

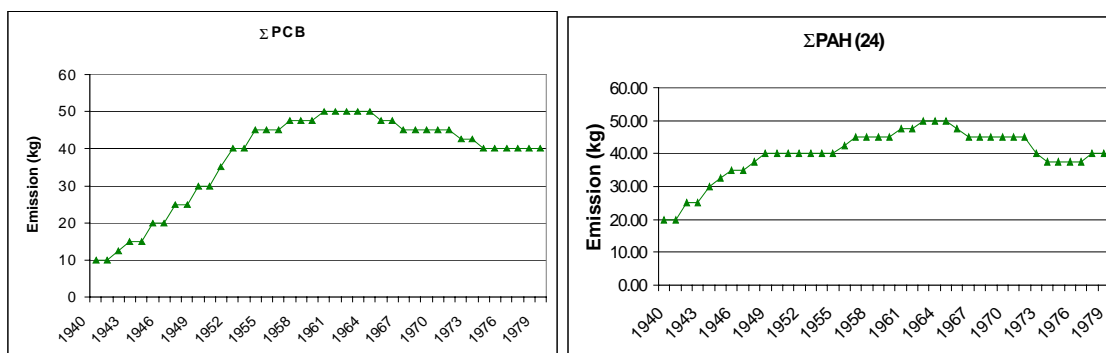
4.1.3 Modelleringsresultat

4.1.3.1 Emissioner samt predikterade halter

Modelleringen utfördes i en itererande procedur, där emissioner av $\Sigma(7)$ PCB respektive $\Sigma(24)$ PAH ansattes enligt mönstret i sedimentproppen som analyserats och daterats av Holmberg (2001), tills det att en någorlunda överensstämmelse uppnåddes mellan modellerade värden och uppmätta halter.

För PCB antogs uteslutande emission till kustvatten, eftersom det huvudsakliga utsläppen från fabriken skedde denna väg. För PAH däremot, är emissionsvägarna från fabriken mer okända. Itereringsproceduren indikerar dock huvudsaklig utsläpp till luft, vilket stämmer överens med det normala emissionsmediet för PAH, som framför allt bildas genom ofullständig förbränning.

För PCB 28 respektive PCB 153 ansattes skalningsfaktorer om 0.55 respektive 0.0009, med vilka totalemissionerna multiplicerades. Skalningsfaktorerna anger hur stor del av den totala emissionen som utgörs av de aktuella substanserna, och grundades på den relativa fördelningen av kongener i de analyserade proverna, samt en kalibrering mot modellen. För fluoranthene ansattes motsvarande faktor till 0.1. De erhållna tidsberoende emissionerna av Σ PCB samt Σ PAH visas i Figur 42. Den totala emissionen av Σ PCB respektive Σ PAH under perioden 1940 – 1980 uppskattades till **1.5** respektive **1.6 ton**. För PCB motsvarar detta en total emission av total-PCB på **7.5 ton**, enligt antagande om förhållandet 5:1 mellan Σ PCB och total-PCB.

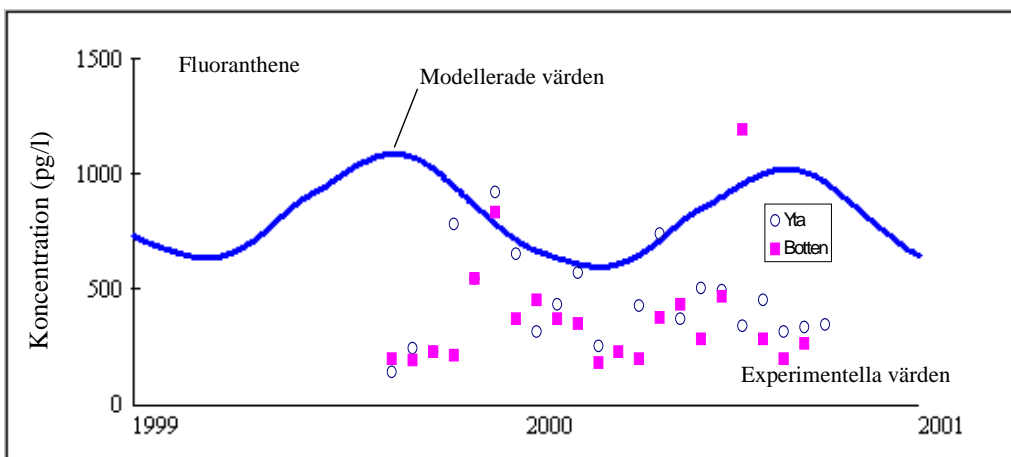
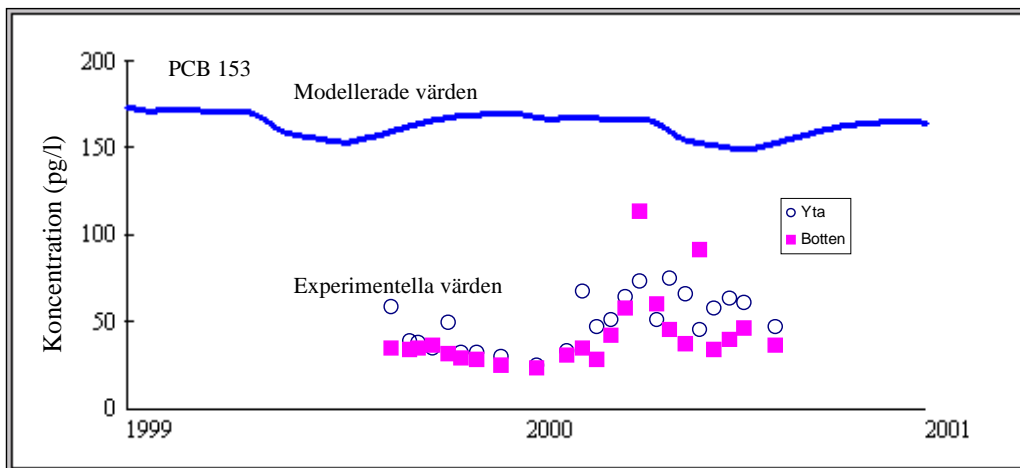
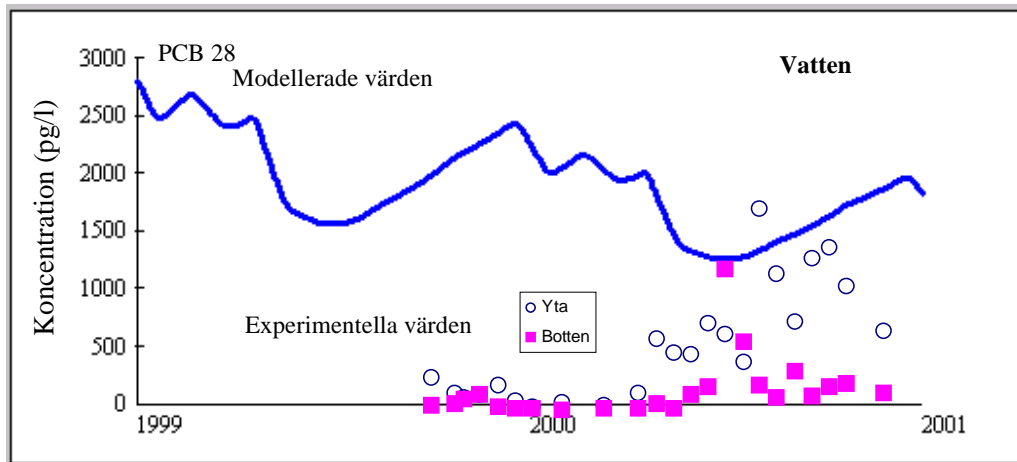


Figur 42. Emissionsscenarion för Σ PCB samt Σ PAH erhållna genom baklängesmodellering. Samtliga emissioner antas gå endast till kustvatten.

Figur 43 till Figur 48 visar jämförelser mellan modellerade halter och uppmätta koncentrationer i mark, kustvatten samt sediment för PCB 28, PCB 153 samt fluoranthene. Eftersom mätningar utförts endast under ett års tid har vi valt att utgå ifrån de modellvärden som predikteras för denna senare period, för att baklängesvägen uppskatta emissionerna.

4.1.3.2 Modellerade halter i vatten

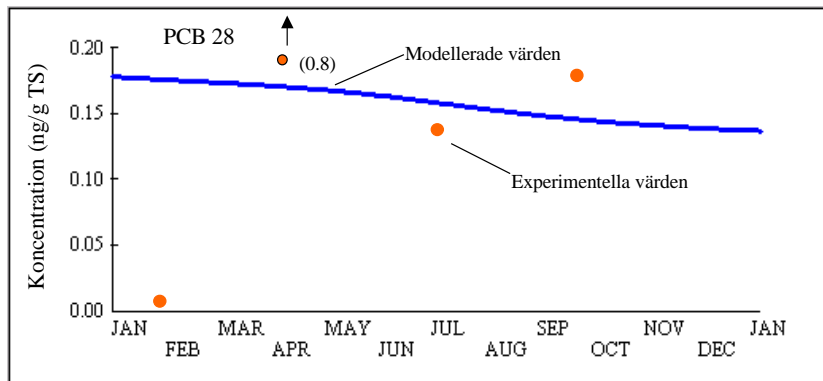
För samtliga modellerade substanser ligger de predikterade vattenhalterna av PCB i samma storleksordning som de uppmätta halterna (Figur 43). Under hösten och vintern är de uppmätta halterna för de två PCB-kongenerna lägre än modellvärdena. Modellen predikterar att halterna varierar med årstiden, vilket de experimentella värdena bekräftar. För PCB 28 och 153 överensstämmer dock inte denna variation exakt med den modellerade variationen. För fluoranthene följer årstidsvariationerna varandra med god överensstämmelse och halterna ligger på samma nivå om man jämför modellerade värden med experimentella koncentrationer (Figur 43).



