



Kvicksilver och organiska miljögifter i Örserumsviken

Del 2: Efter saneringen

Anna Palm Cousins Ingvar Wängberg
Christer Ramström Christer Hermansson
Erika Junedahl Eva Brorström-Lundén
B1705
Januari 2007

Organisation IVL Svenska Miljöinstitutet AB	Rapportsammanfattning
Adress Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitel Kvikksilver och organiska miljögifter i Örserumsviken. Utvärdering av mätdata 2
Telefonnr 08-598 563 00	Anslagsgivare för projektet Västerviks Kommun, Projekt Örserumsviken
Rapportförfattare Anna Palm Cousins Ingvar Wängberg Christer Ramström Christer Hermansson Erika Junedahl Eva Brorström-Lundén	
Rapporttitel och undertitel Kvicksilver och organiska miljögifter i Örserumsviken. Del 2: Efter saneringen	
Sammanfattning <p>En omfattande sanering har utförts under 2001 - 2003 i Örserumsviken, en havsvik i Östersjön belägen söder om Västerviks tätort. Området har varit förorenat med kvikksilver och PCB som ett resultat av aktiviteter i det numera nerlagda Westerviks Pappersbruk. Även stora mängder PAH har funnits i bottensedimenten i viken. Saneringen ledde till att en ny förstärkt skyddsvall anlades på det gamla industriområdet, 166 000 m³ fibersediment togs upp och deponerades efter avvattning. Slutligen täcktes deponin med ett 1-1.5 m tjockt opåverkat moränlager för att förhindra lakning. Föreliggande rapport utgör en uppföljningsrapport från den reviderade versionen av Palm et al. (2001). Koncentrationerna av ΣPCB i luft, mark och vatten i det sanerade området har minskat med 70-99 %, medan motsvarande koncentrationer för kvikksilver i vatten och mark har minskat med 57% respektive 99%. Hg i luft har inte förändrats nämnvärt, men låg redan från början nära bakgrunds nivåer. Koncentrationerna av PCB, PAH och Hg ligger nu under utfärdade riktvärden för förorenad mark, och för PAH även under föreslagna europeiska miljö kvalitetsnormer för ytvatten.</p> <p>Den uppskattade spridningen av PCB och Hg från vikens vatten till Östersjön har minskat med 80 % respektive 55 %, vilket kan ställas i relation till de uppsatta projektmålen om en 90-procentig minskning av spridningen av PCB till Östersjön och en 70-procentig minskning av transporten av Hg till Östersjön. Avgången från mark till luft av PCB har minskat med drygt 99 % (att jämföra med projektmålet på 99 %), och för avgången av Hg(tot) från mark beräknas ha minskat med 85 % (projektmål: 99 %).</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren PCB, PAH, Hg, Örserumsviken, Sanering	
Bibliografiska uppgifter IVL Rapport B1705	
Rapporten beställs via Hemsida: www.ivl.se , e-post: publicationservice@ivl.se , fax 08-598 563 90, eller via IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm	

Rapporten godkänd
2007-01-10


 Lars-Gunnar Lindfors
 Forskningschef

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	Anna Palm Cousins
Kvicksilveranalyser	Elsmari Lord
	Ulla Hageström
	Erika Junedahl
Organiska analyser	Erika Junedahl
Utvärdering av mätdata	Ingvar Wängberg
	Anna Palm Cousins
	Eva Brorström-Lundén
Rapportgranskning	Eva Brorström-Lundén

Följande personer från Miljö- och Byggnadskontoret, Västerviks Kommun har deltagit i arbetet.

Provtagning/Rapportgranskning	Christer Ramström, Christer Hermansson
-------------------------------	---

IVL riktar ett stort tack till Tommy Hammar på Länsstyrelsen i Kalmar som bidragit med värdefull information både under mätperioden och vid sammanställningen av denna rapport

Rapporten har finansierats av Projekt Örserumsviken.

Kartor i denna rapport är publicerade med Västerviks kommuns nyttjanderättsavtal FK-5518, Lantmäteriet

Sammanfattning

En omfattande sanering har utförts i Örserumsviken, en havsvik i Östersjön belägen söder om Västerviks tätort. Området har varit förorenat med kvikksilver och PCB som ett resultat av aktiviteter i det numera nerlagda Westerviks Pappersbruk. Även stora mängder PAH har funnits i bottensedimenten i viken. De referensundersökningar som utfördes före saneringen visade att den totala mängden kvikksilver i området uppgick till ca 740 kg. Motsvarande mängd total-PCB samt Σ PAH (Phe-Ind) uppskattades till ca 525 kg respektive 550 kg (Palm et al., 2001, reviderad). Spridningen till omgivningen uppskattades till knappt 600 g/år av total-PCB, 220 g/år av Hg och knappt 200 g/år av PAH (Palm et al., 2001, reviderad).

Saneringen, som utfördes under perioden våren 2001 till hösten 2003, ledde till att en ny förstärkt skyddsvall anlades på det gamla industriområdet, 166 000 m³ fibersediment togs upp och deponerades efter avvattnings på den invallade ytan, vilken omgärdade den tidigare deponin samt sedimentationsbassängen. Slutligen täcktes deponin med ett 1-1.5 m tjockt opåverkat moränlager för att förhindra lakning.

Föreliggande rapport utgör en uppföljningsrapport från den reviderade versionen av Palm et al. (2001). Resultaten från det uppföljande mätprogrammet åren 2005-2006 presenteras, spridning och kvarvarande mängder har uppskattats och jämförelser har gjorts med de tidigare mätningarna.

Resultaten visar att saneringsinsatsen har haft betydande positiva effekter på föroreningsituationen i området avseende PCB och Hg. Koncentrationerna av Σ PCB i luft, mark och vatten i det sanerade området har minskat med 70-99 %, medan motsvarande koncentrationer för kvikksilver i vatten och mark har minskat med 57% respektive 99%. Hg-halten i luft uppvisar dock inte några stora förändringar. Miljöföroreningarna (Hg, PCB, PAH) finns fortfarande kvar i området, närmare bestämt på den nya deponin. Men dessa kan numera betraktas som säkert bevarade, vilket styrks av de nya mätningarna och fluxberäkningarna.

Den uppskattade spridningen av PCB och Hg från vikens vatten till Östersjön har minskat med 80 % respektive 55 %, vilket kan ställas i relation till de uppsatta projektmålen om en 90-procentig minskning av spridningen av PCB till Östersjön och en 70-procentig minskning av transporten av Hg till Östersjön. Avgången från mark till luft i området har minskat avsevärt, för PCB handlar det om en minskning på drygt 99 % (att jämföra med projektmålet på 99 %), medan minskningen för Hg är något mer blygsam, den uppskattade avgången av Hg(tot) från mark beräknas ha minskat med 85 % (projektmål: 99 %). Koncentrationerna av PCB, PAH och Hg ligger nu under utfärdade riktvärden för förorenad mark, och för PAH även under föreslagna europeiska miljö kvalitetsnormer för ytvatten.

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	4
1 Inledning.....	7
1.1 Bakgrund	7
1.2 Syfte.....	8
2 Material och metod	9
2.1 Undersökta variabler.....	9
2.1.1 PCB.....	9
2.1.2 PAH.....	9
2.1.3 Kvicksilver, Hg	10
2.2 Provtagning och analys.....	10
3 Resultat.....	12
3.1 Uppmätta halter i miljön och jämförelse med tidigare undersökning	12
3.1.1 Luft	12
3.1.1.1 PCB.....	12
3.1.1.2 PAH.....	14
3.1.1.3 Hg.....	16
3.1.2 Deposition	18
3.1.2.1 PCB och PAH.....	18
3.1.2.2 Hg.....	19
3.1.3 Vatten	20
3.1.3.1 PCB.....	20
3.1.3.2 PAH.....	23
3.1.3.3 Hg.....	25
3.1.4 Mark.....	28
3.1.4.1 PCB och PAH.....	28
3.1.4.2 Hg.....	30
3.2 Sediment	31
3.3 Spridning av PCB, PAH och Hg	31
3.3.1 Volatilisering från mark och vatten	31
3.3.1.1 Kammarmetoden.....	32
3.3.1.2 Tvåfilmsmodellen.....	32
3.3.1.3 Fluxer av PCB och PAH.....	32
3.3.1.3.1 Flux vatten-luft PCB och PAH.....	36
3.3.1.4 Fluxer av Hg mätt med kammarmetoden	37
3.3.2 Emissioner från gasdränningen på deponin.....	37
3.3.2.1 Sumpgas	37
3.3.2.2 PCB och PAH i gas från deponin.....	38
3.3.2.3 Kvicksilver i gas från deponin	38
3.3.3 Flöden av PCB, PAH och Hg till och från viken.....	38
3.3.3.1 PCB.....	38
3.3.3.2 PAH.....	39
3.3.3.3 Hg.....	39
4 Diskussion	40
4.1 Jämförelse med riktvärden.....	42
5 Slutsatser	42
6 Referenser.....	43

Appendix 1. Hur genomfördes den nya muddringen vid Örserumsviken?	44
Appendix 2. Provtagningsmetodik.....	49
Appendix 3. Tvåfilmsmodellen.....	63

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Örserumsviken är en havsvik i Östersjön belägen söder om Västerviks tätort. Området har förorenats från det numera nerlagda Westerviks Pappersbruk. Anläggningen, vars fabriksbyggnader fortfarande finns kvar, ligger vid den inre delen av viken. Viken har en yta av ca 40 hektar och gränsar mot norr till Solbergsudde, som tillsammans med Lysingsbadet och Korpaholmarna utanför Örserumsvikens mynning utgör ett välbesökt rekreationsområde. Sydost om viken ligger Hornslandet med en relativt omfattande bebyggelse av främst fritidshus. Utanför vikens mynning ligger Tjust skärgård som är av riksintresse för naturvård och friluftsliv. Campingplatsen Lysingsbadet, en av Nordens största, är belägen någon kilometer norr om Örserumsviken.



Figur 1-1. Örserumsviken med det gamla fabriksområdet samt det sanerade strandområdet. Copyright Lantmäteriet 2004-11-09. Ur Din Karta och SverigeBilden™".

Vid driften av pappersbruket, som pågick mellan 1916 och 1980, släpptes pappersfiber ut i viken delvis utan rening vilket med tiden gav upphov till mäktiga fiberbankar. Undersökningar gjorda under senare hälften av 1940-talet visade höga bakteriehalter och bad i Örserumsviken bedömdes hälsovådligt. Olägenheterna med utsläppen ledde till att pappersbruket i mitten av 1950-talet ålades att valla in en vik för att använda den som sedimentationsbassäng innan vattnet släpptes vidare till viken. Efter ca 10 år hade dock bassängen fyllts med fiber och processvattnet strömmade åter utan rening till viken. Från början av 1950-talet fram till 1966 användes fenylkvicksilver för slembekämpning i tillverkningsprocessen. Vid en undersökning 1967 påvisades höga halter av metylkvicksilver i fisk från viken och 1969 påtalade Västerviks hälsovårdsnämnd att Örserumsviken var i behov av sanering. Under åren 1978 och 1979 muddrades ca 200.000 m³ fibersediment från

Örserumsvikens botten och deponerades efter avvattnings i en öppen deponi i anslutning till den tidigare uppfyllda sedimentationsbassängen. Saneringen gjordes med inriktning på att få bort kvicksilver som lagrats i bottensedimenten. Muddringen omfattade den inre delen av viken eller cirka 15 hektar.

Ytterligare undersökningar (1986-87) visade att även PCB (polyklorerade bifenyl), förekom i stora mängder i och vid Örserumsviken. PCB hade tillförts med returpapper som utgjorde råvaran för pappersproduktionen och i vilken bl a självkopierande papper ingick. Det var tydligt att området kring det gamla pappersbruket var kraftigt förorenat och 1994 gjorde miljö- och hälsoskyddskontoret i Västerviks kommun en förstudie över hur man skulle kunna efterbehandla Örserumsvikens bottensediment.

Därefter följde en lång rad undersökningar och utredningar för att detalj kartlägga förorenings-situationen och bedöma spridningsrisker m.m. Analys av gädda fångad i viken visade att halten metylkvicksilver fortfarande var över 0.5 mg kg⁻¹ och oförändrad sedan 1979 (Axelman et al., 1998). Det visade sig att den totala mängden kvicksilver i deponin, sedimentationsbassängen och fibersedimenten i viken uppgick till 740 kg. Motsvarande mängd total-PCB uppskattades till ca 525 kg. Det framkom också att det fanns 550 kg polycykliska aromatiska kolväten (PAH) i området (Palm et al., 2001, reviderad). Spridningen till omgivningen uppskattades till 700 g/år av total-PCB, 220 g/år av Hg och knappt 100 g/år av PAH (Palm et al., 2001, reviderad). Orsaken till föroreningen med PAH är inte helt utredd, men spekulationer har förekommit om lokala källor såsom deponering av aska från ett koleldat värmekraftverk vid bruket samt återvinning av bitumenpapper. Ett omfattande saneringsarbete utfördes under perioden våren 2001 till hösten 2003. En ny förstärkt skyddsvall anlades på det gamla industriområdet. Totalt 166 000 m³ fibersediment togs upp och deponerades efter avvattnings på den invallade ytan, vilken omgärdade den tidigare deponin samt sedimentationsbassängen. Slutligen täcktes deponin för att förhindra lakning.

Föreliggande rapport utgör en uppföljningsrapport från den reviderade versionen av Palm et al. (2001), och resultaten från det uppföljande mätprogrammet åren 2005-2006 presenteras. Dessa mätningar genomfördes i syfte att följa upp och utvärdera saneringen och för att bedöma i vilken mån projektmålen uppfyllts. I samband med presentationen av enskilda resultat görs därför även en jämförelse med de tidigare mätningarna.

Det skall här poängteras att miljöbetingelserna omkring Örserumsviken delvis har förändrats radikalt. Exempelvis har de förorenade markområdena täckts med 1 - 1.5 m nytt, icke-kontaminerat moräntäcke som ej tidigare utsatts för atmosfärisk deposition. Området har dessförinnan täckts över med en skyddande bentonitmatta och på vissa delar (f d deponin samt sedimentationsområdet) har man även som en extra spärr täckt över med en tunn film av HDPE (högdensitets-polyeten). Därav är de jämförelser som görs t ex mellan markprover före och efter inte alls en jämförelse av samma mark. Jämförelserna anses dock ändå relevanta då de ger en bild av förändringen av de mängder av föroreningar som är tillgängliga för exponering.

1.2 Syfte

Syftet med föreliggande rapport är att sammanställa och utvärdera resultaten från de mätningar som utfördes i och omkring Örserumsviken under 2005-2006, samt att ställa dessa i relation med vad som uppmätts i området före saneringen.

2 Material och metod

I Appendix 1 redogörs i stora drag för hur saneringen har gått till samt vilka kontroller som utförts under arbetets gång.

2.1 Undersökta variabler

De ämnen som undersökts i denna studie är PCB (7 kongener), PAH (upp till 15 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 s k semivolatila ämnen. Detta 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 år 1972, men p g a ämnens 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, samt vid vissa industriella processer, t ex aluminiumtillverkning. 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. Naftalen (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: Naftalen (Nap), acenaften (Ace), fluoren (Fle), fenantren (Phe), antracen (Ant), fluoranten (Fth), pyren (Pyr), benso[a]antracen (BaA), chrysen (Chr), benso[b]fluoranten (BbF), benso[k] fluoranten (BkF), benso[a]pyren (BaP), dibenso[a,h]antracen (DahA), benso(ghi)perylene (BghiP) samt indeno[1,2,3-cd]pyren (Ind). I Σ PAH ingår om inget annat anges summan av ovanstående föreningar från fenantren till indeno[1,2,3-cd]pyren. Naftalen (Nap), acenaften (Ace) samt fluoren (Fle), redovisas separat då dessa p g a sin flyktighet är betydligt svårare att kvantifiera, till följd av en stor risk för genombrott framför allt i provtagningsmomentet. För fluxstudier valdes två PAH med olika ångtryck, fluoranten samt benso(a)pyren.

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 re-emission 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 tillsammans med dess relativt höga ångtryck gör att den kan re-emitteras under vissa betingelser. Kvicksilvers spridning i miljön uppvisar likheter med persistenta organiska ämnen såsom 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 samt en beskrivning av aktuella analysmetoder återfinns i Appendix 2.

Markprovtagning avseende PCB, PAH och Hg utfördes vid fyra lokaler, varav tre vid Örserumsviken. Två av dessa var belägna på det nya deponiområdet och benämns D för den gamla deponin och S för den gamla sedimentationsbassängen. Dessa två platser finns i egentlig mening inte kvar efter saneringen eftersom den gamla deponin samt sedimentationsbassängen nu utgörs av den nya deponin. Den tredje mätplatsen vid Örserumsviken var på utfyllnadsområdet och har benämningen U. Den fjärde stationen, Hjorten (H), användes som referenslokal och är belägen i ett skogsområde ca 10 km nordväst om Örserumsviken. Regnprover togs vid Mommehåls flygplats, belägen i närheten av Hjorten.



Figur 2-1. Provtagningsstationernas placering vid Örserumsviken. Figuren visar stationer för markprovtagning, kammarmätningar samt luftmätningar.

Luftprover togs i anslutning till markprovtagningen, dock endast på två platser, vid det gamla utfyllnadsområdet samt vid den gamla sedimentationsbassängen. Dessutom togs luftprover vid referensstationen Hjorten. Utöver luftproverna mättes även vid två tillfällen avgång från ett dräneringsrör på det gamla deponiområdet som installerats i samband med övertäckningen.

Vattenprovtagning genomfördes vid tre stationer; Örserumsvikens mynning (två djup), Örserumsvikens mitt (yta), Vassbäcksån samt referensen Idö (två djup). Mätningarna utfördes med vissa undantag var fjortonde dag under ett år.

Sedimentprover togs i samband med saneringen på 17 olika stationer och med 5 prover per station inne i viken. Tabell 2-1 ger en översikt över det totala antalet prover inom uppföljningsstudien, vilka provtyper som tagits samt vilka analyser som gjorts på respektive prov.

Tabell 2-1. Översikt över antalet prover i denna studie.

Lokal	Tidigare benämning	Provtyp	Antal tillfällen	Antal prover per tillfälle	Analyser
Nya deponin	Deponin	Avgång till luft	4	3	PCB, PAH, Hg
Nya deponin	Deponin	Markprov	1	3	PCB, PAH, Hg
Nya deponin – gasdränage	Deponin	Avgång till luft	2	1	PCB, PAH, Hg
Nya deponin	Sedimentationsbassäng	Avgång till luft	4	3	PCB, PAH, Hg
Nya deponin	Sedimentationsbassäng	Luftprov	4	1	PCB, PAH, Hg
Nya deponin	Sedimentationsbassäng	Markprov	1	3	PCB, PAH, Hg
Utfyllnadsområdet		Avgång till luft	4	3	PCB, PAH, Hg
Utfyllnadsområdet		Luftprov	4	1	PCB, PAH, Hg
Utfyllnadsområdet		Markprov	1	3	PCB, PAH, Hg
Hjorten, referens		Avgång till luft	4	3	PCB, PAH, Hg
Hjorten, referens		Luftprov	4	1	PCB, PAH, Hg
Hjorten, referens		Markprov	1	3	PCB, PAH, Hg
Hjorten, referens		Deposition	7	3	PCB, PAH, Hg
Vikens mynning yta		Vatten	26	1	PCB, PAH, Hg
Vikens mynning botten		Vatten	26	1	PCB, PAH, Hg
Vikens mitt, yta		Vatten	4	1	PCB, PAH, Hg
Idö yta		Vatten	21	1	PCB, PAH, Hg
Idö botten		Vatten	21	1	PCB, PAH, Hg
Vassbäcksån		Vatten	26	1	PCB, PAH, Hg
Örserumsviken stn 1-17		Sediment	1	tot: 85	PCB, Hg

3 Resultat

3.1 Uppmätta halter i miljön och jämförelse med tidigare undersökning

I detta avsnitt redovisas uppmätta koncentrationer av PCB, PAH och Hg i olika matriser. De respektive ämnena/ämnesgrupperna behandlas var för sig. Såväl enskilda kongener/ämnen som summan av dessa diskuteras. Halterna av de analyserade miljögifterna jämförs mellan olika provtagningslokaler och för olika matriser. Dessutom görs en jämförelse med mätresultat från referensundersökningen, 1999/2000 (Palm et al., 2001, reviderad).

3.1.1 Luft

I detta avsnitt presenteras resultaten av luftmätningarna för PCB, PAH samt Hg, och jämförelser görs med resultaten från 1999/2000, innan saneringen (Palm et al., 2001, reviderad). I syfte att sätta resultaten i relation till nationella bakgrundsvärden jämförs dessa även med mätningar som utförts på Råö på den svenska västkusten. Råö är en officiell sk EMEP-station för bakgrundsmätningar där koncentrationer av organiska miljöföroreningar samt kvicksilver generellt kan anses vara representativa för bakgrundsförhållanden i södra Sverige.