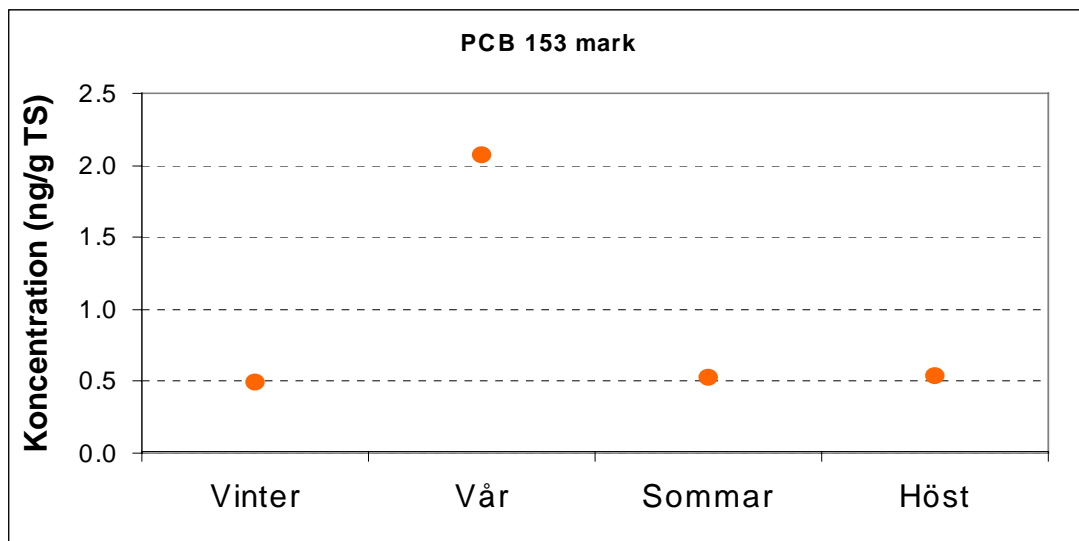
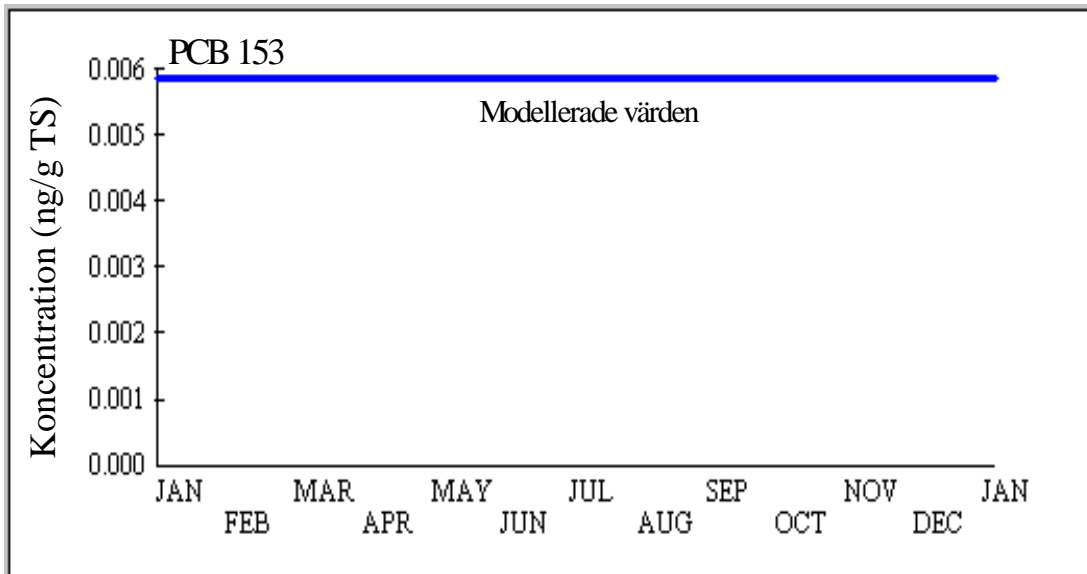
Figur 43. Jämförelse mellan modellerade halter i kustvatten och experimentella halter i Örserumsvikens yta respektive botten för PCB 28, PCB 153 samt fluoranthene.

4.1.3.3 Modellerade halter i mark

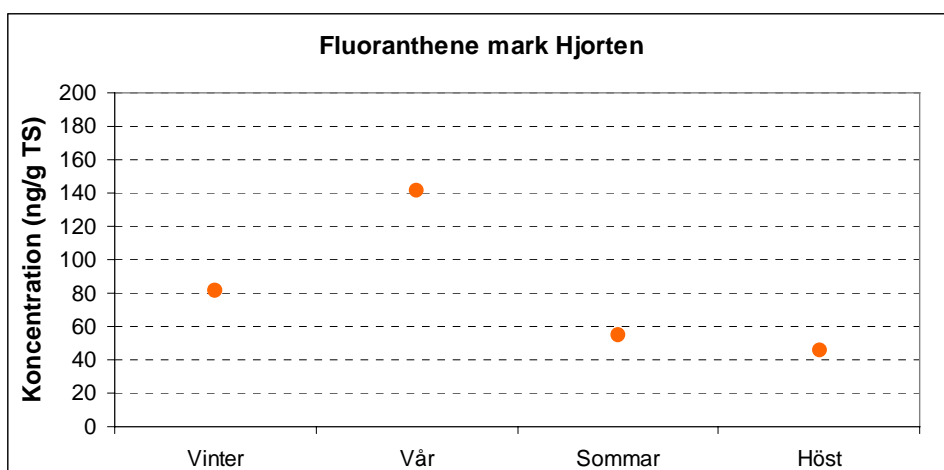
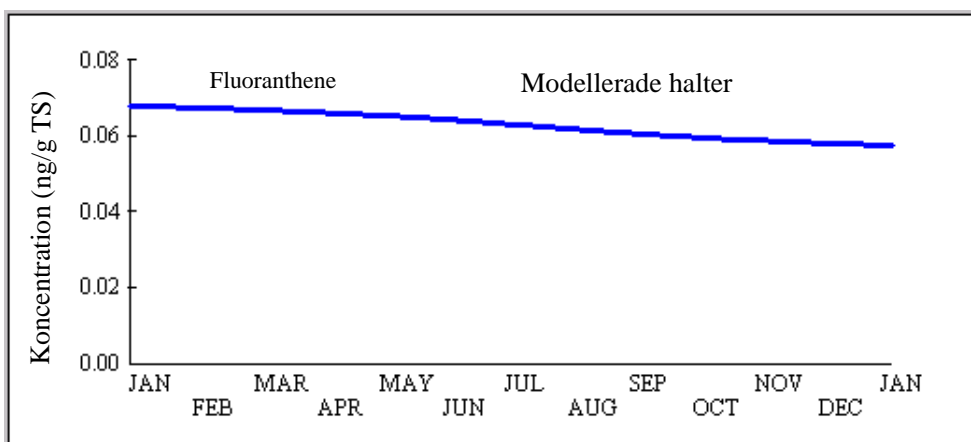
Som framgår av Figur 44, ligger de modellerade värdena för PCB 28 i mark i samma storleksordning som de experimentella. Variationen mellan olika prover är ofta stor, vilket är karakteristiskt för markprover p g a markens heterogenitet. För PCB 153 (Figur 45) understiger modellvärdena de uppmätta halterna med en faktor 100. Även fluoranthene i mark underskattas av modellen med ca en faktor 1000 (Figur 46).



Figur 44. Jämförelse mellan modellerade halter av PCB 28 i jordbruksmark (2000) och experimentella snitthalter vid referensområdet Hjorten. Observera det experimentella värdet i april, där halten är 0.8 ng/g TS, och ligger över skalan.



Figur 45. Jämförelse mellan modellerade halter av PCB 153 i mark samt uppmätta halter vid referensområdet Hjorten.



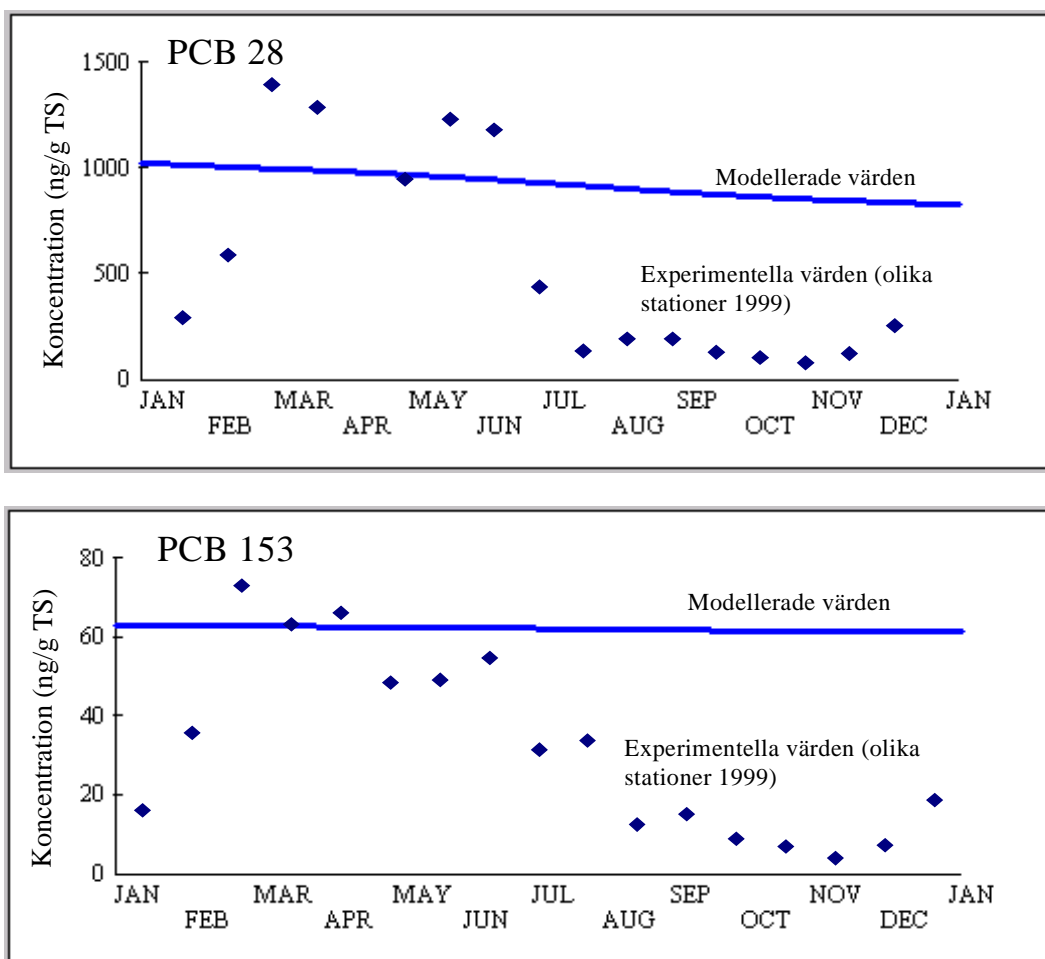
Figur 46. Jämförelse mellan modellerade halter av fluoranthene i mark samt uppmätta halter vid referensområdet Hjorten.

4.1.3.4 Modellerade halter i sediment

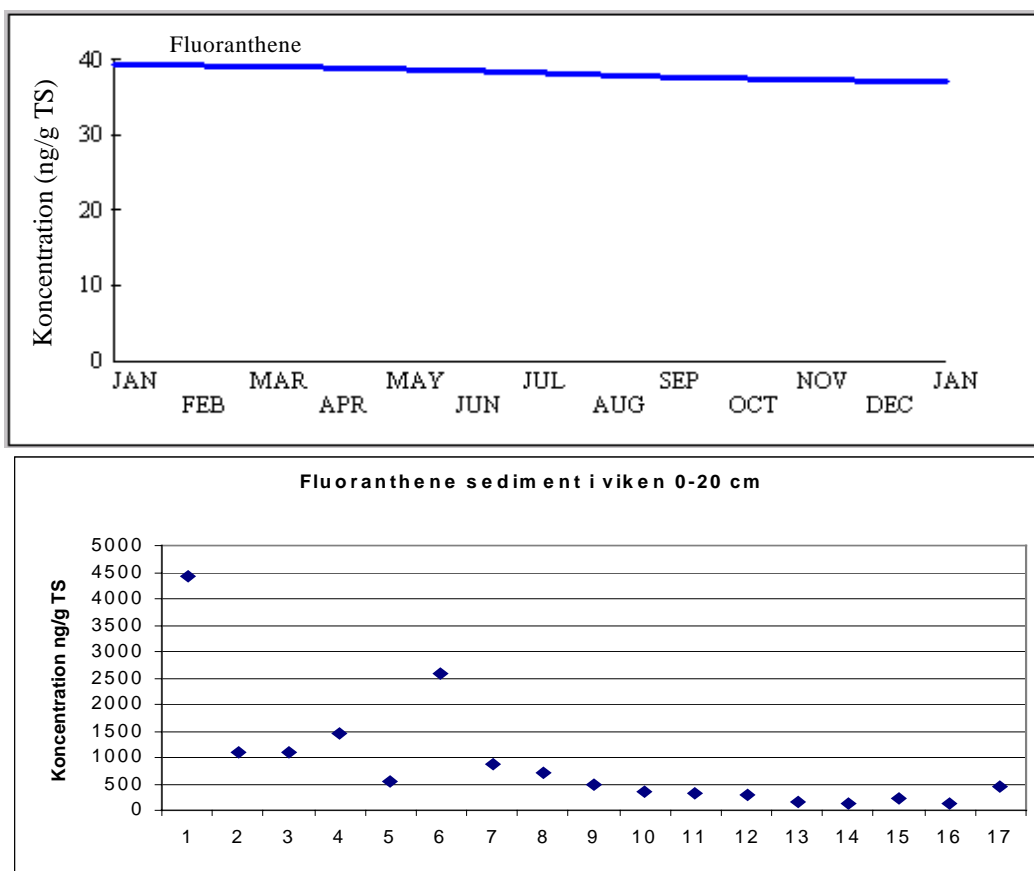
En jämförelse mellan modellerade halter och uppmätta värden i sediment för PCB 28, PCB 153 samt fluoranthene illustreras i Figur 47 samt Figur 48.

Det skall observeras att proverna togs vid ett tillfälle vid olika stationer i viken, och därför ej följer den tidsaxel som gäller för de modellerade värdena. Endast värden för de övre sedimenten har plockats ut, vilket beror på att modellen antar en sedimenttjocklek på 5 cm, medan ämnet då det når lägre djup anses begrävat och eliminerat från systemet.

För PCB 28 samt PCB 153 är överensstämmelsen relativt god (Figur 47), med experimentella värden från den inre viken i samma storleksordning som modellvärdena. För fluoranthene (Figur 48) uppskattar modellen halter i samma storleksordning som uppmätts i yttre vikens översta sediment, men är betydligt lägre än de högsta uppmätta halterna. Detta kan vara en följd av att modellen antar jämn fördelning i hela vikens sediment, medan i verkligheten ackumulation förekommer vid vissa stationer, vilket leder till en ojämn fördelning.



Figur 47. Jämförelse mellan modellerade halter av PCB 28 och PCB 153 i kustsediment under 1999 och experimentella halter i de övre sedimenten i Örserumsviken. Observera att de experimentella värdena representerar olika provstationer, och ej följer tidsskalan på x-axeln som gäller för de modellerade värdena.



Figur 48. Jämförelse mellan modellerade halter av fluoranthene i sediment och experimentella värden uppmätta i det översta sedimentskiktet på olika stationer i viken. Observera att y-axlarna har olika skalor, samt att de experimentella värdena ej följer den tidsaxel som motsvarande modellvärden gör.

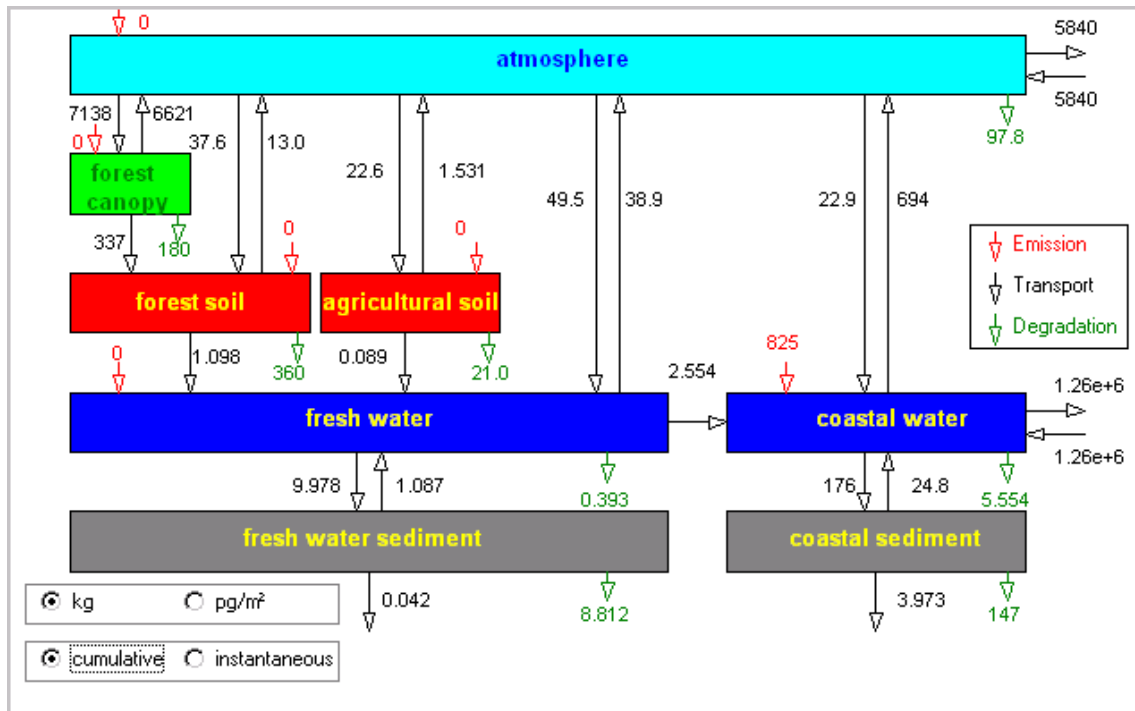
4.1.3.5 Ackumulerade massbalanser

Figur 49, Figur 50 samt Figur 51 visar de totala massbalanserna för PCB 28, PCB 153 samt fluoranthene under den modellerade perioden (1940 – 2001).

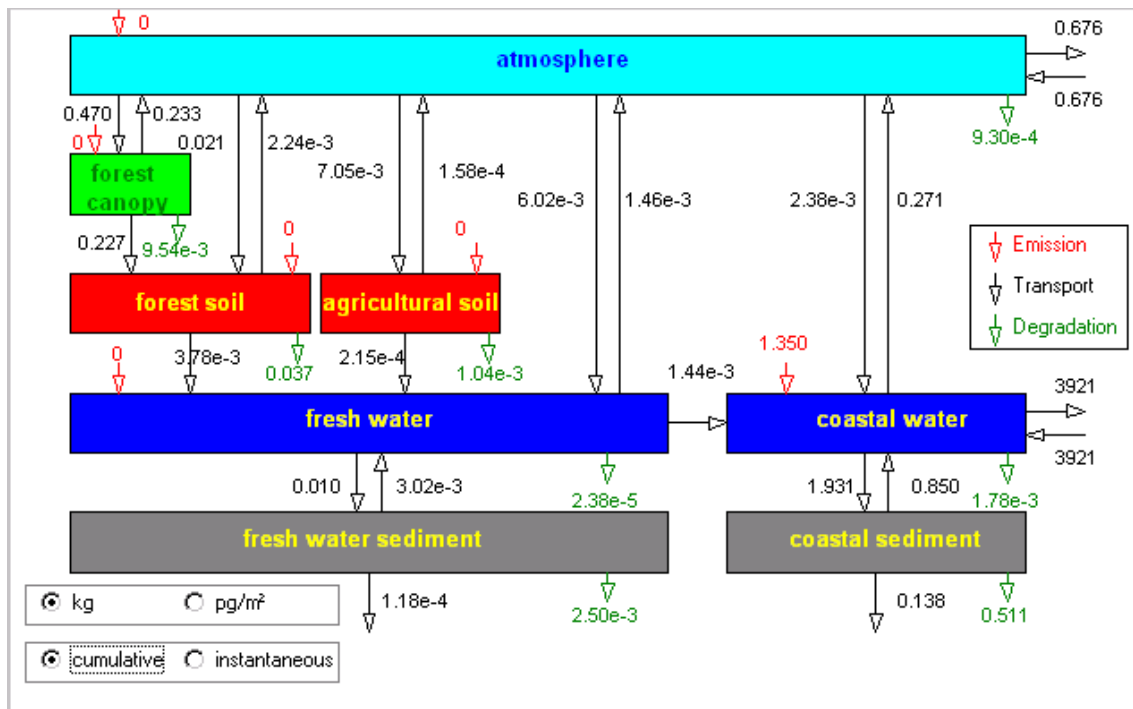
Pilarna i diagrammen indikerar hur stor total mängd (kg) som har undergått den aktuella transportprocessen, under hela den modellerade perioden. Det rör sig om antingen transport, emission eller nedbrytning ("degradation"). Exempelvis visar Figur 49 att totalt 825 kg PCB 28 har släppts ut under perioden 1940-2001 och att all emission skett till kustvatten, dvs till viken.