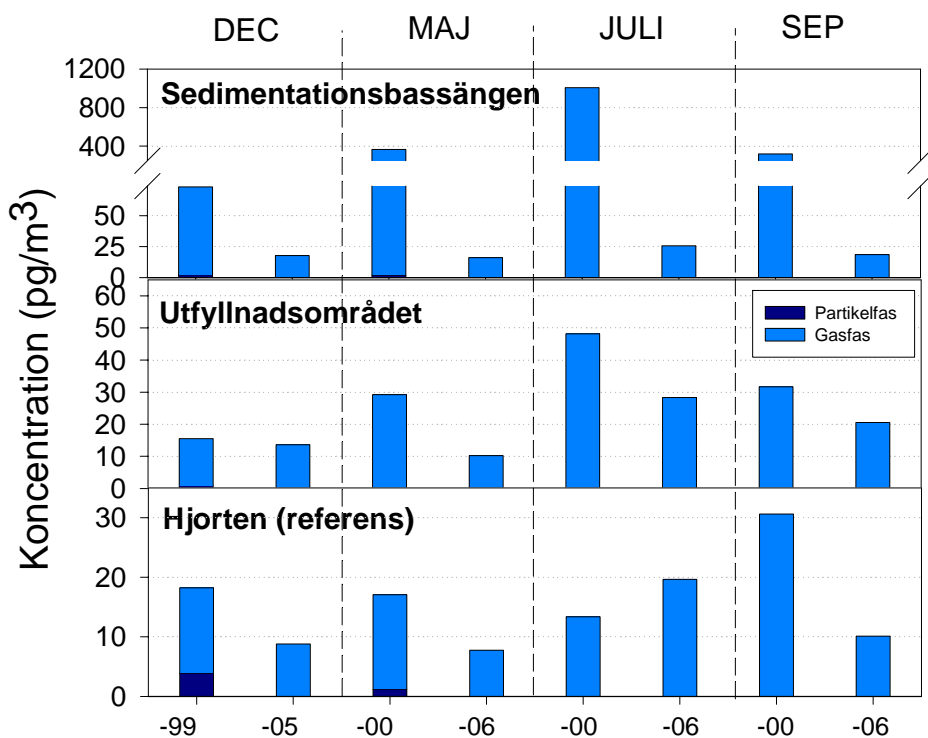
3.1.1.1 PCB

Halterna av Σ PCB (gas- och partikelfas) i luft som erhöles vid Örserumsviken och referenslokalen i samband med provtagningskampanjerna visas i Figur 3-1, tillsammans med resultaten från förra undersökningen (Palm et al., 2001, reviderad). Koncentrationen av Σ PCB i Örserumsområdet varierade under perioden 05/06 mellan 10 och 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, och förekom uteslutande i gasfas. Även vid den tidigare undersökningen var övervägande del i gasfas, även om en liten andel kunde detekteras på partiklar vid vinter- och vårmätningarna.

Till skillnad från mätperioden 99/00 kunde ingen märkbar skillnad i halter påvisas mellan stationerna, och de uppmätta koncentrationerna ligger nu i nivå med vad som uppmättes vid referensstationen Hjorten (7.7 – 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Dessa halter var i sin tur i samma storleksordning som uppmätta koncentrationer på Råö, där den genomsnittliga halten av Σ PCB var 9.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ under år 2005 (Hansson et al., 2006).

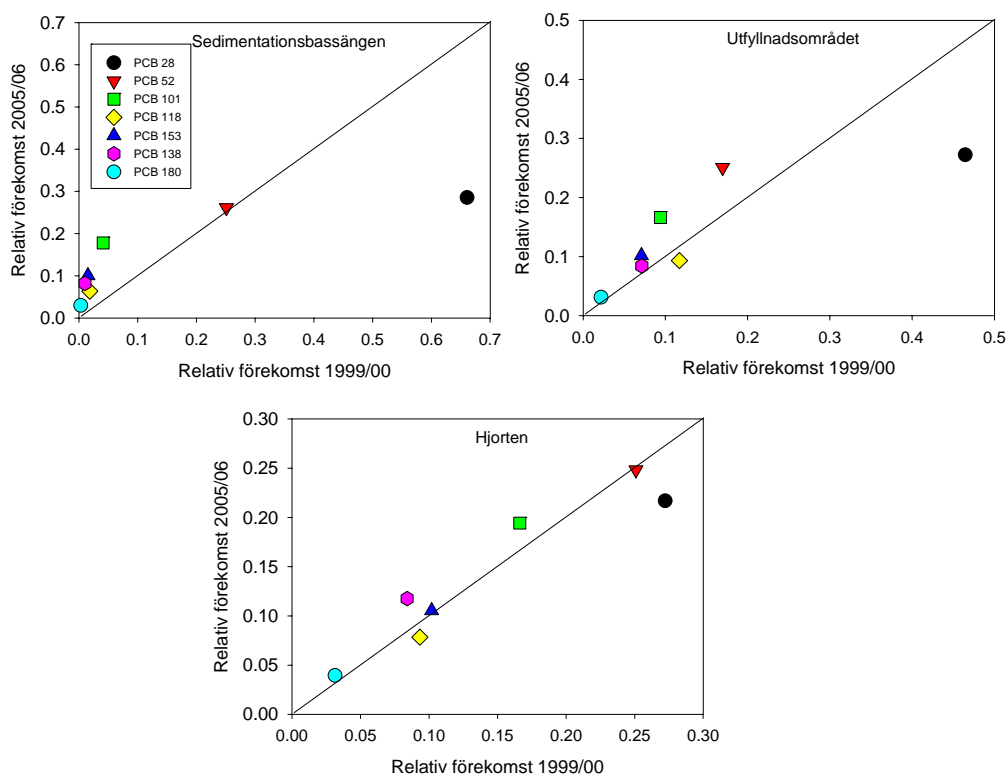
Figur 3-1 visar att koncentrationerna av Σ PCB i luft vid den f d sedimentationsbassängen har **minskat** med i genomsnitt ca **90 %**.

Liksom vid förra undersökningen är årstidsvariationen av PCB-halterna i luft tydlig, med högst halter i juli och lägre vid övriga mätperioder. Säsongsvariationer av PCB-halten i luft av den här typen observeras vanligtvis även på västkusten (Hansson et al., 2006). De högre halterna på sommaren beror främst på en ökad avdunstning av PCB från mark och vatten, till följd av högre temperaturer.



Figur 3-1. Koncentration av Σ PCB i luft i de olika provtagningsområdena, och dess variation med årstiderna år 05/06 jämfört med 99/00.

Figur 3-2 visar hur PCB-profilerna vid de olika mätstationerna för luft har förändrats sedan den förra undersökningen. Figuren är baserad på årsgenomsnittliga profiler samt årsmedelvärdet av koncentrationen av Σ PCB. Det är tydligt att andelen lågklorerad PCB 28 har minskat markant i det sanerade området medan andelen högklorerade har ökat. Förändringen är störst vid sedimentationsbassängen, men relativt tydlig även vid utfyllnadsområdet. Vid Hjorten har fördelningen inte påverkats nämnvärt, vilket var väntat eftersom Hjorten är en referensstation, som inte bör ha påverkats av saneringen.

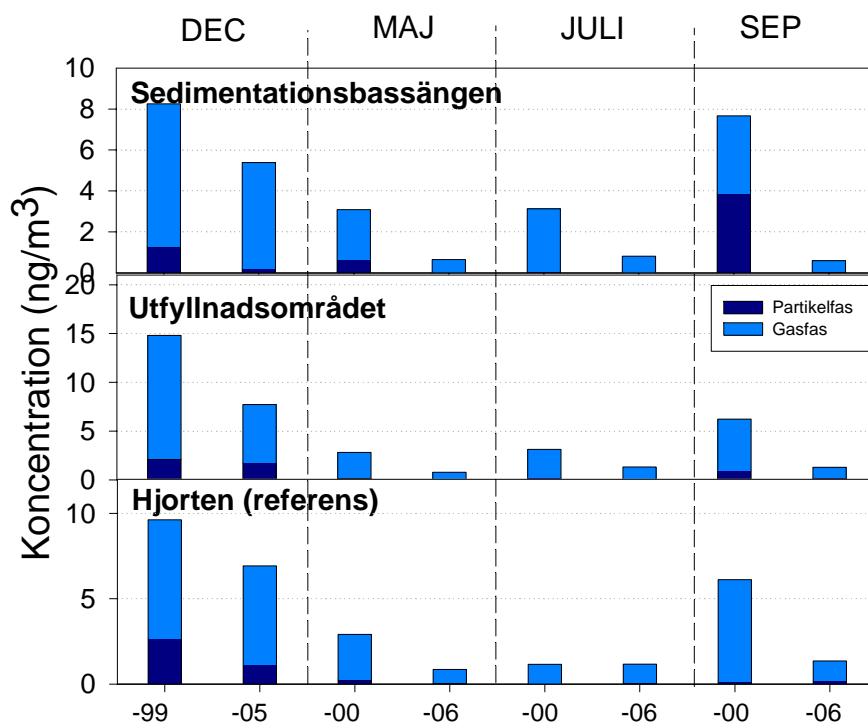


Figur 3-2. Jämförelse av PCB-profiler i luft vid de olika mätstationerna år 99/00 och 05/06. Jämförelsen för Hjorten är gjord mot den profil som visas i den reviderade versionen av Palm et al. (2001). Axlarna visar den relativa förekomsten, dvs andel av en enskild kongen av Σ PCB vid de två mätperioderna. Om en punkt ligger på linjen så betyder det att den relativa förekomsten är densamma vid de två åren, ligger den under linjen har den relativa förekomsten minskat.

3.1.1.2 PAH

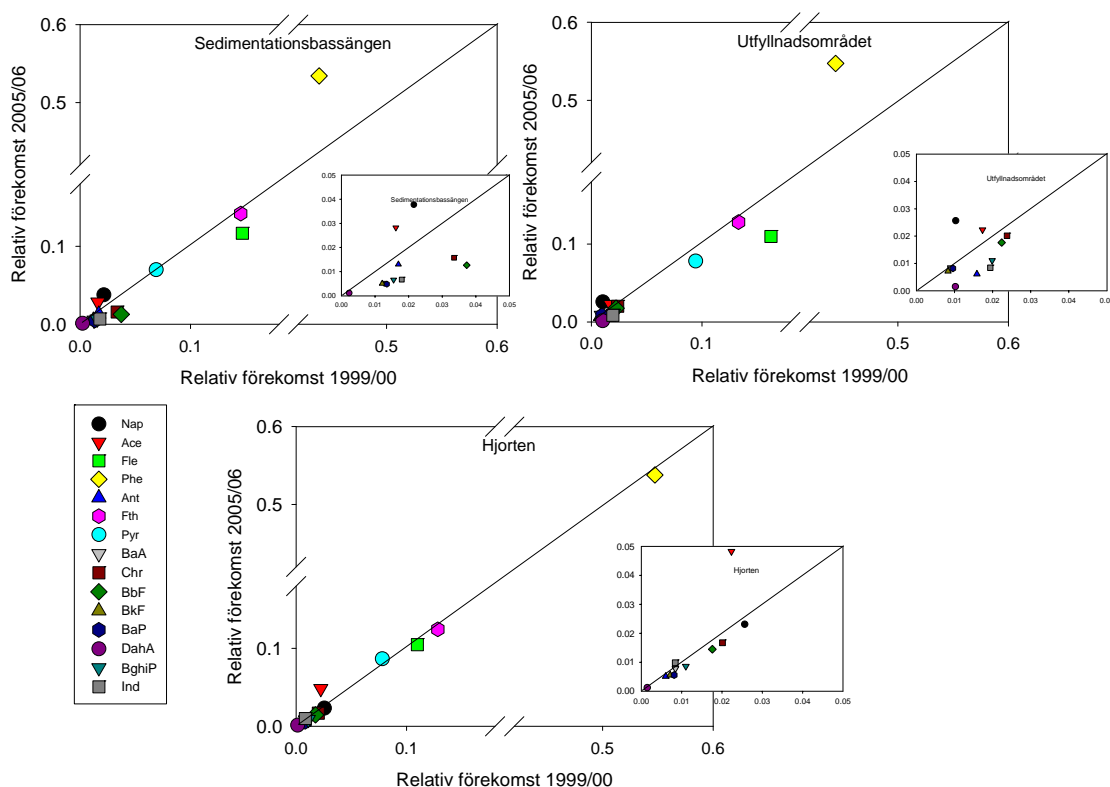
Koncentrationen av Σ PAH (Phe – Ind) i luft (partikulärt + gasfas) visas i Figur 3-3. PAH-halterna varierade vid de olika provtagningslokalerna mellan 0.6 och 7.7 ng/m³ (genomsnitt: 2.3 ng/m³), vilket är en minskning med 25 % jämfört med tidigare undersökning. Halterna av PAH vid Örserumsviken var, liksom vid tidigare undersökning (Palm et al., 2001, reviderad), i samma nivå som erhållna halter vid Hjorten, dvs i referensområdet. Även koncentrationen vid Hjorten har minskat med ca 50 %. Halterna som uppmätts i området runt Västervik är jämförbara med vad som förekommer på Råö, där den genomsnittliga koncentrationen av Σ PAH i luft under år 2005 var 2.8 ng/m³ (Hansson et al., 2006).

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 biobränsleanvändning. Andelen partikelbunden PAH var större under den kalla årstiden, se Figur 3-3.



Figur 3-3. Koncentration (partikelfas och gasfas) av Σ PAH (Phe – Ind) i luft vid de olika mätområdena och dess variation med årstiderna år 05/06 jämfört med 99/00.

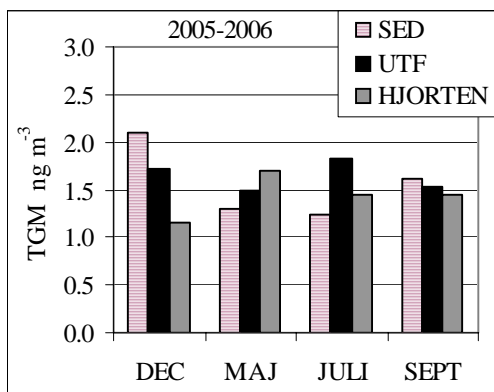
Förändringen i fördelning mellan PAH-komponenter vid olika stationer visas i Figur 3-4 skjutits något från de mindre flyktiga komponenterna samt fluoren till de mer lättflyktiga fenantren, naftalen och acenaften. Detta mönster blir ännu tydligare om man exkluderar de 4 vanligast förekommande komponenterna (lilla bilden). Vid Hjorten är sammansättningen relativt oförändrad jämfört med tidigare undersökning.



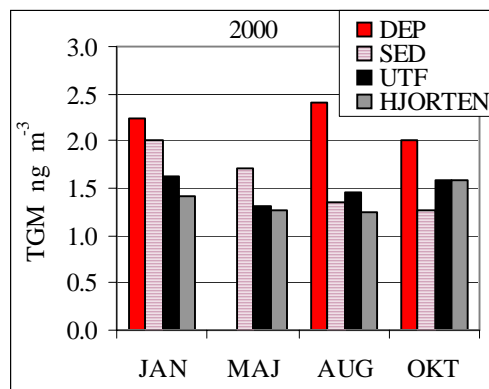
Figur 3-4. Förändring i PAH-sammansättning i luft vid de olika mätområdena. Observera avbrottet på y-axlarna. De små plottarna visar förändringen av de tyngre komponenterna. Här har de 4 vanligast förekommande PAH-komponenterna exkluderats.

3.1.1.3 Hg

Kvicksilver i atmosfären utgörs till 95-99 % av elementärt gasformigt kvicksilver (Hg^0). Mätningar av totalkvicksilver i luft (Total gaseous mercury - TGM) på Råö-stationen, belägen vid svenska västkusten 50 km söder om Göteborg, visar att bakgrundshalten under senare år varierat mellan 1.2 - 2.0 ng/m³ men kan vid enstaka tillfällen nå 3-4 ng/m³ (1 ng = 10⁻⁹ g). Medelvärdet av TGM på Råö var under perioden 1999-2002, 1.64 ng/m³ (Wängberg et al., 2006). Motsvarande bakgrundshalter av TGM kan förmodas gälla för de flesta platser i södra Sverige. I frånvaro av närbelägna emissionskällor hamnar oftast medelvärdet av en serie mätningar inom ovan angivet intervall. Vid undersökningen 2005-2006 mättes TGM under fyra årstider på två stationer vid Örserumsviken samt på referensstationen Hjorten. Resultatet visas i Figur 3-5, och i figur 3-6 visas mätresultat från referenskontrollen år 2000. Figur 3-5 visar att mätvärdena från mätstationerna är låga och i nivå med bakgrundskoncentrationen av TGM. En jämförelse mellan Figuren 3-5 och 3-6 visar även att skillnaden i TGM mellan före och efter sanering inte är speciellt stor. Dock erhöles år 2000 mätresultat på den dåvarande deponin (i figur 3-6 märkt DEP) som kan betecknas som onormalt höga. Misstanken om förhöjda TGM värden på deponin styrktes av observationer av kraftigt förhöjd avgång av kvicksilver från marken på platsen. Under mätningarna 2005-2006 gjordes inga luftmätningar på den plats där den tidigare deponi-mätstationen låg. Orsaken är, som också anges ovan, att just den platsen kom att hamna nära den nya deponins gasdränage. Emellertid kan mätresultat vid den tidigare sedimentationsbassängen (SED) anses vara representativa för hela den nya deponin.

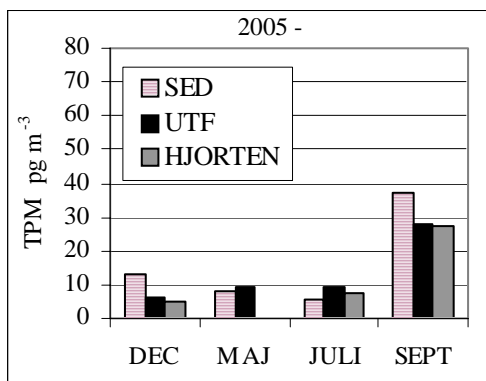


Figur 3-5. TGM-koncentrationer uppmätta 2 m ovan mark under fyra årstider år 2005-2006.

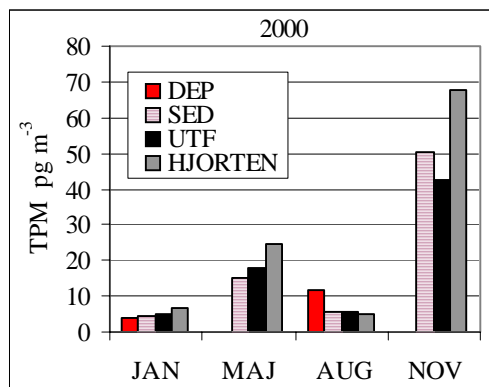


Figur 3-6. TGM-koncentrationer uppmätta 2 m ovan mark under fyra årstider år 2000.

Partikulärt kvicksilver (Total Particulate Mercury - TPM) mättes också på två mätstationer vid viken samt på referensstationen. TPM i bakgrundsluft i södra Sverige är oftast mindre eller lika med 10 pg/m³ (1 pg = 10⁻¹² g). Förhöjda halter är orsakade av transport från närbelägna eller regionala källor (Wängberg et al., 2003). Mätningarna av TPM visar att markytorna vid Örserumsviken inte ger upphov till förhöjda värden av partikelbundet kvicksilver.



Figur 3-7. TPM-halter uppmätta 2 m ovan mark under fyra årstider år 2005-2006.



Figur 3-8. TPM-halter uppmätta 2 m ovan mark under fyra årstider år 2000.

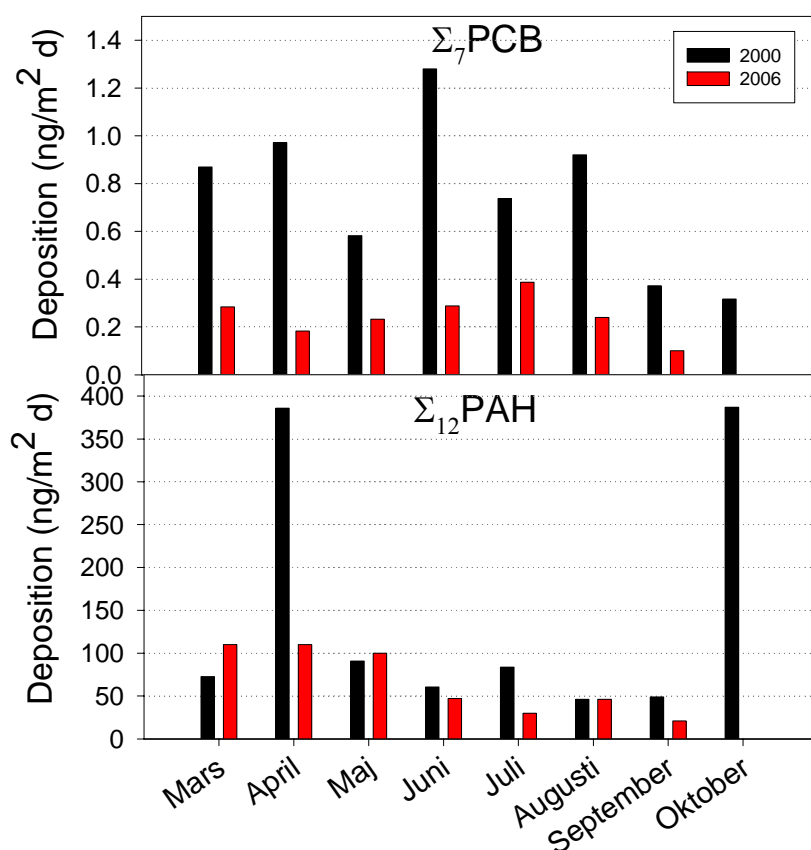
Detta har visat sig gälla efter saneringen såväl som tidigare. Tillfällen med förhöjda TPM-halter som kan noteras i Figur 3-7 och Figur 3-8 är sannolikt orsakade av lokal eller regional transport av förorenad luft. Antagandet styrks av att de höga TPM värdena observeras episodvis och drabbar då alla stationer mer eller mindre lika. Som visas i Figur 3-8 uppmättes de hösta halterna av TPM på referensstationen Hjorten, år 2000. En trajektorieanalys av detta tillfälle visade att de höga värdena sannolikt berodde på transport från källor i Östeuropa. Liknande episoder finns beskrivna i litteraturen (Wängberg et al., 2003). Anledningen till att TPM var en av de parametrar som mättes vid den första undersökningen år 2000 var att damning från den tidigare otäckta deponin befarades kunna medföra förhöjda halter av partikulärt kvicksilver i luft och på så vis bidra till spridning av metallen.

3.1.2 Deposition

3.1.2.1 PCB och PAH

Nedfallet av PCB och PAH till området runt Västervik mättes månadsvis vid Mommehåls flygplats nära referenslokalen Hjorten under perioden mars-september år 2006. I Figur 3-9 visas resultaten tillsammans med resultaten från den tidigare undersökningen år 2000. Depositionen av Σ PCB varierade mellan 0.1 –0.4 ng/m² dygn. Variationen i depositionsfluxer över mätperioden var i ungefär samma storleksordning de två olika åren. Förutsatt att den uppmätta depositionen är representativ för hela året var den totala tillförseln av PCB till Örserumområdet via atmosfärisk deposition ca 60 % lägre under mätperioden 05/06 än den var under 99/00.

Depositionen av Σ PAH (Phe-Ind) varierade mellan 21-110 ng/m² dygn (genomsnitt: 66 ng/m² dygn). Detta är i samma storleksordning som uppmätta fluxer år 2000, med undantag från två höga mätvärden som uppmättes i april respektive oktober 2000. Om man undantar dessa två värden var den genomsnittliga depositionen 67 ng/m² dygn år 2000, vilket är i princip identiskt med den senaste mätperioden. Inkluderas de två höga mätvärdena så var snittet 150 ng/m² dygn år 2000.



Figur 3-9. Deposition av Σ PCB och Σ PAH (Phe-Ind) över referensstationen Hjorten under perioden mars-oktober år 2000 samt 2006. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

I Tabell 3-1 redovisas en uppskattning av årlig deposition av PCB och PAH till referensstationen Hjorten, vilken baserats på de medelvärden som erhöles vid månadsmätningarna.

Depositionen av PAH som erhöles vid Hjorten var i samma storleksordning som uppskattad årlig deposition för Råö under 2005 (Hansson m fl., 2006). För PCB var depositionen vid Hjorten nästan en faktor fyra lägre än uppmätt deposition på Råö, vilket delvis kan förklaras med att data från Råö innehåller fler vintermätningar. I jämförelse med tidigare undersökning (Palm et al. 2001, reviderad) har den uppskattade årliga depositionsfluxen minskat med ca en faktor 3 både för PCB och PAH. Det skall dock betonas att den observerade minskningen av PAH till stor del härrör från två höga mätvärdena som uppmättes år 2000. Exkluderas dessa från genomsnittet år 2000 så är den uppskattade årliga depositionen av PAH i princip oförändrad.

Tabell 3-1. Uppskattning av depositionsfluxer

	Referensstationen Hjorten	Referensstationen Hjorten	Råö
	Medelvärde. Mars-september	uppskattad årsdeposition	2005
	ng/m²dygn	ng/m²år	ng/m²år
Σ(7)PCB	0.25	90	360
	µg/m²dygn	µg/m²år	µg/m²år
ΣPAH (Phe-Ind)	0.066	25	32

3.1.2.2 Hg

Två nederbördsprovtagare var placerade vid Mommehåls flygplats nära referensstationen Hjorten. Från mars t.o.m. september 2006 togs månadsprov för bestämning av regnmängder och Hg(tot) i regnvatten. Motsvarande mätningar gjordes även under referenskontrollen. Resultatet resultat visas i Tabell 3-2 där även en uppskattning av årliga depositionsvärden redovisas.

Tabell 3-2. Hg(tot) i regnvatten

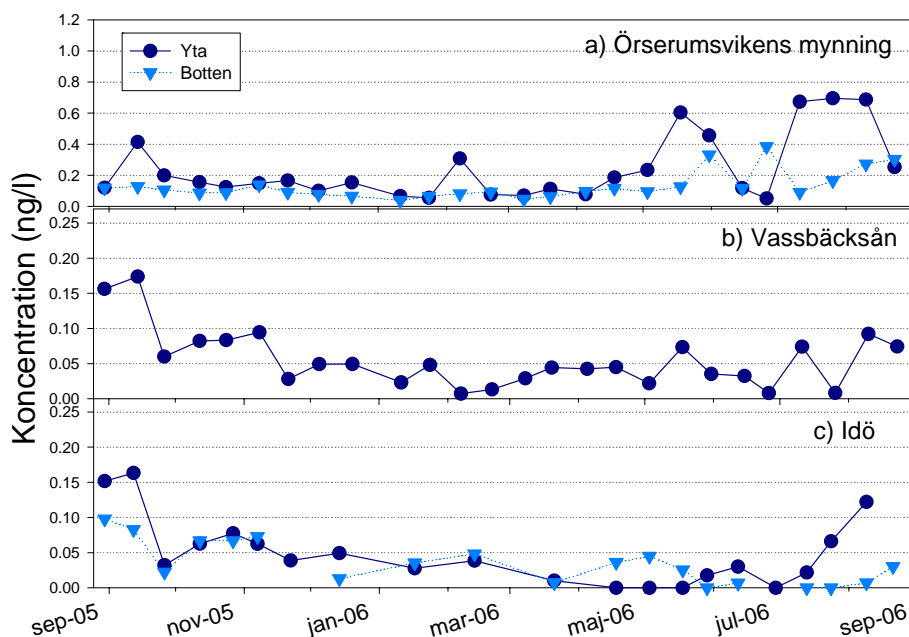
Parameter	Mommehåls flygplats Mars –September 2006	Mommehåls flygplats Mars –Oktober 2000
Medelkoncentration Hg(tot) i regn	9.2 ng/L	8.3 ng/L
Total regnmängd	297 mm	551 mm
Deposition under mätperioden	3.0 ng/m ²	4.6 ng/m ²
Uppskattad årlig deposition	5.4 µg/m ² år	6.9 µg/m ² år

Mätningar på andra platser visar att deposition av kvicksilver kan variera kraftigt mellan enskilda år. Här har endast mätningar under del av år gjorts vilket medför ytterligare osäkerheter. Dock kan resultatet ovan bedömas vara rimligt. Som jämförelse kan nämnas att medeldepositionen av kvicksilver på Råö-stationen var 6,5 µg/m² år under åren 1999-2002 och en utvärdering av data från flera platser i norra Europa visar att depositionen var 7 ± 1 µg/m² år under åren 1999 - 2002 för hela det undersökta området (Wängberg et al., 2006). Om ett medelvärde av de båda årsmedelvärdena i Tabell 3-2 räknas fram fås 6.1 µg/m² år. Detta värde har använts som mått på årlig deposition av kvicksilver till Örserumområdet i den vidare utvärderingen (se kapitel 3.3.3).

3.1.3 Vatten

3.1.3.1 PCB

Den årliga variationen av Σ PCB-koncentrationen i vatten från mätningarna mellan september 2005 och september 2006 vid stationerna Örserumsviken, Vassbäcksån och Idö visas i Figur 3-10.



Figur 3-10. Koncentration Σ PCB i vatten (löst+partikulärt) vid de olika provstationerna höst-05 till höst-06. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

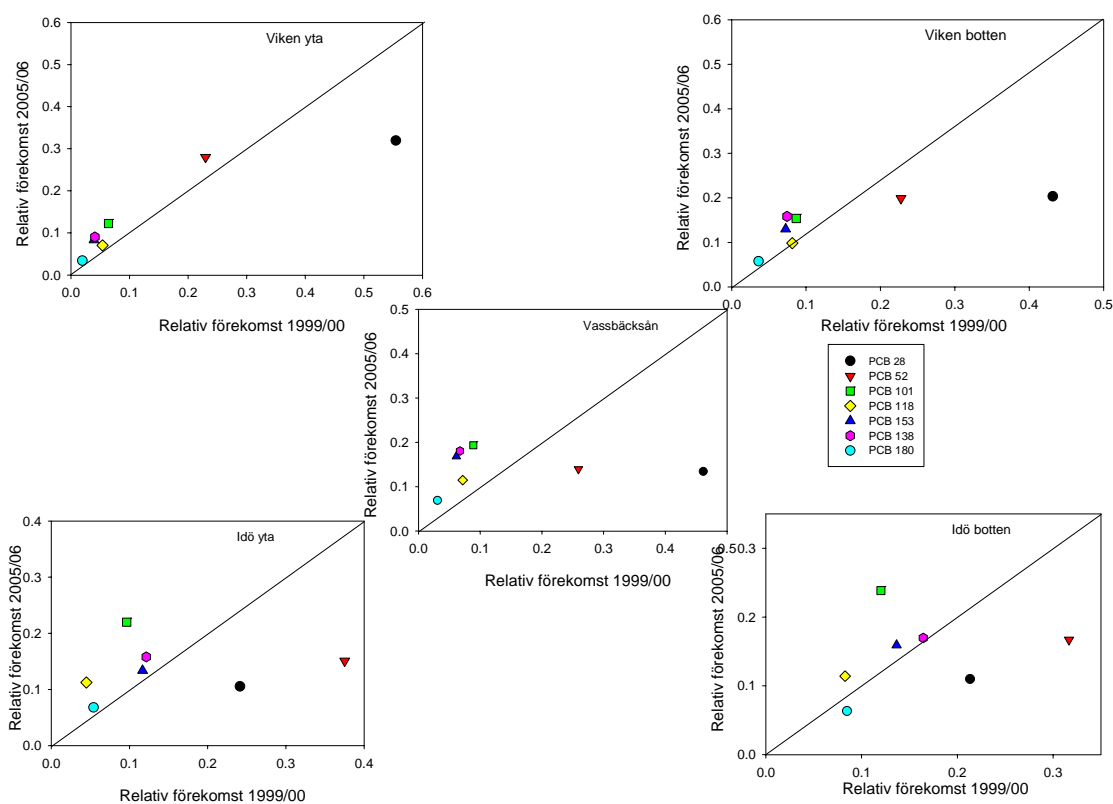
Halten av Σ PCB i Örserumsviken varierade mellan 0.04 – 0.7 ng/l (genomsnitt 0.2 ng/l), vilket är en genomsnittlig **minskning med ca 70 %** sedan referensundersökningen år 99/00 (genomsnitt 0.7 ng/l). Halterna vid ytan var liksom vid tidigare mättningsprogram i genomsnitt en faktor 3 högre under sommarhalvåret (maj-sep) jämfört med vinterhalvåret (okt-april). PCB-koncentrationen vid ytan var oftast något högre än vid botten. Vid referensundersökningen var denna skillnad än mer betydande. Skillnaden i Σ PCB-koncentration mellan yta och botten har minskat med ca 30 %.

Vid referensstationen Idö påvisades detekterbara mängder av PCB i 80 % av proverna och halterna av Σ PCB varierade mellan 0.01 och 0.2 ng/l (medel 0.04 ng/l), vilket är i nivå med erhållna koncentrationer vid den förra undersökningen (0.003-0.1). Däremot var fluktuationerna vid Idös yta betydligt större vid mätningarna 99/00 än vid denna undersökning.

PCB-halterna i Örserumsvikens yta var i genomsnitt 7 gånger högre än vid referensstationen Idös yta, vilket kan jämföras med förra undersökningen då halterna skilde sig med en faktor 20. Skillnaden i PCB-halt mellan **vik och bakgrund** har alltså **minskat med 65%** och därmed har koncentrationerna av PCB i vikens vatten närmast sig bakgrunds nivåerna. I Vassbäcksån, som har sitt utflöde i Örserumsviken, var halterna liksom vid tidigare undersökning i samma storleksordning som vid referensstationen Idö. Medelhalten år 05/06 av PCB i Vassbäcksån var 0.05 ng/l (0.007-0.2 ng/l).

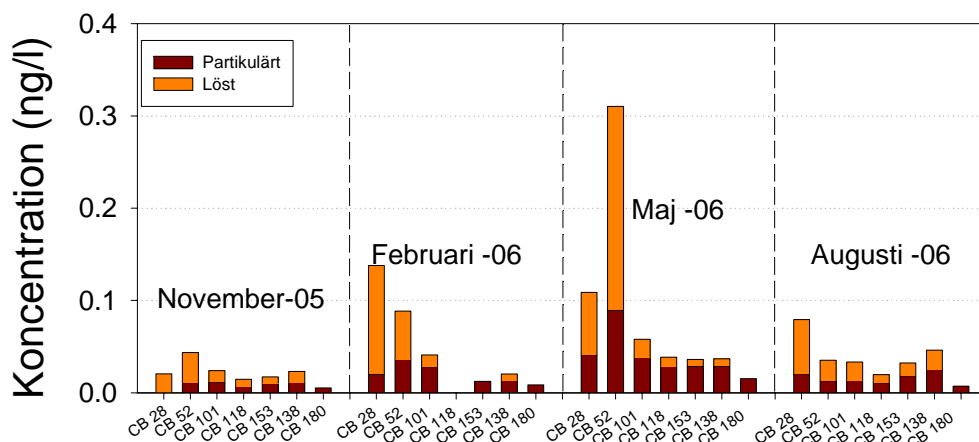
Utifrån den genomsnittliga PCB-koncentrationen på 0.2 ng/l samt en vattenvolym i Örserumsviken på 1 200 000 m³ uppskattades den totala mängden ΣPCB i Örserumsvikens vatten till **0.2 g**. Omräknat till total-PCB, under antagandet att ΣPCB utgör 20% av total-PCB, ger detta en total mängd PCB i Örserumsviken på **1.1 g**, vilket är en **minskning med ca 70 %** jämfört med den tidigare undersökningen (Palm et al., 2001, reviderad).

Figur 3-11 visar hur PCB-profilerna vid de olika mätstationerna för vatten har förändrats sedan den förra undersökningen. Av figuren framgår att den relativa förekomsten av framförallt den mer lättflyktiga PCB 28 men även PCB 52 har minskat markant vid samtliga stationer, med undantag för Örserumsvikens yta, medan tyngre, mindre flyktiga PCB har ökat. Framför allt PCB 101 svarar för en stor del denna ökning.



Figur 3-11. Förändring i PCB-profiler i Örserumsvikens vatten. Axlarna visar den relativa förekomsten, dvs andel av en enskild kongen av ΣPCB vid de två mätperioderna. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

Prov från Örserumsvikens yta från fyra olika mättillfällen valdes som exempel för att visa variationen i kongenmönster över året, samt fördelningen mellan partikulärt bunden och löst PCB för olika kongener, se Figur 3-12. I figuren framgår tydligt att högklorerade kongener har större tendens att fördelas till partiklar än lågklorerade. Dessutom visar figuren att kongenmönstret varierar över året, med störst andel högklorerade kongener i november och augusti, medan februari/maj visar på en tydligare dominans av lågklorerade kongener, särskilt PCB 52.



Figur 3-12. Variation i kongenmönster samt fördelning mellan partikulär och löst fas för PCB i Örserumsvikens ytvatten. Värderna som ligger under rapporteringsgräns har här antagits vara noll.

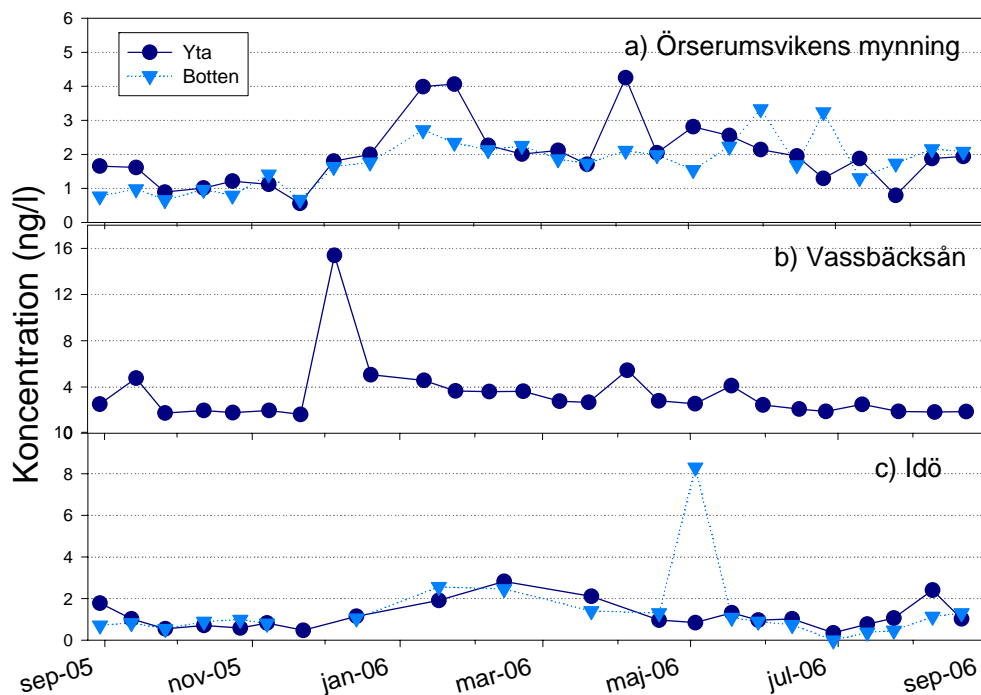
Tabell 3-3 visar genomsnittliga halter av Σ PCB och fraktionen partikelbundet PCB på olika mätplatser i området i jämförelse med den förra undersökningen. Av tabellen framgår liksom angetts ovan att den genomsnittliga koncentrationen i Örserumsviken (snitt av yta och botten) minskat med **70 %**. Den totala andelen av PCB i viken som är bundet till partiklar (snitt av yta och botten) uppskattades till **46 %** (30 % i förra undersökningen).

Tabell 3-3. Medelvärden Σ PCB i vatten. I beräkningen av summan av PCB har värden under detektionsgränsen betraktats som noll.

Provplats	Σ PCB	Andel partikelbundet Σ PCB	Σ PCB	Andel partikelbundet Σ PCB
	2005 - 2006 ng/L	2005 - 2006 %	1999 - 2000 ng/L	1999 - 2000 %
Öv-mynning Ytp	0.24	41	0.98	26
Öv-mynning Bp	0.13	51	0.41	35
Öv-inre	-	-	1.7	37
Öv-mitt	0.55	43	-	-
Vassbäcksån	0.06	41	0.09	41
Idö Ytp	0.05	38	0.06	45
Idö Bp	0.03	22	0.06	30

3.1.3.2 PAH

Figur 3-13 visar hur halten Σ PAH (löst och partikulärt) i vatten varierar vid de olika mätstationerna.



Figur 3-13. Koncentration Σ PAH (Phe-Ind) i vatten (löst+ partikulärt) vid de olika provstationerna från höst-05 till höst-06. Observera de olika skalorna på y-axlarna.