Enligt Figur 49 är avgång från kustvatten till luft den dominerande transportprocessen för PCB 28, förutsatt att all emission sker till vatten. Denna överstiger depositionen till vatten, vilket stämmer överens med de mätningar som gjorts. Även för PCB 153 är vattenavgången högre än depositionen till detta medium (Figur 50). Enligt modellen är

depositionen till jordbruksmark något högre än avgången från denna, vilket skiljer sig från de empiriskt framtagna flödesberäkningarna vid deponin. Det skall dock betonas att deponin innehåller en avsevärd mängd fiberrester som tagits upp från viken, vilket ej beaktats i modelleringen.

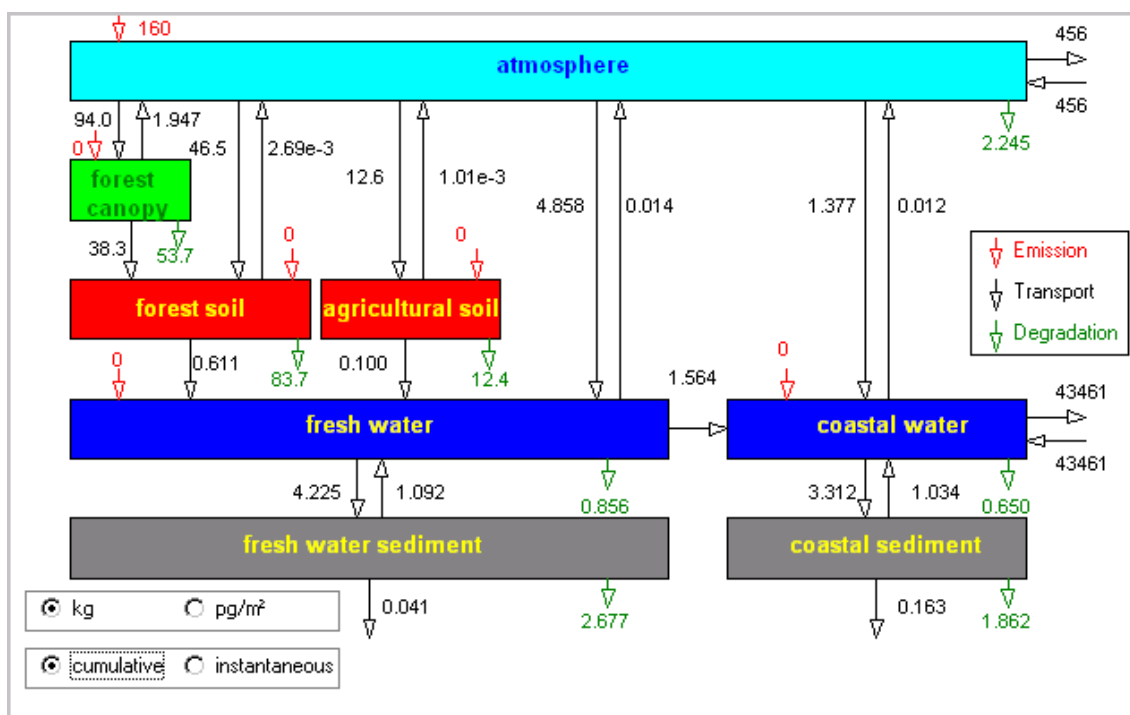


Figur 49. Ackumulerad massbalans för PCB 28 under hela den modellerade perioden (1940-2001), med totala flöden (kg) mellan de olika medierna



Figur 50. Ackumulerad massbalans för PCB 153 under hela den modellerade perioden (1940-2001), med totala flöden (kg) mellan de olika medierna

Motsvarande massbalans för fluoranthene visas i Figur 51. Under de aktuella emissionsantagandena, sker den mesta transporten från luft via vegetationen ner till skogsmark. Transporten från luft till vatten är relativt låg, men överstiger avgången från vatten till luft, vilket överensstämmer med empiriskt framtagna fluxer. Modellresultaten tyder på att PAH trots allt har en annorlunda emissionsbild än PCB, och indikationer finns på att någon ytterligare källa kan ha gett upphov till de höga halterna PAH i mark. Det är därför osäkert huruvida sedimentpropparna kan anses helt tillförlitliga i detta avseende när det gäller PAH.



Figur 51. Sammanlagd massbalans för fluoranthene under hela den modellerade perioden (1940-2001), med totala flöden (kg) mellan de olika medierna.

5 Diskussion- fugacitetsmodellering

Modelleringen med CoZMo-POP har resulterat i predikterade halter av PCB 28 i samma storleksordning som uppmätta halter. Detta tyder på att emissionsuppskattningarna för PCB 28 är rimliga och att pappersbruket stått för de huvudsakliga utsläppen av PCB 28. Överensstämmelsen för PCB 153 är också relativt god, möjligtvis med undantag för mark, där modellen tenderar att underskatta halterna.

För fluoranthene är överensstämmelsen god för vatten, med årstidsvariationer som återspeglas i modellerade halter såväl som i experimentella värden. För sediment predikterar modellen halter som ligger ungefär en faktor två under de uppmätta halterna i den yttre viken. För mark är överensstämmelsen sämre. Möjligtvis kan det här finnas en okänd emissionskälla som ej beaktats vid modelleringen.

Modelleringen för PCB 28 visar att majoriteten av det totala utsläppet till vatten, evaporerar och transporteras till luft. För PCB 153 är denna andel mindre, vilket har sin förklaring i lägre ångtryck och därför minskad volatilisering, samt lägre vattenlöslighet, vilket leder till en ökad tendens att associera med partiklar och sedimentera. Den höga andel av PCB 28 som transporteras till luft medger en potential för långväga transport. Uppehållstiden för luft i området är kort (drygt 30 min), vilket leder till att ämnen som

når atmosfären snabbt kan transporteras ut. Andra parametrar såsom nederbörd, vindriktning och halveringstid i luft avgör sedan vad som händer med ämnet när det lämnat området. För kvantifiering av den mängd som transporteras ut ur området, krävs data på bakgrundsinflöden, i detta fall historiska sådana. I föreliggande modellering har antagits att inflödet med luft och vatten är lika stort som utflödet, och låtit modellen själv beräkna denna fugacitet. Detta är dock inte nödvändigtvis sant, och för en bättre uppskattning bör bakgrundshalter användas. Därför bör resultaten för in- och utflödena i området tolkas med försiktighet. Det faktum att en stor del av PCB 28 transporteras till luft kan ses som en indikation på att föroreningarna som årligen avgår från Örserumsviken kan transporteras långa sträckor och deponeras på platser långt ifrån Västervik.

Vi vill också betona emissionsuppskattningarnas betydelse. Baklängesmodelleringen har visat att i brist på tillförlitliga värden kan en emissionsbild erhållas genom korrelering med uppmätta halter om man som i detta fall har tillgång till ett stort antal mätdata. Uppmätta halter från en ännu längre tidsperiod skulle öka tillförlitligheten i resultaten ytterligare.

6 Referenser

Axelmann J., Åkerman G., Tjärnlund U., Balk L., Broman D. 1998. PCB- och kvicksilverundersökning i Örserumsviken – Underlag för fördjupad riskbedömning, Zoologiska institutionen samt ITM, Stockholms Universitet

Axelsson, V., Larsson, S., 1999. Projekt Örserumsviken. Radiografisk analys av sedimentproppar. HC 99-1011. AB Hydroconsult

Backe C., Larsson P., 2001. PCB in soils and the air-soil exchange of selected PCB congeners in the south of Sweden.

Brorström-Lundén, E. and Löfgren, C., (1998) Atmospheric Fluxes of Persistent Semivolatile Organic Pollutants to a Forest Ecological System at the Swedish West Coast and Accumulation in Spruce Needles Environ. Pollution , 102; 139-149.

Brubaker W. W., Hites, R.A., 1998. OH Reaction Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans. J. Phys. Chem. A 102, 915-921

CoZMo-POP Windows-software, A model of the fate of persistent organic pollutants in the coastal zone, version 1.0

Magnusson, K., Ekelund, R., Dave, G., Granmo, Å., Förlin, L., Wennberg, L., Samuelsson, M-O., Berggren, M. and Brorström-Lundén, E (1996) Contamination and Correlation with Toxicity of Sediment Samples from Skagerrak and Kattegatt Journal of Sea Research vol 35 223-234.

Holmberg P., Andersson C., Meili M. 2001. Sediment i och utanför Örserumsviken, Västerviks Kommun: Beskrivning, kemisk analys, datering, Institutionen för geovetenskap, Uppsala universitet samt ITM, Stockholms universitet, Maj 2001

Liss P.S., Slater P.G., 1974. Flux gases across the air-sea interface. Nature 247, 181-184.

Mackay D., 2001. Multimedia Environmental Models – The Fugacity Approach Second Edition, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.

Mackay D., Callcott D., 1998. Partitioning and Physical Chemical Properties of PAHs. In: The Handbook of Environmental Chemistry Vol 3. Editor A.H Neilson Springer-verlag, Berlin Heidelberg

Schroeder W. H., Munthe J. 1998. Atmospheric Mercury – An Overview Atmospheric Environment 29, 809-822.

Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., 1993. Environmental Organic Chemistry, Wiley Interscience, New York

Shiu W.Y., Ma K.C. 2000. Temperature Dependence of Physical-Chemical Properties of selected Chemicals of Environmental Interest. I. Mononuclear and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Journal of Physical Chemical Reference Data, 29, 41-130

SRC PhysProp Database. <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm> (9 juli 2001)

Ten Hulscher Th. E. M., van der Velde L.E., Bruggeman W.A., 1992. Temperature Dependence of Henry's Law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Toxicology and Chemistry, 11, 1595-1603

Wania F., Persson J., Di Guardo A., McLachlan M S., 2000a. CoZMo-POP – A Fugacity-Based Multi-Compartmental Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Coastal Zone, WECC Report 1/2000. Available at www.scar.utoronto.ca/~wania/

Wania F., Persson J., Di Guardo A., McLachlan M S., 2000b. The POPCYCLING-Baltic Model. A Non-steady State Multicompartmental Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Baltic Sea Environment. Norwegian Institute for Air Research (NILU OR 10/2000). Finns att ladda ner från www.scar.utoronto.ca/~wania/

Whitman W.G., 1923. The two-film theory of gas absorption. Chem. Metal Eng. 29, 146-150.

Wängberg I, Munthe J., Pirrone N., Iverfeldt Å., Bahlman E., Costa P., Ebinghaus R., Feng X., Ferrara R., Gårdfeldt K., Kock H., Lanzillotta E., Mamane Y., Mas F., Melamed E., Nucaro E. Osnat Y., Prestbo E., Sommar J., Spain G., Sprovieri F., Tuncel G. 2001. Atmospheric Mercury Distribution In Northern Europe and In the Mediterranean Region. Atmospheric Environment Vol 35/37 3007-3017.

Wängberg I, Munthe, J. 2001. Atmospheric Mercury in Sweden, Northern Finland and Northern Europe; Results from National Monitoring and European Research. IVL Report: B1399 IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm

Åkerlund Henry. Produktionschef Westerviks pappersbruk 1961-1979. Personlig kommunikation. Juni 2001.

Appendix

Appendix 1. Provtagningsmetodik

Ur: Ramström C., Hermansson C. 2000. Program för referensundersökningar, projekt Örserumsviken 1999-2000, Västerviks kommun

Luft

PCB/PAH

Ett glasfiberfilter (Munktell MG 160) monteras i en rostfri filterhållare. Filtret fångar upp partiklar och de gasformiga föreningarna uppsamlas i två glaskolonner med polyuretanskumfyllning, PUF, som monteras i serie. Filterhållare och PUF sveps in i aluminiumfolie och monteras ca 2 meter över marknivå. Luften sugas genom filter och PUF:ar med en hastighet av 35 – 40 liter/minut med hjälp av en pump, fabrikat GAST, som kopplas till den sista PUF:en i serien med en GL 14 glashylsa och 6/4 dekoronslang. Luftmängden mäts med gasur (Gallus), som kopplas till pumpen. Provtagningen sker under ca 10 - 14 dagar varvid cirka 300-600 m³ luft sugas genom filter och PUF:ar.

Gasformigt kvicksilver

Gasformigt kvicksilver i luft provtas med guldfällor, se kammarmetoden för totalkvicksilver. Provtagningen sker ca 2 meter över markytan, med ett luftflöde på 0.2 till 0.5 liter per minut. Provtagningen sker sedan enligt kammarmetoden och pågår i 1 h.

Partikelbundet kvicksilver

Partikelbundet kvicksilver insamlas med kvartsfiberfilter. Provtagningen sker ca 2 meter över markytan. Filtrena är monterade i ett kvartsglasrör vilket förenklar provhantering och möjliggör analys via termisk avdrivning av kvicksilver utan förbehandling eller uppslutning. Provtagning görs med ett luftflöde på ca 5 liter per minut. Då partikelfällan själv stryper flödet till ca 4 – 5 liter/minut behövs ingen nålventil. En pump av fabrikat GAST och ett gasur, fabrikat Gallus, används för att suga luft genom kvartsfiberfiltret och avläsa passerad luftmängd. Alla sammankopplingar mellan partikelfällan, pump och gasur sker med 6/4 dekoronslang. Provtagningen pågår i ca 7-12 timmar och total luftvolym är 2000 – 4000 liter.

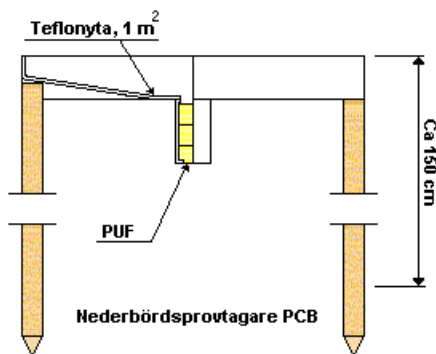
Appendix

Nederbörd

PCB / PAH

Provtagning av PCB / PAH i nederbörd sker som månadssamlingsprov. Provtagaren består av en teflonyta, 1 kvadratmeter stor, som samlar upp och leder ner nederbörden genom polyuretanadsorbent. Teflonytan står på fyra stycken ca 1,5 meter höga stolpar.

Vid provtagningens början sköljs och torkas teflonytan av med 95% EtOH och adsorbenten sätts i. Efter fjorton dagar avtorkas ytan med torkfilter av glasfiber. Filter märks och fryses in. Efter en månad torkas teflonytan noggrant av med 95% EtOH och glasfiberfilter samtidigt som adsorbenten byts. De filter som använts samt adsorbenten märks upp och fryses.

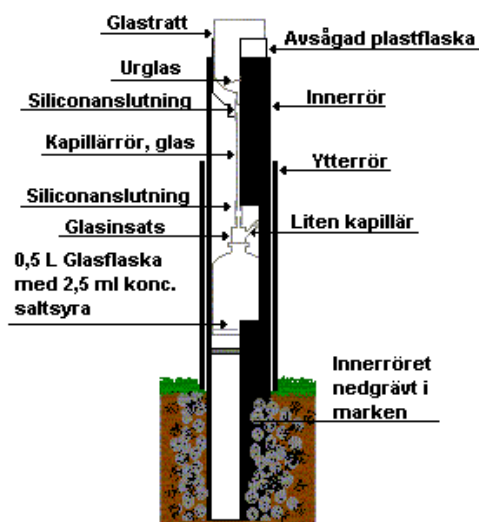


Kvicksilver

Provtagning av Hg sker som månadssamlingsprov på två stationer, med olika metoder beroende på årstid. Vinterprovtagaren består av en hink, i vilken dubbla 5 l plastpåsar monteras. Hinken sätts fast med hjälp av en hållare på en ca 1,5 meter hög stolpe och nederbörden samlas i plastpåsar i hinken. Efter en månad tas plastpåsar ur hinken, påsar knyts igen och ett hörn klipps av på påsar. 125 ml vatten hälls försiktigt över på en syradiskad teflonflaska, som skickas till analys.

Sommarprovtagaren skyddas av ett grovt rör i svart plast. Röret grävs ner i marken till ca 0,5 meters djup. Inuti röret placeras provtagaren, bestående av en glastratt med skyddande urglas över och ett glaskapillärrör ner till en 500 ml glasflaska med en konserveringsvätska av 2,5 ml koncentrerad saltsyra. Efter en månads provtagning byts flaskan. Efter sköljning av glasvarorna med MQ-vatten monteras en ny glasflaska. Rena plasthandskar används vid all provhantering. Proverna förvaras mörkt och kallt i kylskåp.

Appendix



Provtagare för Hg i nederbörd

Vatten

Vattenprover hämtas med hjälp av en 12 volts dränkbar pump (AWIMEX, Amazon 15 S) försedd med en mjuk silikon slang och fördelas i respektive provkärl. Provslang och pump sköljs efter varje provtagningsomgång med ca 30-50 l kranvatten. Pump och slang får därefter självtorka.

PCB/PAH

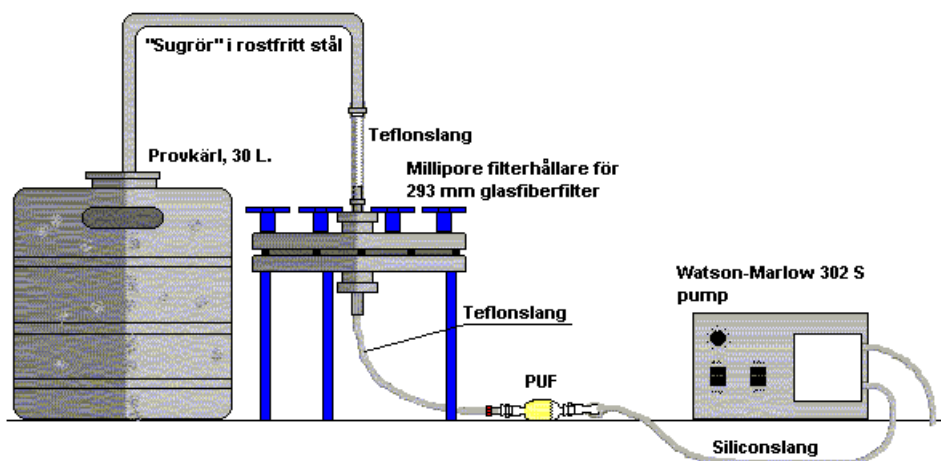
Prov för analys av PCB och PAH samlas i rostfria 30 l kärl (modell ölfat). Efter varje avslutad provtagningsomgång sköljs faten först med kranvatten och därefter med 0,5 liter 95 % etanol som töms ut. Därefter slås ca 0,5 liter etanol i varje fat, faten tillsluts och spriten hälls ut först vid nästkommande provtagningsomgång. Efter vattenprovtagningen filtreras proverna samma dag och partiklar avskiljs via ett 293 mm glasfiberfilter och de lösta fraktionerna av PCB och PAH uppsamlas på polyuretanskum (PUF). Vid vattenfiltreringen belastas filter och PUF med ca 1 l provvatten per minut.

Efter varje provtagningsstillfälle filtreras upptagna prover. Innan samt efter avslutad filtrering sköljs alla filterdelar med 95% etanol, varefter ca 2-3 l kranvatten filtreras.

Hg

Prov för Hg samlas i syradiskade teflonflaskor. Vid all provhantering används plasthandskar. Proverna förvaras mörkt och kallt i kylskåp.

Appendix



Mark -ytprover

Markprover tas i anslutning till kammarprovtagningen (se nedan) i mitten eller i slutet av provtagningsperioden. Proven tas ut på ett djup av 0-10 cm vid fyra olika tillfällen: augusti/september, november/december, februari samt april.

Mark – djupprofiler

Prov för analys av PCB och PAH insamlas i glasburkar, medan prov för bestämning av kvicksilver insamlas i burkar av polypropenplast. På deponin tas totalt 6 markprover, jämnt spridda över området och med en profil 0-0.5 m. Dessa delas i två lika delar. Det ena provet för analys av PCB, PAH, torrsubbstans och glödförlust och det andra för analys av Hg, torrsubbstans och glödförlust. I sedimentationsbassängen tas totalt 8 markprover som delas på samma sätt som deponiproverna. Två profiler tas ut i mitten på bassängen 0-4 m. Varje prov består av 1 m. Dvs två prover 0-1 m, två prover 1-2 m, två prover 2-3 m och två prover 3-4 m. På utfyllnadsområdet tas totalt 5 markprov som delas enligt samma förfarande som för deponi och sedimentationsbassäng. Proverna tas ut mellan 0.3 - 0.6 m.