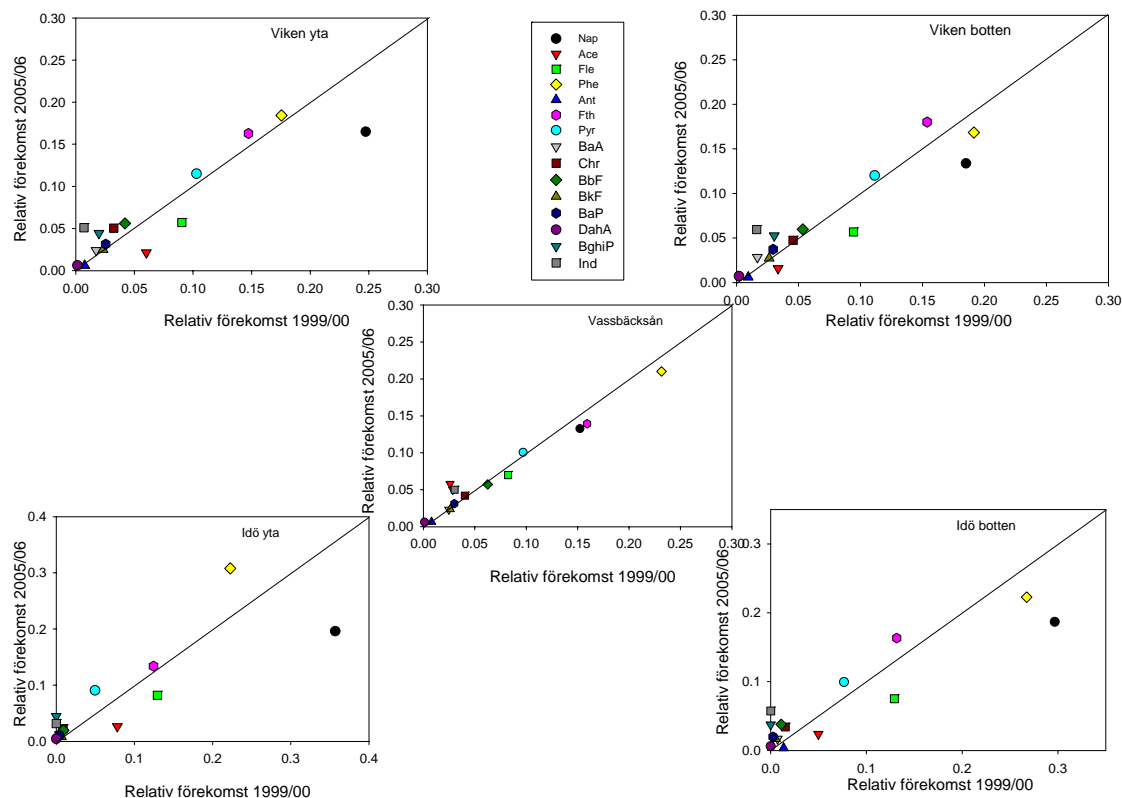
I Örserumsviken varierar halterna mellan 0,6 och 4,2 ng/l (genomsnitt av yta och botten: 1,9 ng/l), vilket är i samma storleksordning som vid referensundersökningen (genomsnitt 1,6 ng/l).

Vid referensstationen Idö låg halterna mellan 0,4 – 2,8 ng/l (genomsnitt yta och botten: 1,1 ng/l) vilket är i samma storleksordning eller något lägre än de uppmätta halterna i Örserumsviken (Figur 3-13 c). Vid Idö noterades ingen skillnad mellan yta och botten. Vid ett enstaka mättillfälle uppgick koncentrationen av Σ PAH vid Idös botten till 8,3 ng/l. Detta mättillfälle var kopplat med stora provtagningssvårigheter där bl a stora mängder sjögräs förekom i initiala prover. För att undvika att alltför stor vikt läggs vid detta enstaka förhöjda värde har detta mätvärde därför uteslutits ur den vidare utvärderingen. I Vass-bäcksån erhöles koncentrationer av Σ PAH i samma storleksordning eller något högre än i viken (1,6 – 5,4 ng/l). Även här förekommer ett enstaka förhöjt mätvärde i december -05, motsvarande 15 ng/l. Av samma skäl som ovan utesluts denna punkt i den vidare utvärderingen.

Den totala mängden Σ PAH i Örserumsvikens vatten uppskattades till **2,3 g**, (baserat på medelkoncentrationen 1,9 ng/l), vilket är samma storleksordning som vid referensundersökningen.

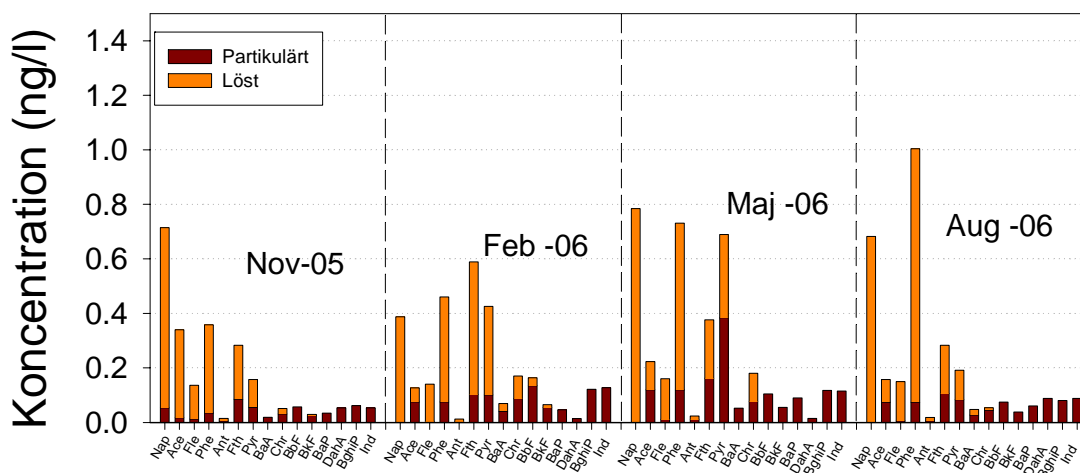
Figur 3-14 visar hur PAH-profilerna i ytvatten har förändrats vid de olika provstationerna sedan den förra undersökningen. Figuren är baserad på årsgenomsnittliga profiler samt årsmedelvärdet av koncentrationen av Σ PAH. Den relativa förekomsten av de mer lättflyktiga PAH (Nap, Ace, Fle)

har minskat något inne i viken både vid ytan och botten, medan tyngre, icke-flyktiga PAH (Ind, B(ghi)P) har ökat något. En likartad förändring kan skönjas vid referensstationen Idö, medan Vassbäckån är mer oförändrad. Att PAH-sammansättningen förändrats på liknande sätt både i viken och vid referensstationen tyder på att förändringen inte primärt har med saneringen att göra, utan beror på andra faktorer.



Figur 3-14. Förändring i PAH-profiler i Örserumsvikens vatten. Axlarna visar den relativa förekomsten, dvs andel av en enskild PAH av Σ PAH (exvis Nap/ Σ PAH) vid de två mätperioderna.

I Figur 3-15 visas fördelningen av PAH mellan partiklar och löst fas i Örserumsvikens ytvatten. Andelen PAH bunden till partiklar ökar med molekylstorlek och därmed minskande vattenlöslighet. Den största andelen partikelbundna PAH erhöles i maj. Figuren visar även hur PAH-profilen varierar över året med större andel semi-flyktiga PAH (BaA–Ind) i februari (27%) och maj (20%) än i november och augusti (15%).



Figur 3-15. Fördelning mellan partikulär och löst fas av PAH i ytvatten i Örserumsviken.

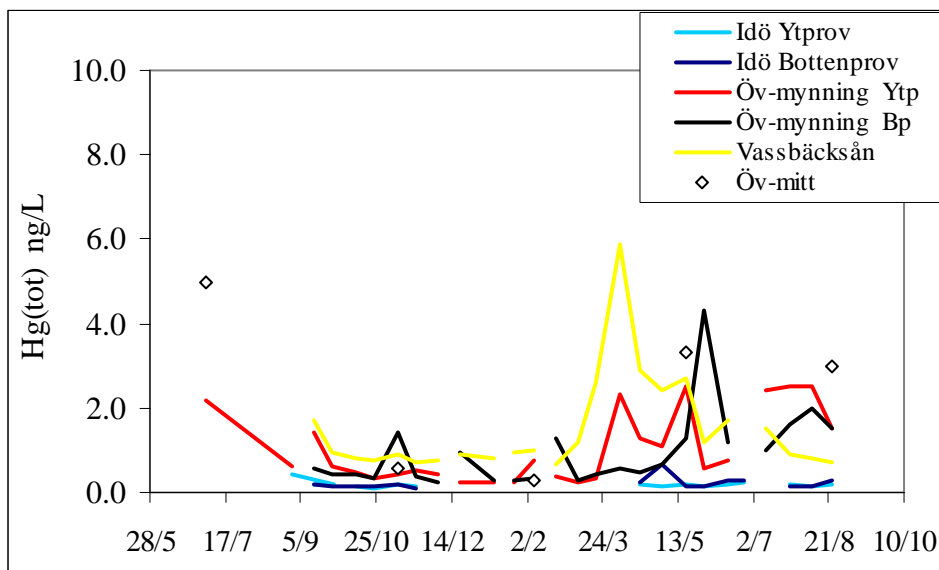
Tabell 3-4 visar genomsnittliga halter av Σ PAH (Phe-Ind) och fraktionen partikelbundet PAH på olika mätplatser i området i jämförelse med den förra undersökningen. Av tabellen framgår liksom angetts ovan att den genomsnittliga koncentrationen i Örserumsviken (snitt av yta och botten) är i samma storleksordning som vid den tidigare undersökningen. Andelen PAH bundet till partiklar (snitt av yta och botten beräknades till 45% (27% i referensundersökningen).

Tabell 3-4. Medelvärden Σ PAH (Phe-Ind) i vatten

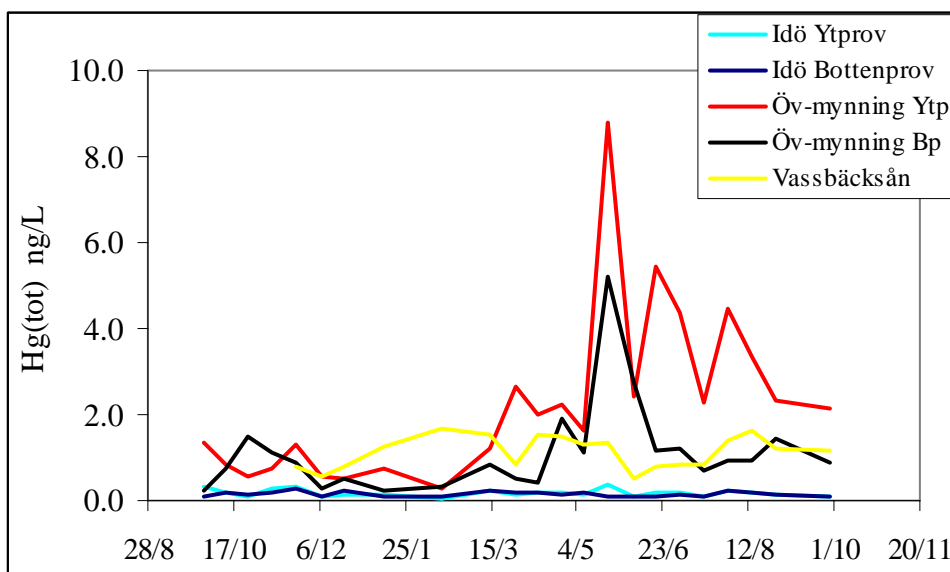
Provplats	Σ PAH	Andel partikelbundet Σ PAH	Σ PAH	Andel partikelbundet Σ PAH
	2005 - 2006 ng/L	2005 - 2006 %	1999 - 2000 ng/L	1999 - 2000 %
Öv-mynning Ytp	2.0	42	1.7	27
Öv-mynning Bp	1.8	52	1.5	26
Öv-inre	-	-	-	-
Öv-mitt	2.1	42	-	-
Vassbäcksån	2.9	42	2.9	36
Idö Ytp	1.2	23	0.81	16
Idö Bp	1.1	27	0.89	7

3.1.3.3 Hg

Under perioden 4 juli 2005 - 23 augusti 2006 togs en serie vattenprov från Örserumsvikens mynning, Örserumsvikens mitt, Vassbäcksån samt referensstationen vid Idö. Provtagningen var av liknande omfattning och utfördes enligt samma schema som vid referenskontrollen 1999 - 2000. Totalt analyserades 124 vattenprov varav 56 var prov av vikens vatten. Vid Örserumsvikens mynning samt vid Idö togs parallellt prov från yta och botten. Vid båda undersökningarna mättes även en rad andra fysikaliska parametrar såsom temperatur, salinitet, konduktivitet, suspension m.m. In- och utflöden av vatten till viken har även modellerats för respektive mättag, varför en uppskattning av in och utflöden av Hg(tot) kan göras. Resultatet av Hg-mätningarna under de två mätperioderna visas i Figur 3-16 och Figur 3-17.



Figur 3-16. Hg(tot) i vatten i Örserumsviken, Vassbäcksån samt vid Idö under perioden 2005-07-04 till 2006-08-23.



Figur 3-17. Hg(tot) i vatten i Örserumsviken, Vassbäcksån samt vid Idö under perioden 1999-09-30 - 2000-09-26.

Av figurerna framgår tydligt att Hg-halten i ytvatten vid Örserumsvikens mynning (Öv-mynning Ytp) markant sjunkit i förhållande till tidigare (1999-2000). Halterna i bottenvatten vid mynningen (Öv-mynning Bp) är i genomsnitt också lägre än tidigare men där är skillnaden mycket liten. Däremot kan högre halter än tidigare noteras i prov från Vassbäcksån. Under vissa tillfällen våren 2006 syns dessutom en stark korrelation mellan Hg-halterna i ytvatten vid Örserumsvikens mynning och de i Vassbäcksån, se Figur 3-16. Något liknande kan inte ses i Figur 3-17. De höga Hg halterna i Vassbäcksån under 2006 hör ihop med vårflo den, d.v.s. höga flöden i samband med snösmältning och eventuell nederbörd. Det är inte ovanligt att Hg-halterna stiger vid sådana

tillfällen. Snösmältning eller kraftig nederbörd gör att ackumulerade mängder av föroreningar i avrinningsområden (till följd tidigare av deposition) mobiliseras och halterna ökar då markant i de vattendrag som avvattnar dessa. Vid kraftigt förhöjda flöden i Vassbäcksån, som t.ex. den 5 april 2006, vilket enligt Figur 3-16 gav upphov till en Hg(tot) halt av 5.9 ng/L, leds troligtvis en stor del av vattnet ut via viken till havet som ytvatten, varför höga de Hg halterna i första hand gäller ytvattnet. Resultatet tyder på att Hg-halten i Vassbäcksån numera kan ha en större påverkan på ytvattenkoncentrationen av Hg i Örserumsviken än tidigare. Mätningarna vid Idö visar att där är Hg halterna oförändrat låga. Vilket inte är förvånande då den mätstationen ligger i Östersjön flera km utanför Örserumsviken och har tjänat som referensmätstation. Koncentrationerna av föroreningar vid Idö förväntas spegla de som förekommer i Östersjön i stort.

Beräknade årsmedelvärden redovisas i Tabell 3-5, i vilken det framgår att genomsnittshalten av Hg i ytvatten vid Örserumsvikens mynning var 57 % lägre under 2005-2006 än vid referensmätningen 1999-2000. Samtidigt är Hg halten i bottenvatten på samma plats i det närmaste oförändrad. Andel partikelbundet Hg som visas i tabellen är baserat på totalt ca 25 bestämningar av vattenprov analyserade före och efter filtrering från vardera undersökningsperiod. Av tabellen framgår en marginell minskning av partikulärt bundet kvicksilver i ytvatten vid Örserumsvikens mynning.

Tabell 3-5. Medelvärden Hg(tot) i vatten

Provplats	Hg(tot)	Andel partikelbundet Hg	Hg(tot)	Andel partikelbundet Hg
	2005 - 2006 ng/L	2005 - 2006 %	1999 - 2000 ng/L	1999 - 2000 %
Öv-mynning Ytp	0.99	72	2.3	76
Öv-mynning Bp	0.92	70	1.1	81
Öv-inre	-	-	2.0	78
Öv-mitt	2.4	81	-	-
Vassbäcksån	1.5	38	1.1	18
Idö Ytp	0.18	11	0.18	10
Idö Bp	0.21	34	0.15	16

Vid utvärdering av resultat från 1999-2000 fästes en viss vikt vid halten partikelbundet kvicksilver i vikens vatten eftersom det kan kopplas till resuspension av fibersediment från vikens botten. På samma sätt som tidigare hör Hg-halten i vikens vatten ihop med Hg bundet till partiklar som till viss del fortfarande torde utgöras av fibersediment. Men nu är halterna som sagt väsentligt lägre än innan muddringen. Bilden kompliceras emellertid något av perioden med de höga vattenflödena i Vassbäcksån under våren 2006 som nämnts ovan. Enligt Tabell 3-5 är halten partikelbundet Hg större i Vassbäcksåns vatten under den senare mätperioden än under 1999-2000. Dock finns här en viss osäkerhet då data angående partikelbundet kvicksilver i Tabell 3-5 bygger på ett begränsat antal analyser. Inte desto mindre är det troligt att Vassbäcksån påverkat resultatet angående partikelbundet Hg i vikens vatten. Inflödet av Hg via Vassbäcksån var större under 2005-2006 än under referensundersökningen vilket har betydelse för den jämförelse som görs i Tabell 3-5. Det bör påpekas att år 2000 uteblev vårfloden i Vassbäcksån. Med andra ord måste meteorologiska faktorer också tas med i beräkningen då skillnaderna som visas i Tabell 3-5 beaktas. Det är därför troligt att minskningen av kvicksilverhalten i Örserumsviken något underskattas i Tabell 3-5.

3.1.4 Mark

3.1.4.1 PCB och PAH

Vid undersökningen som utfördes 99/00 togs ett stort antal markprover vid varje mätstation i Örserumsområdet samt vid varje säsong. Det framkom vid utvärderingen att variationen mellan enskilda markprover var stor samtidigt som entydiga säsongsvariationer inte gick att påvisa. Däremot var det tydligt att deponin och sedimentationsbassängen var de mest förorenade områdena, följt av utfyllnadsområdet. Inom det senaste mätprogrammet, har markprover endast tagits vid ett tillfälle, för att kontrollera det helt nya opåverkade moränlagret som använts som marktäckning. De erhållna koncentrationerna av Σ PCB samt Σ PAH (Phe-Ind) år 2005 jämförs i Tabell 3-6 med de genomsnittliga koncentrationerna i mark i respektive område som erhöles under mätningarna före saneringen.

Tabell 3-6. Jämförelse mellan uppmätta halter i mark före (årsgenomsnitt) och efter saneringen.

	Deponin		Sedimentationsbassängen		Utfyllnadsområdet		Hjorten
	Före	Efter	Före	Efter	Före	Efter	
Σ PCB ng/g TS	790	0.2	2100	0.2	7.5	0.5	1.3 - 4.0
Σ PAH ng/g TS	9700/ 4300 ^a	2.2/ 1.0^a	4200/ 1700 ^a	1.9/ 1.0^a	2400/ 1400 ^a	4.0/ 2.0^a	100-650/ 76-480 ^a

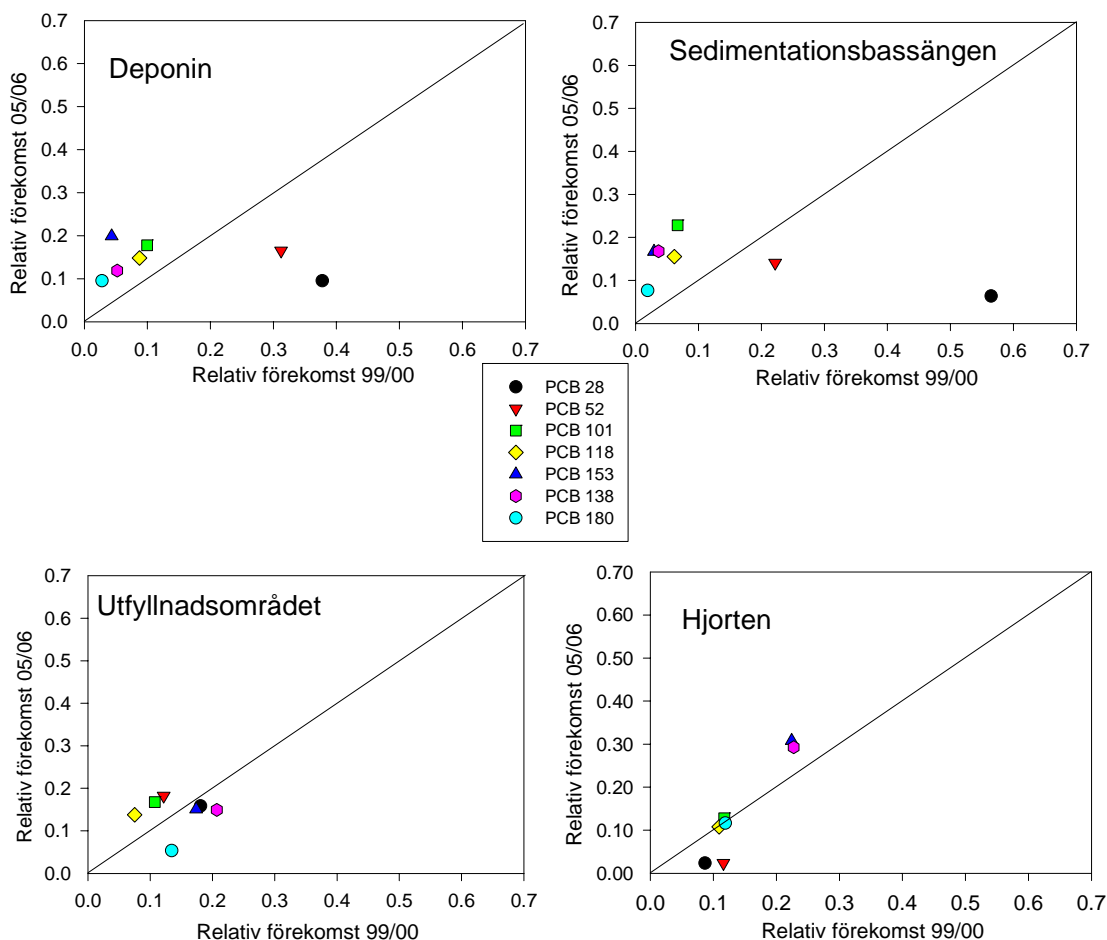
^aAvser summan av cancerogena PAH, dvs Σ (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, Ind, DahA).