Kammarprover (avgång till luft från mark och vatten)

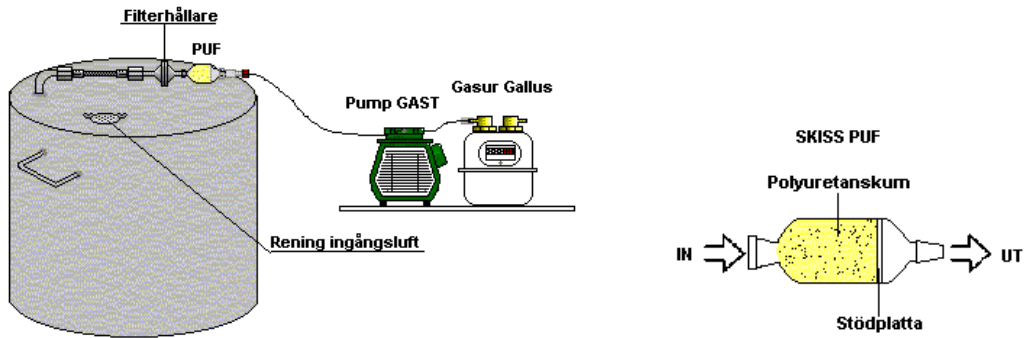
Mark till luft

PCB/PAH

På varje station placeras en huv av rostfritt stål enligt nedanstående skiss. Huvnen trycks ned en bit i marken och tätas med en blandning av sand, bentonitlera och kranvatten.

Appendix

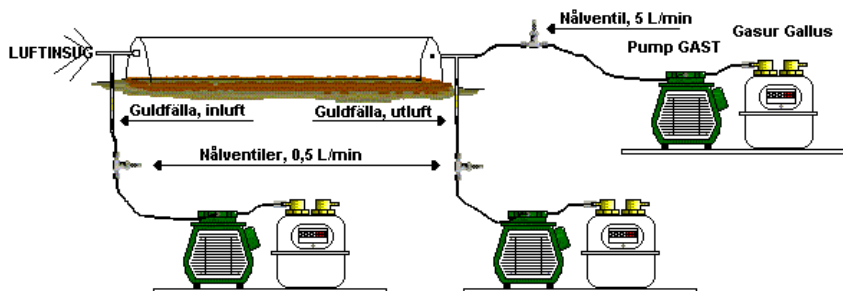
Sanden och bentoniten blandas i de ungefärliga proportionerna 4:1. Under huven placeras givaren till en digitaltermometer (max/min) för att kunna avläsa aktuell lufttemperatur och marktemperaturen inne i huven. Huven förses med ett glasfiberfilter (Whatman GF C) och ett polyuretanskumfilter för att rena ingående luft.



Provtagningen sker med glasfiberfilter och PUF:ar enligt beskrivningen för luft ovan. Anordningen ansluts till provtagningshuven via en 200 mm lång armerad teflonslang med ½ rörgänga i varje ände. Filterhållaren och teflonslangen gängas på ett kort anslutningsrör från huven. Alla gängningar tätas med teflongångtejp och luft pumpas igenom anordningen med en pump kopplad till ett gasur. Hela stationen skyddas med en fritt hängande presenning. Provtagningen sker under ca 10 - 14 dagar.

Totalkvicksilver

Kammaren för provtagning av totalkvicksilver är gjord av plexiglas. Guldfällor används som filter. Dessa består av kvartsrör fyllda med en blandning av guld och krossat kvartsglas alternativt kvartssand belagt med ett tunt guldsikt.



Appendix

Guldfälla, kvartssand och 24 karats guldbitar



Guldfälla, kvartssand belagt med tunt guldsikt



Huven tätas på samma sätt som PCB/PAH ovan. I plexiglashuvens båda ändar ansluts T- rör (PX-rör) i glas. Guldfällorna ansluts till T- rören både på ingående och utgående luft från plexiglashuven. Varje guldfälla ansluts med 6/4 dekoronslang via en nålventil (B-SS4) till varsin pump och gasur. Slutligen ansluts en pump med gasur till plexiglashuvens ena ände via en nålventil (B-4MG), med uppgift att suga ett s k supportflöde med ca 5 liter/minut genom huven under provtagningen. Provtagningen fortgår 1 h. Provtagnings tiden kan varieras mellan 0.5 och 5 h, beroende på kvicksilvermängden i luften som avgår.

Vatten till luft

På varje station placeras en flotte, ca 2 x 2 meter, med två uppsågade hål för provtagningsutrustningen. Utrustningen skyddas med en presenning som spänns över flotten.

PCB/PAH

PCB/PAH provtas med rostfria huvar i princip på samma sätt som vid provtagning av avgång till luft från mark. Ingen tätning behövs, eftersom huvarna sänks ned ca 10 cm i vattnet. Två prov tas samtidigt på varje station. Dessutom tas ett luftprov på varje station i höjd med huvarnas överkant. 300 – 600 m³ luft provtas, vilket tar ca 12 – 14 dagar.

Hg

Hg provtas med plexiglashuvar på samma sätt som vid provtagning av avgång till luft från mark, med den skillnaden att huvarnas sidor förlängts med 30 cm för att kunna användas i vatten. Ingen tätning behövs, eftersom huvarna sänks ned ca 10 cm i vattnet. Två prov tas samtidigt på varje station. Provtagnings tiden är ca 6 timmar med samma luftflöden som vid provtagning av avgång till mark från luft.

Appendix

Appendix 2 Analyismetoder

PCB-och PAH-analyser

Extraktion

Luft/Vatten/Deposition

Proven, adsorbenter (PUF-pluggar) och filter soxhletextraherades under 24 timmar med aceton. En interstandard sattes till proven efter det att extrakten från adsorbenter och filter slagits samman. Internstandarderna bestod av bb-binaphtyl och bromonaphtalene samt PCB 53 och PCB 208.

Efter soxhletextraktionen späddes acetonen med vatten i förhållandet 3:1 och vätske/vätske extraherades sedan två gånger med pentan. De båda organfaserna fördes samman och proven delades i två lika delar varav en utnyttjades för analys av PCB och en för PAH

Sediment/Mark

10-15 g vått prov, sediment eller mark, invägdes i en extraktionshylsa av glasfiber vilken placerades i en soxhletextraktor. Proven soxhletextraherades sedan under 24 timmar med en blandning av aceton/hexan i förhållandet 75:25. Före extraktionen sattes till aceton/hexan blandningen en interstandard bestående av, bb-binaphtyl och bromonaphtalene samt PCB 53 och PCB 208.

Samtidigt med att proven togs ut för analys av de organiska föreningarna invägdes också sediment för bestämning av torrs substans, TS.

Efter soxhletextraktionen avskiljades hexanen genom att acetonen späddes med en 2% natriumsulfatlösning. Den spädda acetonfasen extraherades sedan med en blandning av pentan. De båda organfaserna fördes samman och provextrakten delades i två lika delar varav en utnyttjades för analys av PCB och en för PAH.

Analys av PCB

Före analys av de klorerade föreningarna behandlades proven med koncentrerad svavelsyra varefter de fraktionerades på en aluminiumoxidkolonn. En PCB-fraktion uppsamlades och proven koncentrerades till ca 1ml.

Appendix

Analysen utfördes på en gaskromatograf, Varian Modell 3800, med elektroninfångningsdetektor (GC-ECD) vilken var försedd med en 50 m lång kapillärkolonn (CP-Sil 8 CB, Chrompack Holland). PCB komponenterna identifierades och kvantifierades med hjälp av intern och extern standard (certifierad standard blandning från Larodan, NO813).

Vid analysen bestämdes 7 PCB-kongener med följande IUPAC nummer: 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180. Dessa PCB är av varierande kloreringsgrad och de utgör vanligen mellan 15-20 % av total PCB. Total PCB-halten har uppskattas utgående ifrån tekniska PCB-blandningar.

Analys av PAH

Före analysen av PAH fraktionerades provet på en kiselgelkolonn, där en pentanfraktion innehållande opolära kolväten, dvs alifater och PAH uppsamlades. Proven uppenades sedan ytterligare genom s.k. "DMF-rening". Detta innebär att alifater avskiljs från provet genom extraktion med en blandning av dimetylformamid/vatten 9:1. Efter ytterligare vattentillsats återextraherades PAH komponenterna till en organfas, hexan, vilken koncentreras till 1 ml.

Analys av PAH på sediment- mark- och luftprov utfördes med gaskromatografi-masspektrometri (GC-MS). Den GC-MS utnyttjades var en Varian Saturn 2000 Ion-Trapp. Analyskolonnen var en 25 m lång kapillärkolonn med fas CP-Sil 8. CB PAH komponenterna identifierades och kvantifierades med hjälp av intern och extern standard (certifierad standard blandning SMR 1491).

PAH-analyserna i vattenproven utfördes på en vätskekromatograf av modell Varaiian Pro Star , M240 försedd med en flouescensdetektor, 9075, Varian. Den analytiska kolonnen har en "reversed phase"-typ av stationärfas, C₁₈ på 5 µm partiklar.

Kvalitetskontroll

IVLs laboratorium är ackrediterat för den upparbetnings- och analysmetodik som har använts för PCB. När det gäller PAH är IVL hittills ackrediterat för analys med HPLC-teknik. Förutom DMF-reningen (se ovan) är den extraktion och upparbetningsmetodik som är ackrediterad för HPLC metoden densamma som den som utnyttjats vid dessa analyser. HPLC metoden användes i denna undersökning för analys av vattenprov eftersom halterna i dessa prov var så låga att de skulle hamna under detektionsgränsen vid GC-MS analysen.

Vid soxhletextraktionen tillsattes interna standarder(se ovan) för att kunna korrigera för förluster under upparbetningen. Vid PCB analysen tillsattes även en s k insprutningsstandard för kontroll av GC-analysen.

Appendix

Renheten vid upparbetningen kontrollerades med hjälp av laboratorieblanker. Renheten av PUF-pluggar och filter kontrollerades med hjälp av fältblanker.

Kvantifieringen av de olika komponenterna har utförts med hjälp av certifierade standardblandningar. För PCB analyserades dessutom olika blandningar av Arochlor, vilka användes för att kontrollera separationen mellan olika PCB på analyskolonnen. De relativa standardavvikelsen vid analys av PAH och PCB standarder visas i tabell.

Utvärderingen av kromatogram sker med hjälp av ett labdatasystem, Varian Star. Integrationen kontrolleras och halterna beräknas med s.k. internstandardmetod. Beräkningarna kontrolleras genom att standarder analyseras och beräknas.