Som tabellen visar är koncentrationerna i Örserumsområdet upp emot 30 000 gånger lägre vid de senaste mätningarna jämfört med före saneringen. För referensstationen Hjorten är skillnaden inte större än vad som kan förväntas av den naturliga variationen, men för övriga stationer är det tydligt att insatserna vid saneringen har varit lyckade. Skillnaden före/efter är som minst för utfyllnadsområdet, men det var också där som koncentrationerna före saneringen var som lägst.

De senast uppmätta koncentrationerna av PCB i mark i Örserumsområdet är lägre än vad som uppmätts vid referensstationen Hjorten, men även lägre än uppmätta halter vid andra bakgrundsområden, t ex Gårdsjön på svenska västkusten (18 ng/g TS, Brorström-Lundén och Löfgren 1998) samt 11 lokaler i Skåne (Σ_5 PCB: 2.6-46 ng/g; Backe och Larsson, 2001).

För PAH ligger de uppmätta koncentrationerna av cancerogena PAH i Örserumsområdet under uppmätta halter i andra bakgrundsområden (Gårdsjön: 2500 ng/g TS, Brorström-Lundén och Löfgren 1998), vilket inte är förvånande med tanke på det nya moränlagrets beskaffenhet.

Förändringen i fördelningen mellan enskilda PCB-kongener från år 99/00 till 05/06 visas i Figur 3-18 och av PAH-komponenter i Figur 3-19.

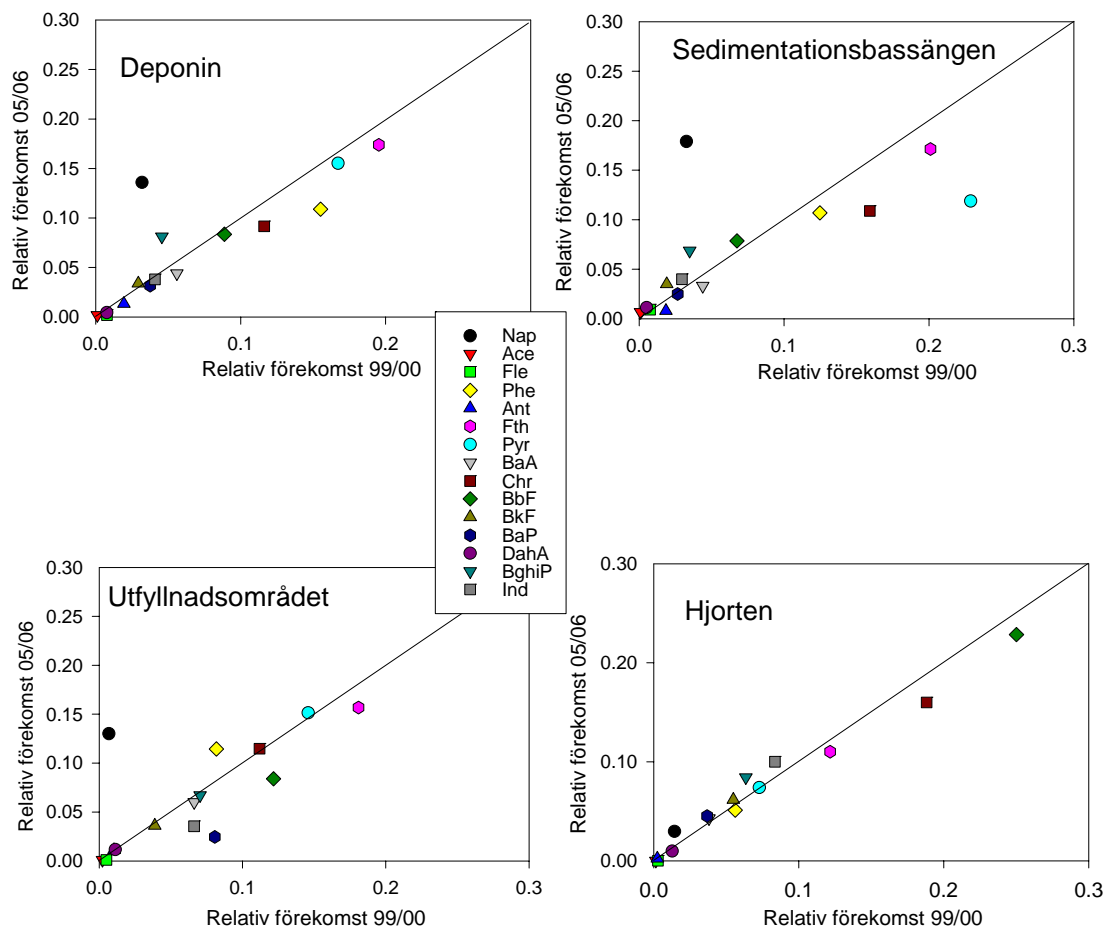


Figur 3-18. Förändring av PCB-profiler i mark. Axlarna visar den relativa förekomsten, dvs andel av en enskild kongen av Σ PCB vid de två mätperioderna.

Vid den gamla deponin samt sedimentationsbassängen har PCB-profilerna tydligt förskjutits från lågklorerade till högklorerade kongener. Mönstret av PCB i dessa senare prov liknar nu 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).

För utfyllnadsområdet är förändringen mer tvetydig, och mindre betydande än vid de två föregående områdena, vilket är en naturlig följd av att de mindre föroreningsgraderna som förekom i utfyllnadsområdet före saneringen.

Vid referensstationen Hjorten är förändringen i kongenmönster liksom vid utfyllnadsområdet relativt obetydlig.



Figur 3-19. Förändring av PAH-profiler i mark. Axlarna visar den relativa förekomsten, dvs andel av en enskild komponent av Σ PAH vid de två mätperioderna.

Förändringen i fördelningen mellan enskilda PAH-komponenter är ganska otydlig. I det sanerade området tycks den relativa förekomsten av naftalen ha ökat medan en del mindre flyktiga komponenter har minskat. Naftalen är dock relativt flyktig och risken för genombrott är stor framför allt vid provtagning, varför dessa resultat kan ses som osäkra. Vid Hjorten är mönstret i det närmaste identiskt med förra undersökningen, vilket var väntat.

3.1.4.2 Hg

Halter av Hg(tot) i prov insamlade från respektive provtytor visas i tabell 3-5. Alla värden är lägre än det som erhöles på referensytan, Hjorten. På grund av torr och våtdeposition sker det en viss anrikning av kvicksilver och andra föroreningar i markytors övre lager. Halten i provet från Hjorten utgörs till stor del av sådant kvicksilver. De prover som samlades in efter saneringen är från det nya toppskikt av morän som numera täcker ytorna vid Örserumsviken. Detta material kommer från djupare lager i en moräntäkt och har inte utsatts för atmosfäriskt nedfall på samma sätt som andra exponerade marktytor. I tabellen visas även de Hg-halter som erhöles vid den tidigare undersökningen, då förorenad jord provtogs.

Tabell 3-7. Kvicksilverhalter i mark, 0-10 cm

Mätplats	Hg(tot) (mg/kg TS) 2006	Hg(tot) (mg/kg TS) 1999 - 2000
Deponin	0.003	8.4
Sedimentationsbassängen	0.003	2.7
Utfyllnadsområdet	0.002	0.08
Hjorten	0.08	0.10

3.2 Sediment

Beräkningar har utförts i syfte att uppskatta hur stora mängder föroreningar som efter saneringen ligger kvar i vikens botten. Den totala mängden kvarvarande Σ PCB och Hg(tot) har uppskattats utifrån uppmätta koncentrationer i det översta sedimentskiktet (0-20 cm) i den nuvarande botten. Halterna har mätts i blandprov av fem prover ifrån totalt 17 stationer i vikens botten och mängden har beräknats utifrån TS-halt samt sedimentens densitet och den totala ytarean av vikens botten. Mängden PAH har uppskattats utifrån uppmätta koncentrationer i de skikt som nu muddrats bort samt tidigare uppmätta koncentrationer i de underliggande skikten. Enligt detta förfarande har de totalt kvarvarande mängderna uppskattats till: 1 kg Σ PCB vilket ger **5 kg total-PCB, 3 kg Hg(tot)** samt **5 kg Σ PAH (Phe-Ind)**. Mellanskillnaden mellan uppskattade mängder vid referensundersökningen och de här uppskattade mängderna, antas nu befinna sig i muddermassan i det nya deponiområdet.

3.3 Spridning av PCB, PAH och Hg

3.3.1 Volatilisering från mark och vatten

Utbyte av PCB, PAH och Hg mellan luft och markytor har mätts med hjälp av kammarmetoden (se Appendix 2). Markmätningar utfördes på samma stationer som vid den förra undersökningen, dvs vid den gamla deponin, sedimentationsbassängen, utfyllnadsområdet samt referensstationen Hjorten under fyra årstider.

Volatilisering från vatten till luft av några utvalda PCB-kongener och PAH-komponenter har uppskattats med hjälp av den s k tvåfilmsmodellen (Whitman, 1923; Liss & Slater, 1974). Modelleringen baserades på uppmätta halter av PCB och PAH i luft och ytvatten. Resultatet har använts för att uppskatta den årliga spridningen av dessa föroreningar för att på så vis kunna utvärdera hur betydelsen av Örserumsviken som källa av dessa miljögifter har förändrats efter saneringsinsatserna.

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

3.3.1.1 Kammarmetoden

Med kammarmetoden, som beskrivs i Appendix 2, sugs 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.

3.3.1.2 Tvåfilmsmodellen

Tvåfilmsmodellen är en empirisk modell där transporten av ett ämne mellan två matriser (vatten/luft) antas bestämmas av ämnets transporthastighet i gränsskiktet mellan respektive matris. För 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 den reviderade versionen av Palm et al. (2001). Palm et al. (2001) visade att kammarmetoden och tvåfilmsmodellen ger likvärdiga resultat i form av fluxer i samma riktning och av ungefär samma storleksordning (inom en faktor 1-3). I denna undersökning har endast tvåfilmsmodellen använts för fluxberäkning av PAH och PCB från vattenytan, då inga kammarmätningar gjorts där.

3.3.1.3 Fluxer av PCB och PAH

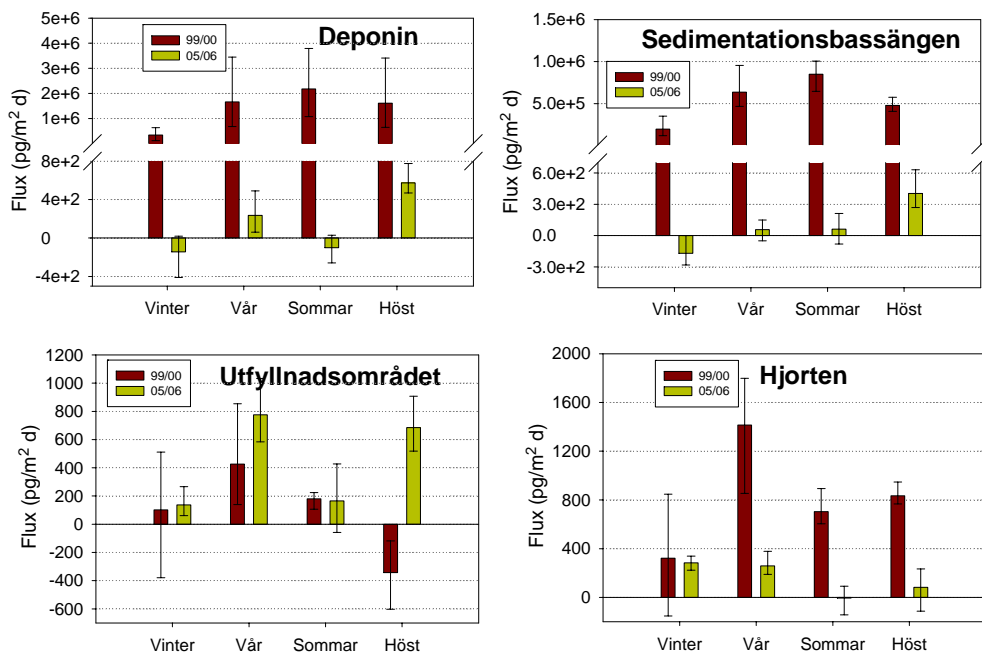
Figur 3-20 och Figur 3-21 visar resultaten från mätningar av fluxer mellan mark och luft för några utvalda substanser i jämförelse med mätningarna från den förra undersökningen. Liksom tidigare är nettoflödet från mark till luft i större utsträckning positivt för PCB än för PAH, dvs PCB har en något större tendens att förångas från markytan än PAH.

Det är uppenbart från Figur 3-20 a) att nettoflödet av PCB 28 från mark till luft i det sanerade området har minskat markant, från uppskattade fluxer i storleksordningen 10^3 ng/m^2 dygn till storleksordningen pg/m^2 dygn. I utfyllnadsområdet och Hjorten är det svårt att uttala sig om någon direkt förändring, då mätfelet är förhållandevis stort när man kommer ner i så låga fluxer som det handlar om här. Som exempel kan nämnas att sommarmätningen på Hjorten 05/06 uppvisade en skillnad i in- och utgående luft på endast ca 0.1 pg/m^3 (3.5 resp 3.6 pg/m^3). Med en mätosäkerhet motsvarande 14 % (SWEDAC, 2006), och därtill en sannolikt lika stor osäkerhet i provtagningsförfarandet inser man lätt att fluxen likaväl kan vara i motsatt riktning.

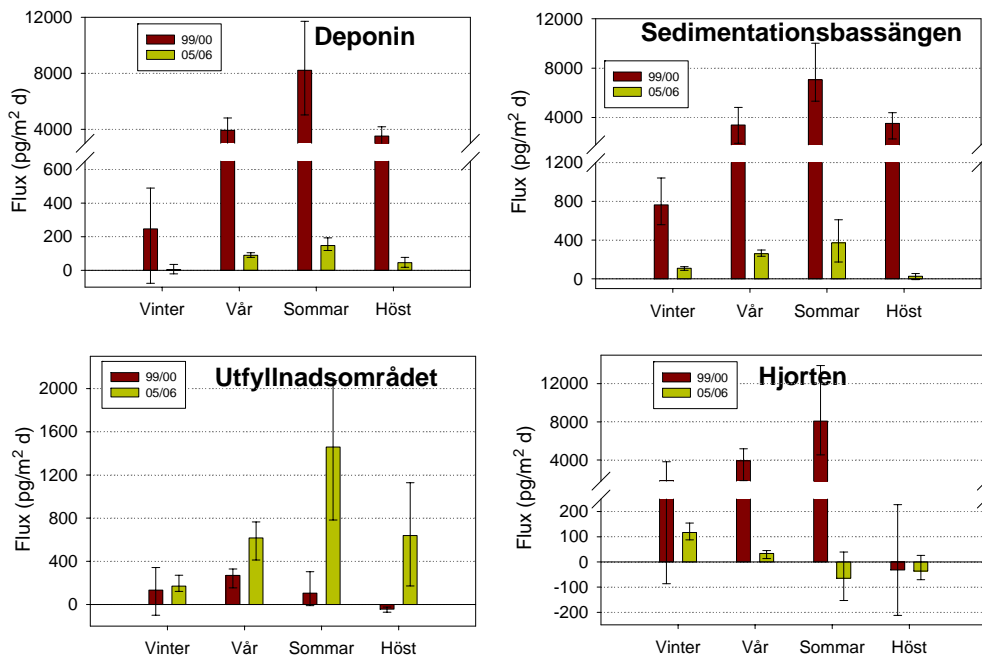
För PCB 153 är situationen likartad. Visserligen tyder mätdata på en minskad avgång från mark, vilket också är sannolikt med tanke på de påvisade minskade koncentrationerna i mark. Däremot är det svårt att exakt kvantifiera förändringen. Även på Hjorten tycks avgången från mark ha minskat, men åtminstone vinter- och vårmätningarna på Hjorten uppvisar ett större överlapp än de gör på deponin och i sedimentationsbassängen. Vid utfyllnadsområdet tycks avgången från mark t o m ha ökat något. Återigen skall betonas att den relativa mätosäkerheten är stor vid så låga fluxer.

Som framgår av Figur 3-20 a) och b) är avgången av PCB 28 vid den senare undersökningen i samma storleksordning eller t o m lägre än för PCB 153. Detta skiljer sig från hur det såg ut vid referensundersökningen och är en naturlig följd av den förändrade PCB-sammansättningen i mark där högklorerade PCB-kongener nu dominerar (se avsnitt 3.1.4.1). I allmänhet är avgången störst under den varma perioden, vilket är karakteristiskt för dessa ämnen, där ökad temperatur leder till ökad avgång. Mönstret på Hjorten 05/06 skiljer sig dock ifrån detta, vilket återigen sannolikt är en spegling av den höga relativa mätosäkerheten snarare än ett faktiskt avvikande mönster. Av Figur 3-20 framgår även att fluxerna kan skilja sig stort inom en och samma provstation (felstaplarna).

PCB 28

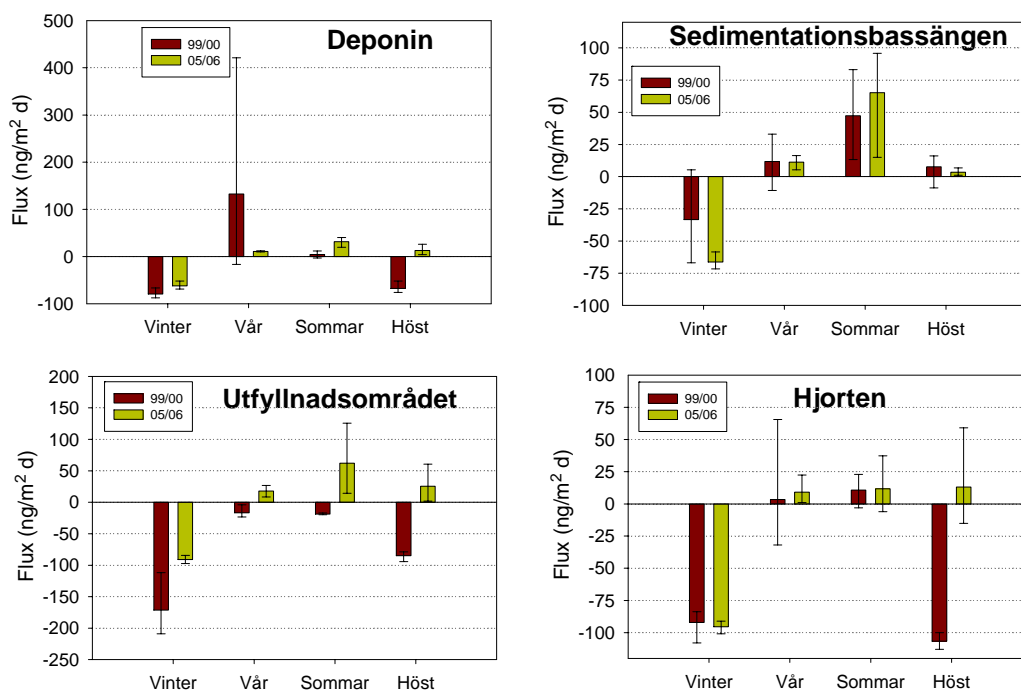


PCB 153

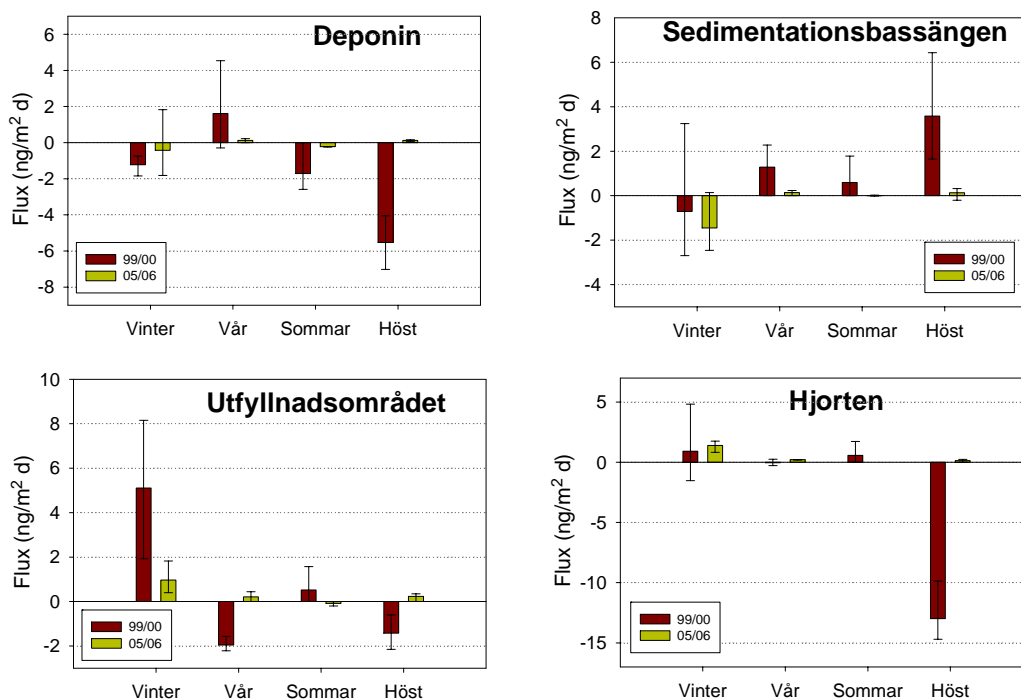


Figur 3-20. Fluxer mark-luft för PCB 28 och PCB 153 i pg/m² dygn mätt med kammarmetoden under perioden 99/00 samt 05/06. Observera att y-axlarna har olika skalor. Figuren visar medelvärdet av mätningar från tre mätplatser på respektive område (stapel), och felstaplarna visar högsta och minsta uppmätta värde.

Fluoranten



Bens(a)pyren



Figur 3-21. Fluxer mark-luft för fluoranten och bens(a)pyren i $\text{ng/m}^2 \text{ dygn}$ mätt med kammarmetoden under perioden 99/00 samt 05/06. Observera att y-axlarna har olika skalor. Figuren visar medelvärdet av mätningar på tre mätplatser på respektive område (stapeln), och felstaplarna visar högsta och minsta uppmätta värde.

För PAH är fluxerna som uppmättes vid den senaste undersökningen låga och innehåller stora variationer. I många fall var fluxerna som uppmättes vid en och samma station omväxlande positiva och omväxlande negativa. Någon enhetlig skillnad gentemot referensundersökningen 99/00 kan inte påvisas, fluxerna är på vissa platser högre och på andra ställen lägre. De uppskattade fluxerna är dock liksom tidigare av större magnitud för fluoranten än för bens(a)pyren, i många fall omkring en faktor 50-100. Resultaten från de depositions-mätningar som utförts visar på en genomsnittlig uppmätt deposition av fluoranten på 4-25 ng/m² dygn och för bens(a)pyren i storleksordningen 1-7 ng/m² dygn, vilket är i samma storleksordning eller något större än de uppskattade avgångarna från mark i området. Följaktligen bör eventuella avgångar till luft av dessa två PAH tas ut av depositionen och nettospridningen från marken i Örserumsområdet vara försumbar.

I Tabell 3-8 visas en sammanställning av totala uppskattade årliga fluxer av total-PCB, ΣPCB samt utvalda PAH-komponenter från det sanerade området vid Örserumsviken. Som en jämförelse inkluderas även uppskattade fluxer från referensundersökningen år 99/00.

Tabell 3-8. Beräknade avgångar från mark till luft av PCB och PAH. Negativt värde innebär transport från luft till mark. Total-PCB är beräknat utifrån förhållandet 5:1 mellan total-PCB och ΣPCB.

Provplats	Total-PCB (ΣPCB) g/år	Fluoranten g/år	Bens(a)pyren g/år
Perioden 05/06			
Deponin	0.03 (0.006)	-0.01	-0.0006
Sedimentations- bassängen	0.06 (0.01)	0.03	-0.002
Utfyllnadsområdet	0.24 (0.05)	0.03	0.002
Perioden 99/00			
Deponin	63 (13)	-0.01	-0.01
Sedimentations- bassängen	31 (6)	0.07	0.1
Utfyllnadsområdet	0.1 (0.02)	-0.60	0.005

3.3.1.3.1 Flux vatten-luft PCB och PAH

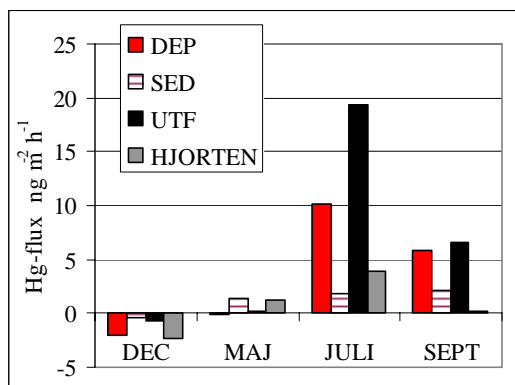
Tvåfilmsmodellen användes för att beräkna fluxer av två utvalda substanser från respektive grupp. Fluxberäkningarna år 05/06 är baserade på koncentrationer i löst fas i Örserumsvikens mynning samt genomsnittliga luftkoncentrationer (gasfas) över deponiområdet. I vissa fall gjordes luft- och vattenmätningar ej vid samma tillfälle. I dessa fall har de koncentrationer i luft använts som uppmätts vid motsvarande årstid för att uppskatta fluxerna från vatten till luft. Det skall därför betonas att dessa fluxberäkningarna från 05/06 är belagda med stora osäkerheter. Resultaten presenteras nedan i Tabell 3-9. Värdena avser den totala fluxen från hela viken uppskattat från mätningar av ytvattenkoncentrationer i vikens mynning. Det bör betonas att dessa värden ej är helt jämförbara med de värden som anges i Palm et al. (2001, reviderad), då dessa beräknats med en annan metod. Beräkningarna antyder dock att fluxen från vatten till luft av framför allt flyktiga PCB har minskat, medan övriga fluxer är i samma storleksordning som vid tidigare mätningar.

Tabell 3-9. Uppskattade fluxer från Örserumsvikens vatten till luft av utvalda substanser. Negativt värde innebär att nettoflödet är från luft till vatten.

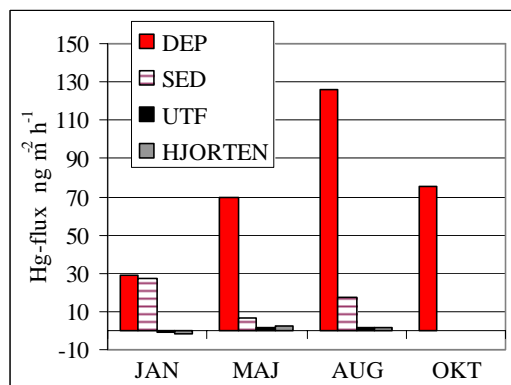
Provplats	PCB 28 g/år	PCB 153 g/år	Fluoranten g/år	Bens(a)pyren g/år
Perioden 05/06				
Yttre viken	1.3	0.4	-2.8	-0.06
Perioden 99/00				
Yttre viken	10	0.4	-4.5	-0.2

3.3.1.4 Fluxer av Hg mätt med kammarmetoden

En serie mätningar av kvicksilveravgång från mark utfördes under fyra årstider med början i december 2005. Undersökningen var en uppföljning av referenskontrollen år 2000 och var av exakt samma omfattning. Mätningarna utfördes på tre markytor vid viken, dåvarande deponin, sedimentationsbassängen och utfyllnadsområdet. Dessutom gjordes också mätningar på referensstationen Hjorten. På varje mätplats togs trippelprov, resultatet från medelvärdet av dessa visas i Figur 3-22. Motsvarande resultat från referensmätningarna år 99/00 visas i Figur 3-23.



Figur 3-22. Kvikksilverflux från mark 2005-2006. Medelvärden från trippelprov



Figur 3-23. Kvikksilverflux från mark 1999. Medelvärden från trippelprov

Uppenbarligen har avgången av kvicksilver från ytorna vid viken kraftigt minskat. Detta gäller främst deponin där emissionen tidigare var mycket hög. Det goda resultatet är naturligtvis förväntat eftersom avgången av kvicksilver helt och hållet beror av det nya toppskikt i form av morän som lagts dit. Nu liksom tidigare visar mätningarna att Hg-avgången är årstidsberoende. Emissionen är beroende av marktemperatur men även solinstrålning och markfukt är av betydelse. Det är därför som avgången av kvicksilver är som högst under sommaren. Figur 3-22 visar att Hg-emissionen från den tidigare deponin och utfyllnadsområdet är högre än på Hjorten. Detta kan verka lite förvånande med tanke på att den senare stationen är den plats vars övre jordlager numera har högre Hg-halt än de övriga, se kapitel 3.1.4.2. Varför det är så är inte helt klart men en möjlig orsak kan vara skillnader i markfukt mellan de nyanlagda ytorna och Hjorten som utgörs av fuktig skogsmark med skuggande träd. Slutligen kan det konstateras att markavgången av kvicksilver till luft från de aktuella ytorna vid Örserumsviken kraftigt har reducerats. Med hjälp av mätningarna ovan har minskningen uppskattats till **85 %**, d.v.s. från 15 g/år till 2 g/år.

3.3.2 Emissioner från gasdräneringen på deponin

3.3.2.1 Sumpgas

För att undvika problem med övertryck av sumpgas i deponin lät man lägga ut dräneringsrör inuti deponin. Gasen leds till ett gemensamt utsläpp på deponins högsta punkt. Utsläppet utgörs av ett avloppsrör i plast som sticker upp cirka 1,5 m över markytan. Gasens sammansättning har mätts med ett Sewerin SR2-DO instrument. I Tabell 3-10 visas medelvärden från mätningar under perioden 9 december 2004 – 22 september 2006.

Tabell 3-10. Sumpgassammansättning

Metangas %	Koldioxid %	Syre %	Kväve %
60	10	10	20

Gasen innehåller även svavelväte och liknande föreningar och har en stickande lukt. Den 9 – 10 maj 2006 företogs en serie mätningar för att mäta det totala gasflödet från dräneringsröret. En akustisk mätmetod användes (Spiroson-AS™, Medizintechnik AG) och flödet befanns vara 41 ± 5 liter per min under de dagar mätningen företogs.

3.3.2.2 PCB och PAH i gas från deponin

Två mätningar har utförts av koncentrationen av PCB och PAH i deponigasen. Resultaten redovisas i tabellen nedan och kan sammanfattas som en årlig emission av total-PCB motsvarande 0.09-0.1 mg och av Σ PAH (Phe-Ind) motsvarande 0.04-0.05 mg.

Tabell 3-11. Uppskattade emissioner av PCB och PAH från gasdräneringen på den nya deponin.

Datum	Enhet	PCB 28	PCB 153	Σ PCB	Total- PCB	Enhet	Fth	BaP	Σ PAH (Phe- Ind)	Σ PAH (Nap- Ind)
30 maj 2006	pg/m ³	270	14	740	3700	ng/m ³	0.17	<0.001	1.90	3.8
18 juli 2006	pg/m ³	404	21	1200	6000	ng/m ³	0.22	<0.001	1.93	4.1
Genomsnitt	pg/m ³	340	17	970	4800	ng/m ³	0.20	<0.001	1.91	3.9
Årlig emission	mg/år	0.006- 0.008	0.0003 - 0.0004	0.018- 0.023	0.09- 0.1	mg/år	0.004- 0.005	-	0.04- 0.05	0.07- 0.1

3.3.2.3 Kvicksilver i gas från deponin

Den 5 juli 2006 gjordes en mätning av koncentrationen av Hg⁰ i gasen från deponin. Ett direktvisande mätinstrument (Lumex RA – 915) användes. Resultatet visade att Hg⁰ i rötgasen var 2 - 5 ng/m³. Utgående från Hg-koncentrationen och det tidigare mätta totala gasflödet fås en emission av 12 ng/h. Det motsvarar en kvicksilveremission av 0.1 mg per år.

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

Flöden av PCB, PAH och kvicksilver till och från Örserumsviken har beräknats med hjälp av årsmedelkoncentrationer av respektive ämnen i vatten vid Örserumsvikens mynning (medelvärde av yta och botten för beräkning av utflöde), ytvatten vid Idö (för beräkning av inflöde från havet) samt vatten i Vassbäcksån multiplicerat med respektive vattenflöden. Följande vattenflöden har använts, ett medelinflöde av vatten till viken från Östersjön av 3.19 m³/s och ett vattenutflöde till Östersjön av 3.31 m³/s samt ett medelflöde i Vassbäcksån av 0.12 m³/s. De angivna vattenflödena är modellerade (Sture Lindahl, SMHI) och gäller för perioden september 2005 - augusti 2006. Depositionen av Hg är beräknad med hjälp av regndata. Motsvarande mätningar och beräkningar ligger till grund för de flöden som anges för 1999-2000 (Palm et al., 2001, reviderad).

3.3.3.1 PCB

I Tabell 3-12 visas uppskattade flöden av total-PCB (Σ PCB inom parentes) till och från Örserumsviken samt jämförelse med före saneringen. Σ PCB räknades om till total-PCB utgående

ifrån att Σ PCB utgör 20% av total-PCB. Av tabellen framgår att utflödet av total-PCB har minskat från 440 g per år till 98 g per år, vilket motsvarar en **minskning med ca 80 %**.

Tabell 3-12. Flöden av total-PCB (Σ PCB inom parentes) till och från viken

Inflöden 2005-2006	g/år	Inflöden 1999-2000	g/år
Inflöde från Östersjön	24 (5)	Inflöde från Östersjön	36 (10)
Inflöde via Vassbäcksån	1.3 (0.3)	Inflöde via Vassbäcksån	3.4 (0.7)
Atmosfärisk deposition	0.2 (0.03)	Atmosfärisk deposition	0.5 (0.1)
Utflöde 2005-2006		Utflöde 1999-2000	
Utflöde till Östersjön	98 (20)	Utflöde till Östersjön	440 (90)

3.3.3.2 PAH

Flöden av Σ PAH till och från Örserumsviken uppskattades enligt förfarandet ovan. Resultaten redovisas i Tabell 3-13. Av tabellen framgår att utflödet av Σ PAH (Phe-Ind) är i samma storleksordning som vid den tidigare undersökningen, vilket var väntat med tanke på att koncentrationerna i vatten är i princip oförändrade.

Tabell 3-13. Flöden av Σ PAH (Phe-Ind) till och från viken

Inflöden 2005-2006	g/år	Inflöden 1999-2000*	g/år
Inflöde från Östersjön	120	Inflöde från Östersjön	100
Inflöde via Vassbäcksån	11	Inflöde via Vassbäcksån	22
Atmosfärisk deposition	9	Atmosfärisk deposition	19
Utflöde 2005-2006		Utflöde 1999-2000	
Utflöde till Östersjön	200	Utflöde till Östersjön	210

* Värdena för PAH är tagna från den reviderade versionen av Palm et al (2001).

3.3.3.3 Hg

I Tabell 3-14 presenteras kvicksilverflöden till och från Örserumsviken. Flöden av Hg beräknades utifrån 56 haltmätningar jämnt fördelade under perioden 30 augusti 2005 till 23 augusti 2006. Av tabellen framgår att utflödet av Hg(tot) har minskat från 224 g per år till 100 g per år efter muddringen av viken, vilket motsvarar en minskning med 55 %.

Tabell 3-14. Hg-flöden till och från viken, avseende Hg (tot)

Inflöden 2005-2006	g/år	Inflöden 1999-2000	g/år
Inflöde från Östersjön	18	Inflöde från Östersjön	18
Inflöde via Vassbäcksån	6	Inflöde via Vassbäcksån	5
Atmosfärisk deposition	2.3	Atmosfärisk deposition	3
Utflöde 2005-2006		Utflöde 1999-2000	
Utflöde till Östersjön	100	Utflöde till Östersjön	224

4 Diskussion

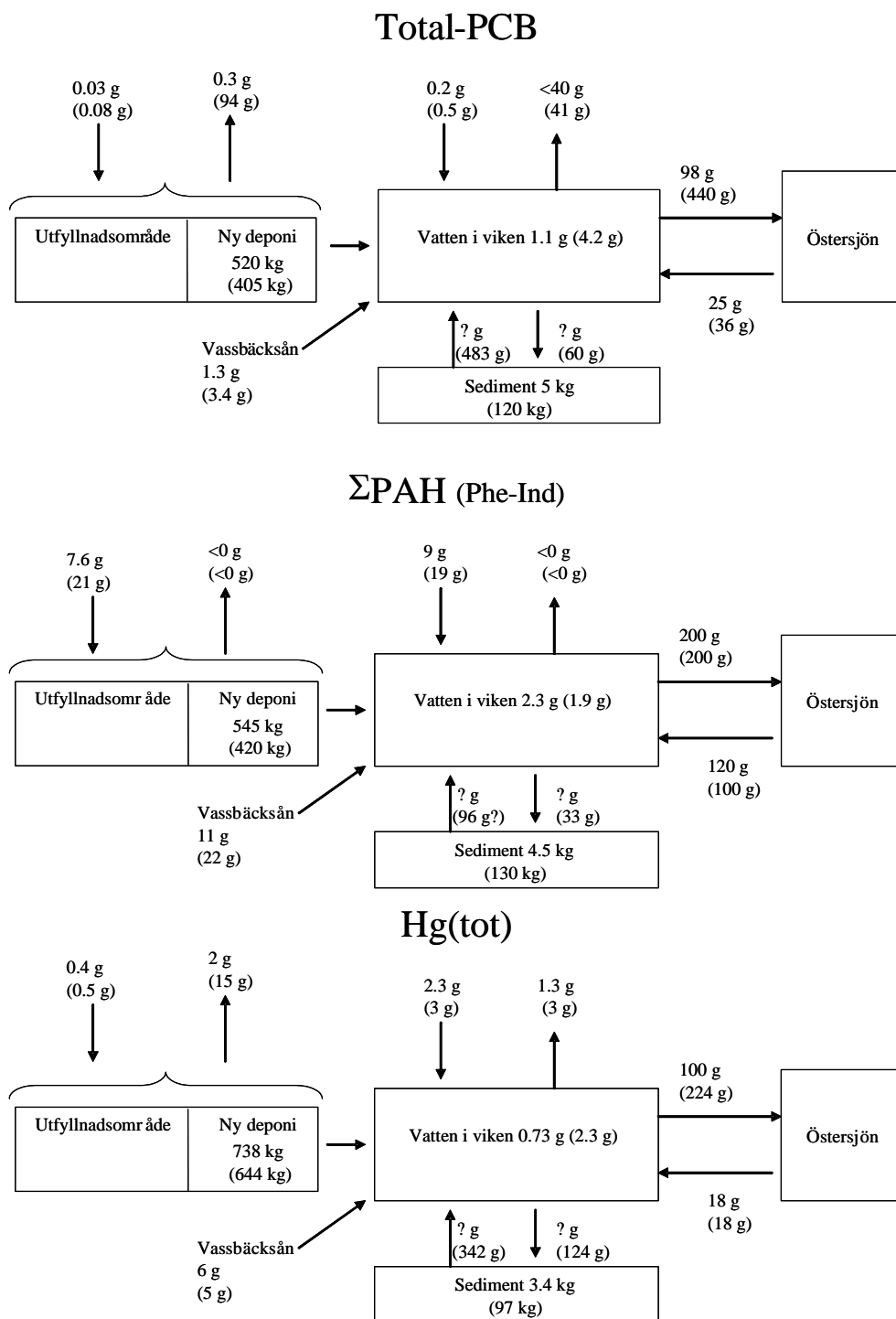
Den genomgripande saneringsinsats som genomförts i Örserumsviken med angränsande markytor har tveklöst haft betydande positiva effekter på föroreningssituationen i området. Koncentrationerna av Σ PCB i luft, mark och vatten i det sanerade området har minskat med 70-99 %, medan motsvarande koncentrationer för kvicksilver i vatten och mark har minskat med 57% respektive 99%. Minskningen av Hg-halten i luft är däremot ringa. Men å andra sidan var den från början endast obetydligt högre än bakgrundshalten. Figur 4-1 visar uppskattade årliga mängder och flöden av de olika föroreningarna i viken i jämförelse med beräknade mängder och flöden före saneringen.

Miljöföroreningarna (Hg, PCB, PAH) finns fortfarande kvar i området, närmare bestämt på den nya deponin. Men dessa kan numera betraktas som säkert bevarade, vilket styrks av de nya mätningarna och fluxberäkningarna. Miljön i området som det nu ter sig uppvisar därmed i det närmaste den förbättring som de uppsatta projektmålen åsyftade.

Den uppskattade spridningen av PCB och Hg från vikens vatten till Östersjön har minskat med 80 % respektive 55%, vilket kan ställas i relation till de uppsatta projektmålen om en 90-procentig minskning av spridningen av PCB till Östersjön och en 70-procentig minskning av transporten av Hg till Östersjön. Likaså har avgången från mark till luft i området minskat avsevärt, för PCB handlar det om en minskning på drygt 99 % (att jämföra med projektmålet på 99 %), medan minskningen för Hg är något mer blygsam, den uppskattade avgången av Hg(tot) från mark beräknas ha minskat med 85 % (projektmål: 99 %).

När det gäller PAH har varken koncentrationer eller spridning påverkats nämnvärt av den genomförda saneringen, med undantag för mark, vilket dock beror på att det nya marklagret består av helt opåverkat moränmaterial. De förorenade sedimenten innehållande ca 125 kg Σ PAH (Phe-Ind) har avlägsnats, men trots detta är koncentrationer och uppskattade mängder i Örserumsvikens vatten oförändrade. Likaså är spridningen ut till Östersjön av samma storleksordning som före saneringen. Det har tidigare spekulerats i huruvida det har funnits en historisk källa till PAH i anslutning till viken, men denna undersökning antyder att utsläppen av PAH till Örserumsviken är oförändrade och att källorna till PAH i Örserumsviken därmed fortfarande är aktiva. Detta intryck stärks av det faktum att nettotransporten mellan luft och mark/vatten går i riktning från luft till mark/vatten.