Detektionsgränsen varierar mellan prover beroende på faktorer som olika invägd mängd, variation i utbyte samt att vattenhalten i sediment varierar. De olika PCB komponenterna har dessutom olika respons på ECD-detektorn varför även detektionsgränsen varierar för samma prov. Vidare kan brus i GC-kromatogrammen varierar mellan olika analyser. För att kontrollera brus och andra störningar analyserades vid jämna mellanrum, förutom standarderna, även rent lösningsmedel.

I syfte att kontrollera hur upparbetning och analys fungerar för riktiga provmatriser analyseras s.k referensmaterial. I nedanstående tabell visas resultaten av två prover från referensmaterial CMR HS-5 ett sediment som analyserats avseende PAH.

PAH	Referensmaterial CRM HS-5	Prov 1	Prov2
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Phenanthrene	5.2	5.6	4.7
Anthracene	0.38	0.31	0.35
Fluoranthene	8.4	9.0	7.3
Pyrene	5.8	6.2	5.0
Benzo(a)anthracene	2.9	2.5	2.3
Chrysene	2.8	3.7	3.2
Benzo(b)fluoranthene	3	3.7	3.5
Benzo(k)fluoranthene	1	1.0	1.1
Benzo(a)pyrene	1.7	1.5	1.7
Benzo(ghi)perylene	1.3	1.8	1.7
Indeno(cd)pyrene	1.3	1.6	1.5

Metodiken för extraktion, upparbetning samt analys av PCB i sediment har testat genom att analysera 6 replikat. Eftersom dessa sediment förväntades innehålla låga halter av

Appendix

PCB utnyttjades 30 g sediment. I nedanstående tabell visas koncentration och relativ standard avvikelse

PCB	ng/g dw	RSD %
28	0.14	9.8
53	0.05	5.7
52	0.12	9.4
101	0.16	3.2
118	0.19	6.5
153	0.26	2.7
138	0.08	6.2
180	0.99	4.0

Halterna har korrigerats efter internstandard. Utbyten varierade mellan 68-74%

Extraktion av sedimenten utfördes med soxhletextraktion. För att kontrollera extraktionseffektivitet utfördes denna extraktion under ytterligare 24 timmar. Resultatet av dess a försök visade att ca 2-3 % av PCB extraherades under 2:a dygnet. En liknade test har även utförts för PAH men analysen utfördes då med hjälp av HPLC-teknik. Test av soxhletextraktionen visade samma resultat som för PCB dvs ca 2-3% återfanns i andra extraktion. Halterna mellan replikaten varierade dock något mer än för PCB vilket kan bero på att HPLC är mindre reproducerbar än GC.

Hg-analyser

Bestämning av Hg(tot) i vatten

Metoden är väl dokumenterad i den vetenskapliga litteraturen och kan användas för bestämning av totalkvicksilver i alla typer av naturliga vatten samt avloppsvatten o.dyl.

Metodsammanfattning

Före analys behandlas vattenprovet med brommonoklorid varvid kvicksilvret överförs till reducerbar form. Detektionen av kvicksilver baseras på kall atomfluorescens, utnyttjande emission vid 253.7 nm från exciterade Hg^0 atomer i en inert Ar-gasström. Kvicksilvret separeras från lösningen genom reduktion av i uppslutningen befintlig $Hg(II)$ till Hg^0 med hjälp av $SnCl_2$. Provet avbubblas med Hg-fri N_2 -gas och Hg^0 fångas på en guldfälla (provfällan). I avsikt att ytterligare förkoncentrera provet samt minska interferenser överförs kvicksilvret via termisk desorbition till en andra guldfälla, analysfällan. I det slutliga analyssteget desorberas analysfällan termiskt och Hg^0 förs via en ström av argon till fluorescenscellen. Fluorescensens intensitet, uttryckt som arean av en topp, är direkt proportionell av mängden kvicksilver varför responsen är linjär i

Appendix

aktuellt mätområde. Koncentrationen kvicksilver i ursprungligt prov beräknas genom division av erhållen mängd kvicksilver med motsvarande uppvägd mängd avbubblat vatten.

Metoden är anpassad för bestämning av Hg(tot) i intervallet 0.1 – 1000 ng l⁻¹. Vid bestämning av högre halter krävs spädning av provet. Typisk detektionsgräns för bestämning av total-kvicksilver i vatten är 0.06 ng/L.

Bestämning av Hg(tot) i mark och sediment

Metodsammanfattning. Provet uppsluts med salpetersyra i autoklav. Efter reduktion med tennklorid analyseras Hg med flamlös atomabsorptionsspektrofotometri enligt SS 028175. Detektionsgränsen är 0.01 mg/kg TS.

Provtagning och analys av gasformigt kvicksilver (Total Gaseous Mercury - TGM)

Provtagningsmetoden är baserad på kvicksilvers förmåga att bilda amalgam med guld. Med hjälp av en luftpump sugas luft genom ett kvartsglasrör innehållande korn av gediget guld alternativt kvartsglaskross belagt med guld. Samtidigt mäts den totala luftvolymen med en volymmätare. Vid analys leds argongas genom fällan och kvicksilvret ångas av genom pyrolys. Kvicksilver som avgår leds till en fluorescensspektrometer för detektion (Brosset, 1987; Bloom and Fitzgerald, 1988). Vid ett 4 h prov (provtagningshastighet av 0.5 l/min) erhålls en detektionsgräns av 0.05 ng/m³.

Provtagning och analys av partikulärt kvicksilver (Total Particulate Mercury - TPM)

Ett kvartsglasfilter (Munktell MK 360), med en diameter på 7 mm, är placerat i ett 140 mm långt kvartsglasrör. Filtret vilar mot en 0.1 mm tjock perforerad folie av rent nickel. Luft som skall provtas sugas genom kvartsglasröret med en flödeshastighet av 4-6 l/min. Filterfällan analyseras genom pyrolys, varvid allt kvicksilver reduceras till elementärt gasformigt kvicksilver. Mängden Hg detekteras med fluorescensspektrometer helt analogt med analys av TGM enligt ovan. Provtagningsmetoden har en detektionsgräns på 1.0 pg/m³ för en provtid på 21 h.

Referenser:

Bloom, N.S. and Fitzgerald, W.F. "Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection" *Analytica Chimica Acta* 209, **1988**, 151-161.

Brosset, C. "The behaviour of mercury in the physical environment" *Water, Air and Soil Pollut.* 34, **1987**, 145-166.

Appendix

Appendix 3. Tvåfilmsmodellen

För avgång från vatten till luft användes förutom kammarmetoden ytterligare en beräkningsmetod, som baseras på den så kallade tvåfilmsmodellen (Whitman 1923). Istället för koncentrationer används dock fugacitetsbegreppet vid beräkningen, enligt det förfarande som beskrivs av Mackay (2001). Genom att konvertera uppmätta koncentrationer i vatten och luft till fugacitet kan kemikalieflödet beräknas genom ekvationen:

$$N = D_{VOL} (f_V - f_L) \text{ mol/h} \quad (2)$$

där D_{VOL} (mol/Pa×h) är en transportkoefficient som beskriver volatiliseringshastigheten, f_V fugaciteten i vattenfasen och f_L fugaciteten i luft. Fluxen kan sedan omvandlas till avgång i gram med hjälp av molvikten för det aktuella ämnet.

Fugaciteten beräknas utifrån koncentrationen genom ekvationen:

$$f_i = C_i/Z_i \quad (3)$$

där f_i = fugaciteten (Pa), C_i = koncentrationen (mol/m³) av ämnet i den aktuella fasen och Z_i = fugacitetskapaciteten (mol/m³ Pa) för ämnet hos den aktuella fasen.

Z-värdet beräknas olika beroende på vilken fas det handlar om, och kan för vatten och luft beskrivas enligt nedan (Mackay, 2001):

- $Z_{\text{luft}} = Z_L = 1/RT$ (4)

där $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ och $T = \text{temperaturen (K)}$

- $Z_{\text{vatten}} = Z_V = 1/H$ (5)

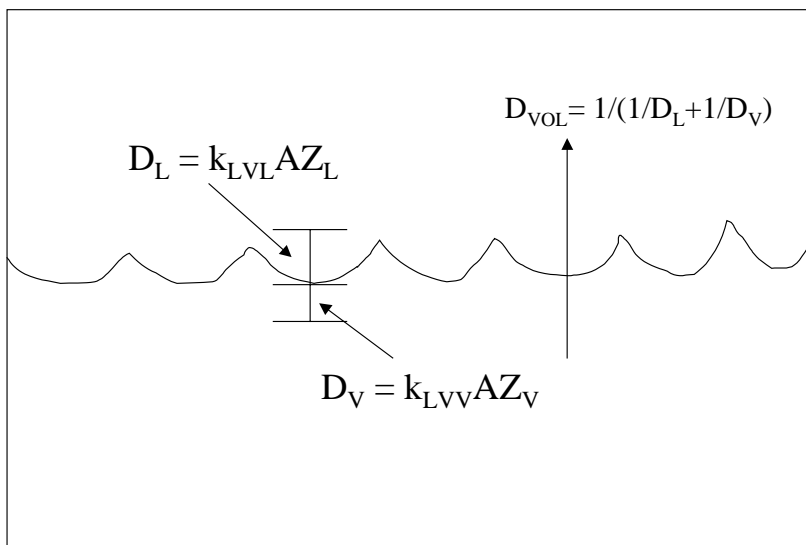
där $H = \text{Henry's Lags konstant (Pa m}^3/\text{mol)}$.

Transportkoefficienten D_{VOL} för vatten kan beskrivas enligt

$$\frac{1}{D_{vol}} = \frac{1}{D_V} + \frac{1}{D_L} = \frac{1}{k_{LVV}AZ_V} + \frac{1}{k_{LVL}AZ_L} \quad (7)$$

där D_V = transportparametern för vatten och D_L = transportparametern för luft. A står för arean av den studerade ytan (m²), och k -värdena är masstransportkoefficienter som bestämmer hastigheten på transporten över gränsskiktet vatten/luft. Figur 1 visar principen för volatilisering från vatten och förklarar även var respektive k -värde bestämmer transporten.