En möjlig PAH-källa som ej har beaktats i denna undersökning är det dagvatten som rinner ut i viken i nära anslutning till Vassbäcksån. En analys gjordes i december 1999 på detta dagvatten, vilken resulterade i en halt av Σ PAH på ca 4 ng/l (Ramström, ej publicerade data). Om utflödet av dagvatten antas vara 1/100 – 1/10 av flödet i Vassbäcksån, skulle detta ge ett årligt inflöde på 0.1-1 g Σ PAH till viken, vilket inte är helt obetydligt i sammanhanget (Jfr 11 g från Vassbäcksån). Dessutom förekommer en hel del sopförbränning i Västerviks värmeverk som ligger i närheten av viken, vilken sannolikt genererar en icke försumbar deposition av PAH. Denna fångas troligtvis inte upp i depositions-mätningarna på Hjorten, då den förhärskande vindriktningen är den motsatta. Följaktligen kan den atmosfäriska depositionen av PAH i Örserumsviken vara större än vad som antyds i Figur 4-1, vilket delvis kan förklara de oförändrade vattenkoncentrationerna.



Figur 4-1. Sammanställning av mängder och årliga flöden av Total-PCB, ΣPAH samt Hg(tot) i Örserumsviken och omgivande markområde. Siffror inom parentes anger resultat från referenskontrollen, 1999-2000. Värdena för PAH 1999/2000 är tagna från den reviderade versionen av Palm et al (2001).

4.1 Jämförelse med riktvärden

I förslaget till ett nytt EU-direktiv (KOM, 2006) anges miljö kvalitetsnormer (MKN) för ytvatten med avseende på årsmedelvärden av bl a vissa PAH. Direktivet är ännu ej gällande, och nivån på normerna är till viss del kontroversiell, då vissa menar att de ligger i närheten av effektnivåer för vissa substanser. Sannolikt kommer normerna dock ej förändras i någon stor utsträckning till det slutliga direktivet, som beräknas antas någon gång i juni 2007. En jämförelse mellan de föreslagna normerna och uppmätta halter i Vassbäcksån och Örserumsvikens yta både för perioden före och efter saneringen görs i Tabell 4-1. I denna sammanställning har halva detektionsgränsen använts för icke-detekterade substanser. Utifrån tabellen kan man räkna ut att inget värde överskrider 25 % av MKN-värdet, och att det som ligger närmast är summan B(ghi)P + Ind i Vassbäcksån efter saneringen som uppnår en halt motsvarande 23% av normen.

Tabell 4-1. Jämförelse mellan uppmätta PAH-halter och förslagen till miljö kvalitetsnormer. Samtliga värden anges i ng/l.

	BaP	Σ (BbF+BkF)	Σ (B(ghi)P+Ind)
Vassbäcksån före	0.12	0.35	0.32
Vassbäcksån efter	0.14	0.37	0.45
Viken före	0.08	0.21	0.19
Viken efter	0.08	0.21	0.25
EU-MKN	50	30	2

Naturvårdsverket har utfärdat riktvärden för förorenad mark (NV, 1997). Det strängaste riktvärdet gäller mark med skänslig markanvändning (KM). Denna kategori innebär att markkvaliteten ej skall påverka valet av markanvändning, dvs all typ av bebyggelse och aktivitet skall kunna äga rum här. I Tabell 4-2 jämförs uppmätta koncentrationer i Örserumsområdet (årsgenomsnitt uppmätt på olika mätplatser i området) med Naturvårdsverkets riktvärden. Före saneringen låg halterna i nivå med eller över riktvärdet för mark med mindre känslig markanvändning, men samtliga föroreningar uppfyller nu kraven för mark med känslig markanvändning.

Tabell 4-2. Jämförelse mellan uppmätta föroreningshalter i mark i Örserumsområdet före och efter saneringen och Naturvårdsverkets riktvärden för förorenad mark med känslig markanvändning (KM). Samtliga värden anges i mg/kg TS.

	Före	Efter	NV KM
ΣPCB	0.0075-2.1	0.0002-0.0005	0.02
ΣPAH^a	2.4-9.7 1.4-4.3 ^a	0.0019-0.004 0.001-0.002 ^a	0.3 ^a
Hg	0.08-8.4	0.002-0.003	1

^aAvser summan av cancerogena PAH, dvs Σ (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, Ind, DahA).

5 Slutsatser

Sammanfattningsvis kan följande slutsatser dras utifrån uppföljningen av saneringsprojektet i Örserumsviken:

Saneringen har varit effektiv, den uppskattade spridningen av PCB och Hg från vikens vatten till Östersjön har minskat med 80 % respektive 55 %, vilket kan ställas i relation till de uppsatta projektmålen om en 90-procentig minskning av spridningen av PCB till Östersjön och en 70-procentig minskning av transporten av Hg till Östersjön. Avgången från mark till luft av PCB har

minskat med drygt 99 % (att jämföra med projektmålet på 99 %), medan avgången av Hg(tot) från mark beräknas ha minskat med 85 % (projektmål: 99 %).

Belastningen av PAH i Örserumsviken beror sannolikt inte på historiska källor utan är ett resultat av pågående utsläpp via t ex atmosfärisk deposition, tillrinning via Vassbäcksån samt eventuellt dagvatten.

Samtliga undersökta föroreningar ligger nu under de normer och riktvärden som finns utfärdade för mark och ytvatten.

6 Referenser

- Axelman 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
- 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.
- Hansson K., Palm Cousins A., Brorström-Lundén E., Leppanen S. 2006. Atmospheric concentrations in air and deposition fluxes of POPs at Råö and Pallas, trends and seasonal and spatial variations. IVL U1967
- KOM, 2006. Förslag till Europaparlamentets och Rådets Direktiv om miljökvalitetsnormer inom vattenpolitikens område och ändring av direktiv 2000/60/EG. KOM(2006) 398, Slutgiltig. SEK(2006) 947. Bryssel den 17.7.2006
- 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.
- Palm A., Wängberg I., Brorström-Lundén E. 2001. Kvicksilver och organiska miljögifter i Örserumsviken. Utvärdering av mätresultat. IVL B 1433. *Reviderad 2006-12.*
- SWEDAC Ackreditering. Ackrediteringscertifikat enligt ISO/IEC 17025:1999 för IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Organisationsnummer 556116-2446. Daterad 2006-03-08.
- Whitman W.G., 1923. The two-film theory of gas absorption. Chem. Metal Eng. 29, 146-150.
- Wängberg I., Munthe J., Berg T., Ebinghaus R., Kock H.H., Temme C., Bieber E., Spain T.G., Stolk A. Trends in Air Concentration and Deposition of Mercury in the Coastal Environment of the North Sea Area. Antagen för publicering i Atmospheric Environment, 2006.
- Wängberg I., Munthe J., Ebinghaus R., Gårdfeldt K., Iverfeldt Å., Sommar J. 2003. Distribution of TPM in Northern Europe. Science of the Total Environment, 304, 53-59.

Appendix 1. Hur genomfördes den nya muddringen vid Örserumsviken?

Text: Christer Ramström, Projekt Örserumsviken, Västerviks kommun



Örserumsviken
sedd från luften,
juli 2001

Sommaren 2001 startade Sveriges dittills största miljösanering i Västervik. Arbetet inleddes med att en ny, kraftig fem meter hög skyddsvall byggdes mellan den gamla sedimentationsbassängen och Örserumsvikens inre del. Vallen skulle tjäna som ”mothåll” till de muddrade massorna som skulle läggas upp i en deponi inne på fabriksområdet och förhindra att de avvattnade massorna skulle kunna rasa ut i viken.



Den nya vallen
byggs, våren 2001

Samtidigt spärrades vikens mynning av med en textilskärm. Skärmens uppgift var att fånga upp partiklar i vattnet och att förhindra att spill från muddringen förorenade utanför liggande områden. En kontrollstation upprättades på en brygga utanför skärmen för att övervaka att inga miljögifter läckte ut ur viken.



En geotextilduk läggs ut i mynningen till Örserumsviken för att förhindra grumling utanför arbetsområdet.

Saneringen av Örserumsviken gick ut på att suga upp det översta förorenade skiktet av vikens botten sediment. Viken delades in i delområden beroende på föroreningsgrad. Det innebar att ett upp till 0.8 meter tjockt lager av slam och fibrer sögs upp med ett sugmudderverk, utrustad med ett skruvmunstycke.



Mudderverket i arbete på Örserumsviken.

Mudderverket hölls på plats med linor från land. Propellerdrift och stödben var förbjudna för att risken för grumlingen skulle minimeras. Från mudderverket pumpades slammet genom en flytande

rörledning in till land för att gå igenom en behandling i flera steg där vattnet avskildes med hjälp av cykloner och silbandpressar.



Slammet avvattnades i ett batteri av silbandpressar.

Vattnet fick slutligen passera genom ett reningsverk och kontrollerades innan det släpptes tillbaka ut i viken. De avvattnade muddermassorna blandades i sin tur med cement för att få en lämplig konsistens innan de kördes till sin slutliga förvaring i deponin innanför den nybyggda skyddsvallen. Genom att blanda in en liten andel cement skapades en stabilare deponi med mindre risk för sättningar.



Bild över avvattningsanläggningen.

För att kunna hålla en jämn och hög takt i muddringen byggdes också utjämningsbassänger på land som tog hand om muddermassorna när det blev överbelastning och driftproblem på silbandpressarna, vilket förekom titt som tätt.



En buffertbassäng på ca 3000 m³ byggdes för att kunna hålla ett högt tempo i avvattningen.

Under arbetets gång kontrollerades hela tiden om vattnet grumlades upp så mycket att man kunde misstänka att miljögifter tog sig ut ur viken. Vid en särskild mätstation mättes vattenstånd, temperatur och turbiditet var 5:e minut med automatiska sensorer. En datalogger i mätstationen lagrade alla mätdata och kunde alltid nås direkt från kommunens miljökontor. Stationen hade också ett inbyggt larmsystem som varnade när muddringen grumlade upp vattnet för mycket. Under hela tiden som muddringen pågick togs också vattenprover för att kontrollera eventuella läckage genom skärmen och haltuppbyggnad i viken.



Mätsensor för kontroll av temperatur och turbiditet.

Det var inte bara vikens botten som muddrades. Med särskilda, grundgående maskiner rensades också stränderna på vass och förorenade sediment.



Grävuddring av strandnära sediment.

Projektet försenades kraftigt av många olika anledningar. Men i augusti 2003 kunde muddringarna avslutas. Närmare 170 000 kubikmeter förorenade bottensediment hade då tagits upp från viken. Senare på hösten togs länsen och textilskärmen i vikens inlopp bort och arbetet vid viken koncentrerades på att täcka de uppmuddrade massorna efter alla konstens regler. Våren 2004 avslutades det hela med att träd och buskar planterades uppe på den nya skyddsvallen.



Vy från
Örserumsviken
in mot den nya
vallen och
deponin, våren
2004.

Appendix 2. Provtagnings- och analysmetodik

Ur: Ramström C., Hermansson C. 2003. Program för uppföljande referensundersökningar, projekt Örserumsviken 2005-2006, version 1.4 Västerviks kommun

Luft

På områdena placeras 1 stolpe, något högre än 2 m ovan mark, för provtagning av PCB, PAH och kvicksilver. På nya deponin görs dock mätningarna på 2 platser (jmf gamla deponin och sedimentationsbassängen). Provtagning sker med både med filter och PUF för att fånga partikelbundet ämnen och ämnet i gasfas. Mätplatserna är placerade, så gott det går, på samma platser som mättes under referensprovtagningarna 1999-2000.

PCB/PAH

Vid luftprovtagning avskiljs partiklar med ett glasfiberfilter och de gasformiga föreningarna uppsamlas därefter på två seriekopplade polyuretanskumfyllda glasampuller (PUF). Glasfiberfilter och PUF-adsorbenterna analyseras separat.

Filtret monteras i en rostfri filterhållare och PUF:arna ansluts till filterhållaren. Filterhållare och PUF sveps in i aluminiumfolie för att skyddas mot regn och solsken. För att skydda glasampullerna från att knäckas, tejpas filterhållare och PUF:ar efter insvepning i aluminiumfolie på en plankbit. Plankan hängs upp så att insugningen av luft sker ca 2 meter över marknivå. Luften sugs genom filter och PUF:ar med hjälp av en GL 14 glashylsa som kopplas på den sista PUF:en i serien och en 6/4 dekoronslang som ansluts till pumpen. Gasurets mätarställning och aktuell temperatur i luften avläses och noteras i ett provtagningsprotokoll, varefter provtagningen startas.

Pumpen, fabrikat GAST, suger ca 35 – 40 liter/minut genom filter och PUF:ar. Luftmängden mäts med gasur av fabrikat Gallus. Provtagningen sker under ca 10 - 14 dagar varvid cirka 3-600 m³ luft sugs genom filter och PUF:ar. Provtagningsstationen besöks ca 1 gång/arbetsdag samt även några gånger under längre helger. Vid besöken noteras högsta och lägsta samt aktuell lufttemperatur samt passerad luftmängd i provtagningsprotokollet. Sedan tillräcklig luftmängd passerat avbryts provtagningen. PUF:ar och filter slås in i aluminiumfolie, märks med providentitet och sänds till laboratorium för analys. Om det är möjligt att analysera PCB och PAH från samma PUF så görs detta. Separat analys av gasformigt och partikelbundet ämne ska alltid ske vid provtagning direkt i luft, dvs. PUF och filter ska analyseras var för sig.

Gasformigt kvicksilver

Gasformigt kvicksilver i luft provtas med guldfällor bestående av ett kvartsrör fyllt med en blandning av guld och krossat kvartsglas alternativt kvartssand belagt med ett tunt guldsnitt. Provtagningen sker ca 2 meter över markytan. Vid provtagning används ett luftflöde på 0.2 till 0.5 liter per minut. Luftflödet justeras med en nålventil från SVAFAB, modell B-SS4. En pump av fabrikat GAST och ett gasur, fabrikat Gallus, används för att suga luft genom guldfällan och avläsa passerad luftmängd. Alla sammankopplingar mellan guldfälla, nålventil, pump och gasur sker med 6/4 dekoronslang. Vid all hantering av guldfällan används nypåtaga plasthandskar som kastas

direkt efter användning. Gasurets mätarställning och temperaturen i luften avläses och noteras i ett provtagningsprotokoll, varefter provtagningen startas och pågår i 1 timma. Provtagningsstiden kan varieras (beroende på kvicksilvermängden i luften) mellan 0.5 och 5 timmar.

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. Vid all hantering av partikelfällan används nypåtagna plasthandskar som kastas direkt efter användning.

Gasurets mätarställning, aktuell temperatur i luften avläses och noteras i ett provtagningsprotokoll, varefter provtagningen startas. Lämpliga provvolymen är 2000 till 4000 liter, vilket innebär en provtagningsstid på ca 7 – 12 timmar. Sedan tillräcklig luftmängd passerat kvartsfiberfiltret avbryts provtagningen. Provtagning sker vid fyra tillfällen: augusti/september (hög lufttemperatur, låg markfuktighet), november/december (låg lufttemperatur, bar mark), februari (låg lufttemperatur, eventuellt snötäckt mark (dvs snötäcket skall inte tas bort, utan huvorna placeras så att eventuellt snötäcke behålls), april (medeltemperatur, hög markfuktighet). Lufttemperaturer och nederbörd på dygnsbasis tas från SMHI (Gladhammar) för 2005 och 2006.

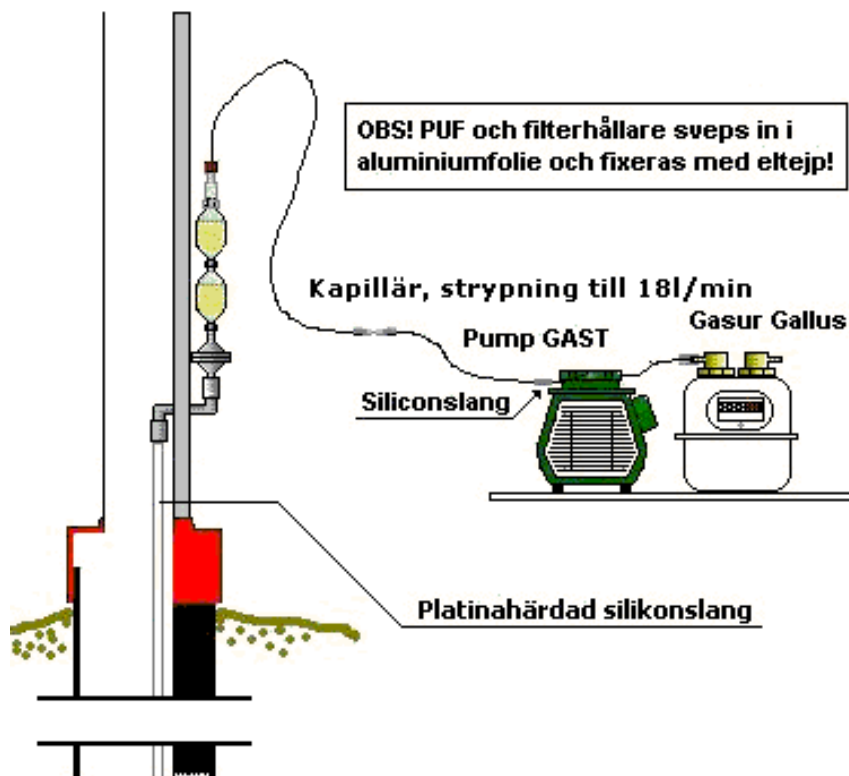
Provtagning av deponigasflödet

Tidiga tester visade att det var svårt att mäta gasflödet från dräneringsröret med hjälp av bälgmätare. Orsaken var troligen att det tryckfall (den strypning) som mätaren orsakar (trots att den är liten) bromsade flödet. Förekomst av svavelvätehaltigt kondens kan också ha försvårat mätningen. En annan mätmetod med mycket lågt tryckfall provades. Metoden (Spiroson-AS™, nnd Medizintechnik AG) är utvecklad för att mäta lungkapacitet m.m. inom medicinsk diagnostik och bygger på ultraljudteknik. Utrustningen är mycket enkel och utgörs av ett kort rör med ca 2 cm inre diameter. Ultraljudpulser sänds medströms och motströms gasflödet och respektive transittid detekteras med hjälp av mikrofoner. Flödesmätningarna har utförts med hjälp av utrustning och personal från IVL.

PCB/PAH

Gasutsläppet på deponin provtas 2 ggr under 2006, en gång på våren och en gång på sommaren. Gasutsläppet på deponin förses med stosor av lämplig storlek så att ett 110 mm HDPE-rör kan monteras. Ingen tätning av gasutsläppet företas utan deponigasen har hela tiden fritt utlopp i luften. HDPE-röret förses med ett hål i sin nedre del, i vilket ett gängat rör i förnicklad mässing monteras. På HDPE-rörets insida förses det gängade röret med en skarvmuff av mässing samt en koppling, vars öppning riktas nedåt. Kopplingarna tätas med teflongängej. På kopplingen träs en siliconslang (Saniflex platinahärdad, Id 1/2", Yd 5/8") som hängs ned i röret ca 0,5 m över deponins yta. På HDPE-rörets utsida förses det gängade röret med en skarvmuff av mässing, med invändig gänga passande de rostfria filterhållare som används i projektet. Tätning av kopplingarna utförs med teflongängej. Filtret monteras i en rostfri filterhållare som gängas på skarvmuffen och PUF:arna ansluts till filterhållaren. Filterhållare och PUF sveps in i aluminiumfolie för att skyddas

mot regn och solsken. För att skydda glasampullerna från att knäckas, tejpas dessa efter insvepning i aluminiumfolie på en plankbit som är fäst på HDPE-röret. Luften sugas genom filter och PUF:ar med hjälp av en GL 14 glashylsa som kopplas på den sista PUF:en i serien med 6/4 dekoronslang. Luftflödet stryps till ca 18 liter/minut med hjälp av en kapillär som ansluts mellan pumpen och PUF:arna. En digital inne/ute termometer med max/minfunktion anbringas på HDPE-rörets utsida och sensorn för utomhusmätning sänks ned till gasutsläppets botten. Gasurets mätarställning och aktuell temperatur i luften samt deponin avläses och noteras i ett provtagningsprotokoll, varefter provtagningen startas.



Skiss över provtagning av PCB och PAH i gasutsläppet.

Pumpen, fabrikat GAST, suger ca 18 liter/minut genom filter och PUF:ar. Luftmängden mäts med gasur av fabrikat Gallus. Provtagningen sker under ca 20 dagar varvid minst 200 m³ luft sugas genom filter och PUF:ar. Provtagningsstationen besöks ca 1 gång/arbetsdag samt även några gånger under längre helger. Vid besöken noteras högsta och lägsta samt aktuella temperaturer samt passerad luftmängd i provtagningsprotokollet. Sedan tillräcklig luftmängd passerat avbryts provtagningen. PUF:ar och filter slås in i aluminiumfolie, märks med providentitet och sänds till laboratorium för analys.

Strypningen av flödet till ca 18 l/minut samt provtagning av deponigas nära gasutsläppets botten görs för att säkerställa att endast deponigasen provtas. Provtagning närmare gasutsläppets utsläppspunkt eller med fullt luftflöde på pumpen (ca 40 l/minut) befaras kunna leda till att utomhusluft dras ned i gasutsläppet och påverkar provtagningen.

Kvicksilver och dimetylkvicksilver

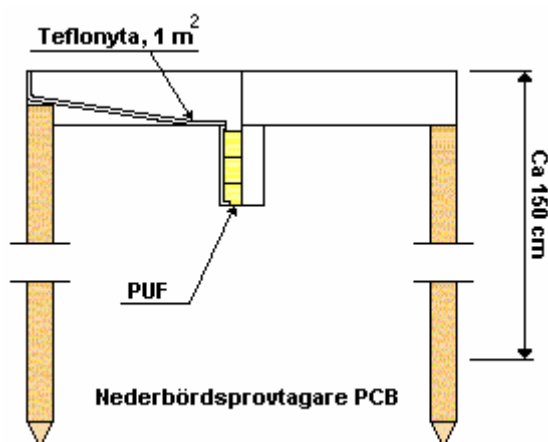
En 6 mm FEP-slang fördes ner genom gasdräneringsröret, se figur 1. Slangens nedre ända (försedd med glastratt) sänktes ner till några dm ovanför dräneringsrörets botten. Med hjälp av en membranpump sögs gas från dräneringen via en kyld kondensfälla ($\approx 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) och genom en kolfälla på vilken gasformigt kvicksilver adsorberades. Två likadana provutrustningar användes parallellt, en för Hg(tot) och en för dimetylkvicksilver (DMeHg). Flödet reglerades med massflödesregulatorer till 360 ml min^{-1} vid Hg(tot) provtagningen och till 150 ml min^{-1} vid DMeHg provtagningen. Utrustningen var placerad i en pallåda som på natten var försedd med lock. En förutsättning för att provtagningen skulle lyckas var att kondens i slangar eller i kolfällan förhindrades eftersom fukt påverkar kolfällans effektivitet. Massflödesregulatorn fungerar dessutom inte i samband med kondens. Rötgasen var troligtvis mättad med fukt (vid temperaturen $\approx 9\text{ }^{\circ}\text{C}$) nere i dräneringen. Det var därför viktigt att se till att mätutrustningens temperatur alltid var högre än $9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vid provtillfället var omgivande temperatur kring 20 grader under dagtid. Under natten sjönk temperaturen under $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ varför provutrustningen värmdes med en värmefläkt. Som ytterligare försiktighetsåtgärd var en iskyld kondensfälla inkopplad före kolfällan. Provtagningarna har genomförts vid ett tillfälle i maj 2006 med hjälp av utrustning och personal från IVL och Chalmers.

Nederbörd

PCB / PAH

Provtagning av PCB / PAH 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 noggrant 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 samt skickas för analys tillsammans med filter som fryses in tidigare. Därpå vidtar en ny provtagningsomgång enligt samma metod.

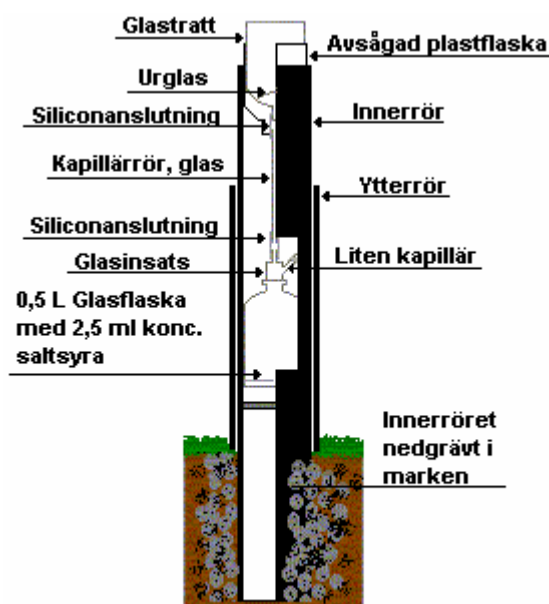


Hg

Provtagning av Hg sker som månadssamlingsprov på två stationer. Det finns två typer av provtagare för Hg beroende på årstid.

Vinterprovtagaren består av en hink, i vilken dubbla 5 l plastpåsar monterats. 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 levereras direkt från IVL. Flaskorna ligger i dubbla förslutna plastpåsar. Flaskorna innehåller en svag syralösning (1% HCl) som hälls ut i anslutning till provtagningen. Därefter hälls kvarvarande nederbörd i påsen i ett mätglas och volymen antecknas. Vid provtagning av Hg och all hantering av utrustningen används nypåtaga plasthandskar för att minimera kontamineringsrisken. Proverna förvaras mörkt och kallt i kylskåp innan leverans sker via företagspaket till IVL i Göteborg. Proverna transporteras tillsammans med kylklampar.

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 glaskapillär rör ner till en 500 ml glasflaska med en konserveringsvätska av 2,5 ml koncentrerad saltsyra. Glasflaskan kan bytas genom ett upptaget hål i plaströret, som under provtagningen skyddas av ett grövre rör som träs över hålet. Efter en månads provtagning byts flaskan och provet skickas märkt med providentifikation för analys. Efter sköljning av glasvarorna med MQ-vatten monteras en ny glasflaska. All hantering av utrustningen sker med nypåtaga plasthandskar för att minimera kontamineringsrisken.



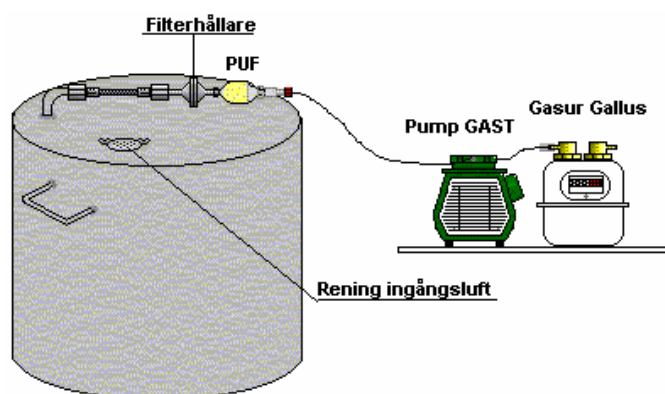
Provtagare för Hg i nederbörd

Kammarprover (Avgång till luft från mark)

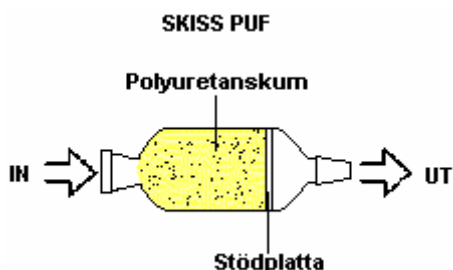
PCB/PAH

På varje station placeras en huv av rostfritt stål enligt nedanstående skiss för provtagning av PCB/PAH i markluft. Utformningen liknar den som Stockholms Universitet använde vid förundersökningen 1997 och som användes vid referensprovtagningarna vid projekt Örserumsviken 1999-2000. Vid provtagning trycks huden ned en bit i marken för att få en bättre tätning. Runt kanten tätas huden med en blandning av sand, bentonitlera och kranvatten. Sanden och bentoniten blandas i de ungefärliga proportionerna 4:1. Under huden placeras givaren till en digitaltermometer (max/min) för att kunna avläsa aktuell lufttemperatur och marktemperaturen inne i huden. Huden förses med ett glasfiberfilter (Whatman GF C) och ett polyuretanskumfilter för att rena ingående luft.

Ett glasfiberfilter (Munktell MG 160) monteras i en rostfri filterhållare som ansluts till provtagningshuden via en 200 mm lång armerad teflonslang med 1/2" rörgång i varje ände. Filterhållaren och teflonslangen gängas på ett kort anslutningsrör från huden. Alla gängningar tätas med teflongängtejp.



Vid provtagningen avskiljs partiklar med glasfiberfiltret och de gasformiga föreningarna uppsamlas i glaskolonner med polyuretanskumfyllning, PUF.



På filterhållaren ansluts två PUF:ar i serie för att undvika ev genomslag i polyuretanskumfyllningen. Filterhållare och PUF:ar sveps in i aluminiumfolie till skydd mot partiklar och fukt. Den sista PUF:en i serien kopplas med en GL 14 glashylsa och 6/4 dekoron-slang till en pump, fabrikat

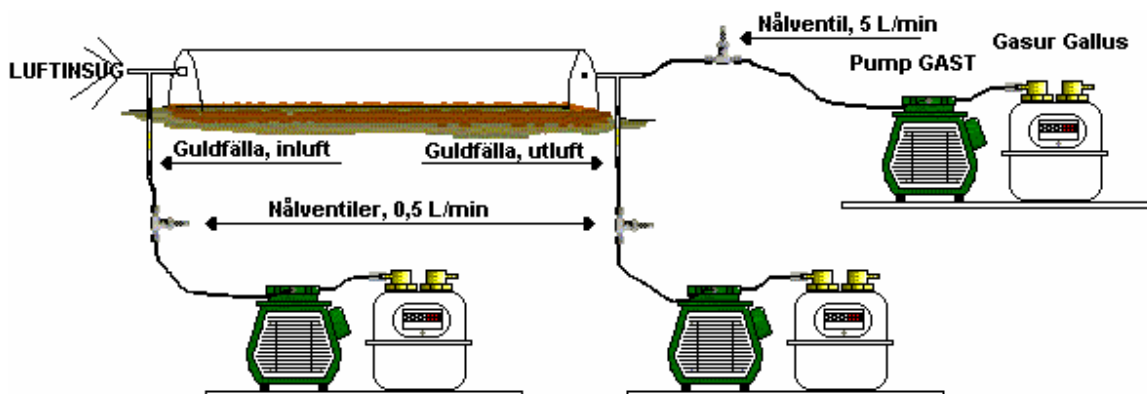
GAST, som sammankopplas med ett gasur, fabrikat Gallus. Hela stationen skyddas med en fritt hängande presenning.

Gasurets mätarställning och max/min temperatur under dygnet avläses och noteras i ett provtagningsprotokoll.

Provtagningen sker under ca 10 - 14 dagar varvid cirka 3-600 m³ luft sugas genom filter och PUF:ar. Provtagningsstationen besöks ca 1 gång/arbetsdag och även några gånger under längre helger. Vid besöken noteras högsta, lägsta samt aktuell temperatur i luft och mark i huven samt passerad luftmängd i provtagningsprotokollet. Sedan tillräcklig luftmängd passerat avbryts provtagningen. PUF:ar slås in i aluminiumfolie, märks med providentitet och sänds till laboratorium för analys. Om det är möjligt att analysera både PCB och PAH från samma PUF görs detta.

Totalkvicksilver

På varje station placeras en huv, gjord av plexiglas för provtagning av totalkvicksilver i markluft.



Utrustningen som valts är densamma som användes vid referenskontrollmätningarna som genomfördes 1999-2000. Val och konstruktion av filter och huvar har skett i samråd med länsstyrelsen i Kalmar och IVL som ansvarar för analyserna av tagna prover. Som filter har valts guldfällor. Guldfällorna består av ett kvartsrör fyllt med en blandning av guld och krossat kvartsglas alternativt kvartssand belagt med ett tunt guldsikt.

Guldfälla, kvartssand och 24 karats guldbitar



Guldfälla, kvartssand belagt med tunt guldsikt



Huven tätas mot marken med en blandning av sand, bentonitlera och kranvatten. Sanden och bentoniten blandas i de ungefärliga proportionerna 4:1. I plexiglashuvens båda ändar ansluts T- rör (PX-rör) i glas. Guldfällorna ansluts till T- rören både på ingående och utgående luft från

plexiglashuven. Vid montering av guldfällorna skall strypningen på guldfällan placeras närmast pumpen. För att undvika kontaminering används nypåtagna plasthandskar vid all hantering av guldfällorna.

Varje guldfälla ansluts med 6/4 dekoronslang via en nålventil (B-SS4) till varsin pump, fabrikat GAST och gasur, fabrikat Gallus. Nålventilernas funktion är att strypa luftflödet till 0,2 – 0,5 liter/minut. Slutligen ansluts en GAST- pump med gasur Gallus till plexiglashuvens ena ände via en nålventil (B-4MG). Denna pumps funktion är att suga ett s k supportflöde med ca 5 liter/minut genom huven under provtagningen.

Samtliga gasur samt termometer avläses och värdena antecknas i provtagningsprotokollet. Guldfällornas nummer förs in i provtagningsprotokollet under in- och utluft. Därefter startas provtagningen som fortgår under 1 timma. Provtagningsstiden kan varieras mellan 0,5 och 5 timmar, beroende på kvicksilvermängden i luften som avgår. Efter provtagningsstidens slut tas guldfällorna in och gasurens värden avläses och antecknas i provtagningsprotokollet.

Efter provtagningen tas huvar och presenningar bort. Detta för att undvika att påverka området alltför mycket i förhållande till omgivande mark.

Mark

I anslutning till varje plats där huvarna placeras tas även markprover. Markproverna tas vid ett tillfälle vid den första provtagningen av markavgång. Ett prov tas 0-10 cm för analys av PCB, PAH, torrsubstans och glödförlust (totalt 12 prov) och ett prov för totalkvicksilver, torrsubstans och glödförlust (totalt 12 prov).

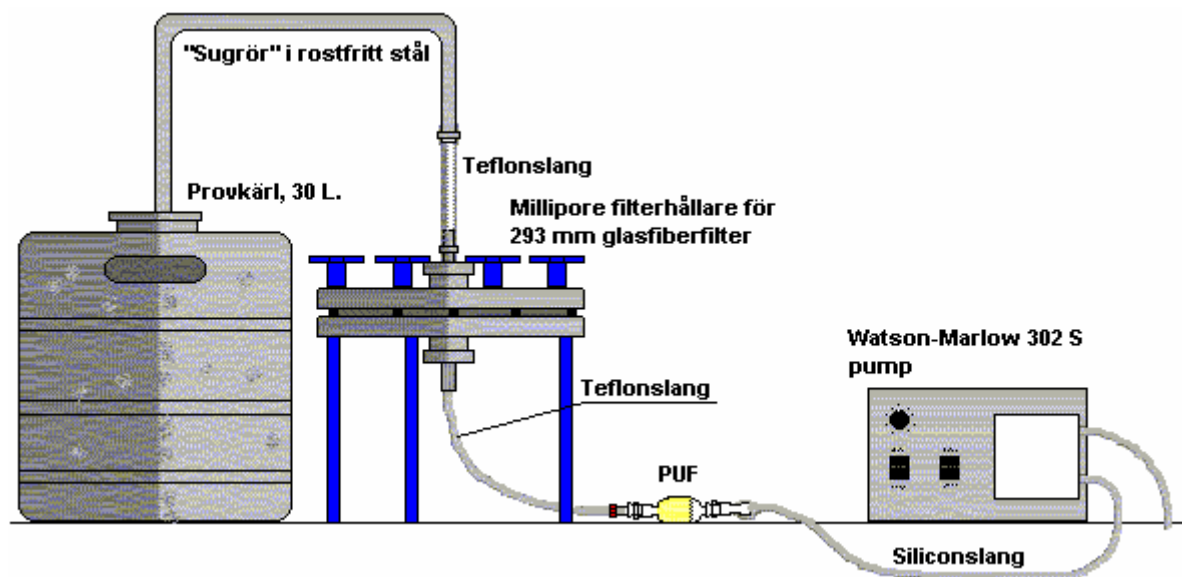
Ett prov tas 0-10 cm för analys av metaller för att kontrollera nytillförd jord (totalt 12 prov). Ett prov 0- 10 cm tas för analys av porositet, vattenmättnad, torrsubstans och glödförlust vid varje provtagningsstillfälle av markavgång av PCB/PAH samt Hg. (totalt 48 prov).

Vatten

Vattenprover hämtas med hjälp av en 12 volts dränkbar pump (AWIMEX, Amazon 15 S) försedd med en mjuk silikonslang (Saniflex platinahärdad, Id 1/2", Yd 5/8") och fördelas i respektive provkärl. Provslang och pump sköljs efter varje provtagningsomgång med ca 30-50 l kranvatten. Pump och slang får därefter självtorka.

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 hålls 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.



Filter och PUF märks och slås in i aluminiumfolie och förvaras fryst till leverans sker med företagspaket till IVL i Göteborg. Proverna transporteras med kylklampar.

Efter varje provtagningstillfälle sker vattenfiltreringen av upptagna prover i följande ordning:

Vassbäcksån --> Idö, yta---> Idö, botten --> Örserumsvikens mynning, yta ---> Örserumsvikens mynning, botten

Innan filtrering samt efter avslutad filtrering sköljs alla filterdelar med 95% etanol och därefter filtreras ca 2-3 l kranvatten.

Prov för Hg samlas i syradiskade Teflonflaskor som levereras direkt från IVL. Flaskorna ligger i dubbla förslutna plastpåsar. Flaskorna innehåller en svag syralösning (1% HCl) som hålls ut i anslutning till provtagningen. Vid provtagning av Hg används nypåtagna plasthandskar för att minimera kontamineringsrisken. Proverna förvaras mörkt och kallt i kylskåp innan leverans sker via företagspaket till IVL i Göteborg. Proverna transporteras tillsammans med kylklampar.

Analysmetoder

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, 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 internstandard bestående av, bb-binaphtyl, PCB 53 och PCB 208.

Samtidigt med att proven togs ut för analys av de organiska föreningarna invägdes också sediment för bestämning av torrsubstans, TS och glödrest, GR.

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.

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 uppskattats 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. PAH-fraktionen fördes över till ett mer polärt lösningsmedel (metanol) före analys.

PAH-analyserna utfördes på en vätskekromatograf av modell Varian Pro Star, M240 försedd med en fluorescensdetektor, Pro Star 363, Varian. Den analytiska kolonnen har en "reversed phase"-typ av stationärfas, C₁₈ på 5 µm partiklar. Vid denna referensomgång utfördes inga analyser med GC-MS.

Kvalitetskontroll

IVLs laboratorium är ackrediterat för den uppberednings- och analysmetodik som har använts för PCB. När det gäller PAH är IVL ackrediterat för analys med HPLC-teknik.

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

Renheten vid uppberedningen 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 variera mellan olika analyser. För att kontrollera brus och andra störningar analyserades vid jämna mellanrum, förutom standarderna, även rent lösningsmedel.

I syfte att kontrollera hur uppberedning 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
	µg/g	µg/g	µg/g
Phenanthrene	5.2	5.6	4.7
Anthracene	0.38	0.31	0.35
Fluoranthen	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)flouranthene	3	3.7	3.5
Benzo(k)flouranthene	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 PCB utnyttjades 30 g sediment.

I nedanstående tabell visas koncentration och relativ standardavvikelse

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 Hg⁰ atomer i en inert Ar-gasström. Kvicksilvret separeras från lösningen genom reduktion av i uppslutningen befintlig Hg^(II) till Hg⁰ med hjälp av SnCl₂. Provet avbubblas med Hg-fri N₂-gas och Hg⁰ fångas på en guldfälla (provfällan). I avsikt att ytterligare förkoncentrera provet samt minska interferenser överförs kvicksilvret via termisk desorption till en andra guldfälla, analysfällan. I det slutliga analyssteget desorberas analysfällan termiskt och Hg⁰ 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 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 flödehastighet 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 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).

Fysikalisk-kemiska egenskaper för modellerade substanser erhöles från SRC, Mackay & Callcott (1998), Ten Hulscher et al., (1992), Shiu & Ma (2000), samt Wania (pers.comm)

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 volatiliseringsprocessen, 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):

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

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

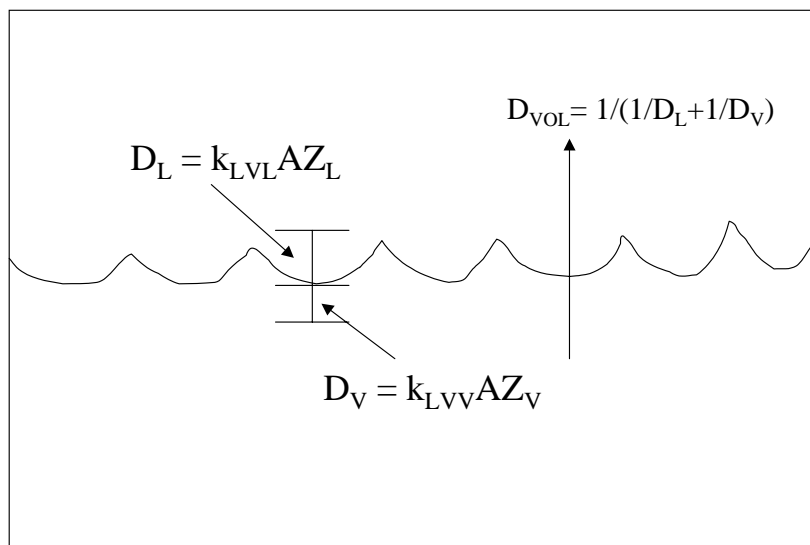
$$Z_{\text{vatten}} = Z_V = 1/H \quad (5)$$

där H = Henry's Lags konstant (Pa m³/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 2 visar principen för volatilisering från vatten och förklarar även var respektive k -värde bestämmer transporten.



Figur 2. 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).

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

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

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.

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 (Pa m³/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.

Referenser

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