Appendix



Figur 1. Volatilisering från vatten

D- samt k-värden kan inte mätas direkt. De måste antingen uppskattas eller beräknas utifrån direkta mätningar av luftavgången. I föreliggande fall finns denna typ av mätningar ej tillgängliga varför experimentella värden på masstransportkoefficienterna ej kunde erhållas. Därför användes istället de värden på masstransportkoefficienterna som rekommenderas av Mackay (2001).

$$k_{LVV} = 0.03 \text{ m/h}$$

$$k_{LVL} = 3.0 \text{ m/h}$$

Korrigerig för temperaturberoende

Det är allmänt känt att temperaturen har betydande effekt på många fysikalisk-kemiska egenskaper såsom t ex Henry's Lags konstant (och därmed ångtryck) och vattenlöslighet. För att ta hänsyn till temperaturberoendet för dessa egenskaper har vi i föreliggande studie använt oss av följande samband (D Mackay, pers. komm, och F Wania, pers. komm):

$$K_{AW,ref} = \frac{H_{ref}}{R \times T_{ref}} \quad (8)$$

där $K_{AW,ref}$ är den dimensionslösa fördelningskonstanten mellan luft och vatten vid referenstemperaturen, H_{ref} = Henry's Lags konstant vid referenstemperaturen ($\text{Pa}/\text{m}^3 \text{ mol}$), R = allmänna gaskonstanten = $8,314 \text{ (Pa} \times \text{m}^3/\text{mol} \times \text{K)}$ och T_{ref} är referenstemperaturen i K.

Appendix

Fördelningskonstanten K_{AW} korrigeras därefter för temperaturen enligt:

$$K_{AW,T} = K_{AW,ref} \times e^{\left(\frac{\Delta_{AW}H}{R} \times \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{exp}} \right) \right)} \quad (9)$$

där $K_{AW,T}$ är den temperaturkorrigerade fördelningskonstanten, $\Delta_{AW}H$ (J/mol) är entalpiförändringen vid fasövergången från vatten till luft och T_{exp} är den aktuella vattentemperaturen i K.

Ur dessa samband fås en temperaturkorrigerad Henry's Lags konstant enligt:

$$H_T = K_{AW,T} \times R \times T_{exp} \quad (10)$$

där H_T är den temperaturkorrigerade Henry's Lags konstant ($\text{Pa m}^3/\text{mol}$).

Med denna metod beräknades sedan fluxerna av de fyra utvalda ämnena från vatten till luft. De koncentrationer som användes vid beräkningen var de vattenkoncentrationer som uppmätts i ytvatten vid varje mätstation, samt den luftkoncentration som erhöles vid referenspunkten ca 2 m ovanför kamrarna.

Appendix

Appendix 4. Indata till CoZMo-POP modellen

Miljöparametrar för Örserumsområdet

Parameter	Område	Värde	Referens
Yta (km ²)	Avrinningsområde	28.9	MKB (2000)
	Kustområde	0.4	MKB (2000)
Nederbörd (cm/år)	Avrinningsområde	53.2	SMHI (Gladhammar)
	Kustområde	53.2	SMHI (Gladhammar)
Vindhastighet (m/s)	Avrinningsområde	2.5	SMHI
	Kustområde	3.2	analogt Wania et al. (2000)
Andel sötvatten		0.05	Info från topografisk karta
Andel skog		0.85	Info från topografisk karta
Luftparametrar			
Andel partiklar i luft (m ³ /m ³)		1×10 ⁻¹¹	Wania et al. (2000)
Atmofärshöjd (km)		0.6	analogt Stockholm (Palm 2001)
Uppehållstid luft (h)		0.61	Beräknat från luftvolym och vindhastighet
"Ursköljningskvot"		68000	Wania et al. (2000)
Stabilitet hos vinteratmosfär relativt sommarförhållanden		3	Wania et al. (2000)
Regressionsparameter för $K_{QA} = M_Q * K_{QA}^{NQ}$	Avrinningsområde	3.5/1	Wania et al. (2000)
Markparametrar			
Markdjup (m)	Skogsmark	0.1	Wania et al. (2000)
	Jordbruksmark	0.2	Wania et al. (2000)
Andel luft i mark (m ³ /m ³)	Skogsmark	0.25	Wania et al. (2000)
	Jordbruksmark	0.25	Wania et al. (2000)
Andel vatten i mark (m ³ /m ³)	Skogsmark	0.25	Wania et al. (2000)
	Jordbruksmark	0.25	Wania et al. (2000)
Andel suspenderat material i markavrinningsvatten (m ³ /m ³)	Skogsmark	0.0001	Wania et al. (2000)
	Jordbruksmark	0.0005	Wania et al. (2000)
Andel organiskt kol i fasta markpartiklar (g/g)	Skogsmark	0.02	Wania et al. (2000)
	Jordbruksmark	0.02	Wania et al. (2000)
Andel vatten av totalt vattenflöde som evaporerar från mark (m ³ /m ³)	Skogsmark	0.25	Wania et al. (2000)
	Jordbruksmark	0.6	Wania et al. (2000)
Masstransportkoefficient (MTC) luft över mark (m/h)	Skogsmark	0.416	Wania et al. (2000)
	Jordbruksmark	2.08	Wania et al. (2000)
Minsta MTC inom mark (m/h)	Skogsmark	0.005	Wania et al. (2000)

Appendix

Parameter	Område	Värde	Referens
Maximal torr partikeldeposition till mark (m/h)	Jordbruksmark	0.01	Wania et al. (2000)
	Skogsmark	0.206	Wania et al. (2000)
Regressionsparameter för $K_{POC} = M_{POC} * K_{OW}$	Jordbruksmark	1.03	Wania et al. (2000)
	Skogsmark	0.41	Wania et al. (2000)
	Jordbruksmark	0.41	Wania et al. (2000)
Vattenparametrar			
Vattendjup (m)	Sötvatten	1.5	C Ramström, pers. komm.
	Kustvatten	3	MKB (2000)
Sedimentdjup (m)	Sötvatten	0.05	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	0.05	Wania et al. (2000)
Andel av totalt vattenflöde som evaporerar från vatten	Sötvatten	0.2	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	1	Wania et al. (2000)
Koncentration partikulärt organiskt kol (POC) i vatten (mg/L)	Sötvatten	3	Medelvärde från mätningar
	Kustvatten	1	Från mätningar
	Havsvatten	1	Wania et al. (2000)
Andel organiskt kol i sediment (g/g)	Sötvatten	0.23	Från mätningar
	Kustvatten	0.23	Från mätningar
Primärproduktion (g/m ² ×år)	Sötvatten	100	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	250	Wania et al. (2000)
Mineraliseringsintensitet i vatten (g/g)	Sötvatten	0.85	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	0.8	Wania et al. (2000)
Resuspensionsintensitet (g/g)	Sötvatten	0.75	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	0.5	Wania et al. (2000)
Mineraliseringsintensitet i ytsediment (g/g)	Sötvatten	0.75	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	0.75	Wania et al. (2000)
Andel fasta partiklar i sediment (m ³ /m ³)	Sötvatten	0.2	Från mätningar
	Kustvatten	0.2	Från mätningar
Bioturbation diffusivitet (m ² /h)	Sötvatten	1x10 ⁻¹⁰	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	1x10 ⁻¹⁰	Wania et al. (2000)
Sedimentfokuseringsfaktor	Sötvatten		
	Kustvatten		
Torrdeposition till vatten (m/h)	Sötvatten	1.03	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	1.03	Wania et al. (2000)
Regressionsparameter för $K_{POC} = M_{POC} * K_{OW}$	Sötvatten	0.41	Wania et al. (2000)
	Kustvatten	0.41	Wania et al. (2000)

Appendix

Parameter	Område	Värde	Referens
Skogsparametrar			
Andel barrträd av skog		0.3	Info från topografisk karta
Andel vatten av totalt vattenflöde som evaporerar från skog		0.35	Wania et al. (2000)
Maximal torrdeposition av partiklar till skog (m/h)	Barrskog	3.4	Wania et al. (2000)
	Lövskog	27	Wania et al. (2000)
Maximal torrdeposition av "gasformiga ämnen" till skog (m/h)	Barrskog	42.1	Wania et al. (2000)
	Lövskog	130	Wania et al. (2000)
Specifik kronvolym per markyta (m ³ /m ²)	Barrskog	0.0017	Wania et al. (2000)
	Lövskog	0.0012	Wania et al. (2000)
Fördelningsrelation för trädkronor: $K_{\text{kronor/luft}} = M \cdot K_{\text{OA}}^N$	Barrskog	M=38 N=0.69	Wania et al. (2000)
	Lövskog	M=14 N=0.76	Wania et al. (2000)
Fraktion av löv som stannar på träden vintertid (%)	Lövskog	0.1	Wania et al. (2000)
Medellivslängd hos barr (år)	Barrskog	5	Wania et al. (2000)

Meteorologiska parametrar i Örserumsområdet.

Månad	Temperatur i luft (K) ¹	Temperatur i kustvatten (K) ²	Vindhastighet över mark ² /vatten ³ (m/s)	Koncentration OH-radikaler (molekyler/cm ³) ⁴
Januari	270.55	275.8	3.4/4.4	120000
Februari	270.45	274.6	3.1/4.1	175000
Mars	273.35	275.8	3.4/4.4	250000
April	277.75	280.2	2.2/3.2	400000
Maj	283.35	286.4	2.7/3.7	550000
Juni	288.15	286.9	2.9/3.9	650000
Juli	289.65	291.2	2.3/3.3	650000
Augusti	288.85	291	1.9/2.9	550000
September	284.85	286.8	1.9/2.9	400000
Oktober	280.55	282	2.0/3.0	250000
November	275.75	279	2.1/3.1	175000
December	272.15	276.1	2.3/3.3	120000

¹ SMHI (2001)² Mätningar³ Uppskalning analogt med Wania et al. (2000)⁴ Wania et al. (2000)

Appendix

Emissionsparametrar till Örserumsområdet

Parameter	PCB 28	PCB 153	Fluoranthene
Andel till luft (ton/ton)	0	0	1
Andel till skog (ton/ton)	0	0	0
Andel till skogsmark (ton/ton)	0	0	0
Andel till jordbruksmark (ton/ton)	0	0	0
Andel till sötvatten (ton/ton)	0	0	0
Andel till kustvatten (ton/ton)	1	1	0
Skalningsfaktor	0.55	0.0009	0.1
Emissionsamplitud	0	0	0
Månad med emissionsmaximum	-	-	-
Fugacitet i inkommande luft (Pa)	0	0	0
Fugacitet i inkommande vatten (Pa)	0	0	0

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

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

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

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

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

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

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



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

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

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

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

www.ivl.se