

IDENTIFIERING OCH KVANTIFIERING AV KÄLLOR TILL KVICKSILVER OCH DIOXINER I SYSTEMET LELÅNG – BENGTSBROHÖLJEN

Rapport nr EKA 2002:6

Bengtsfors kommun

2003-10-03

Författad av

Per Östlund, Studsvik RadWaste AB¹

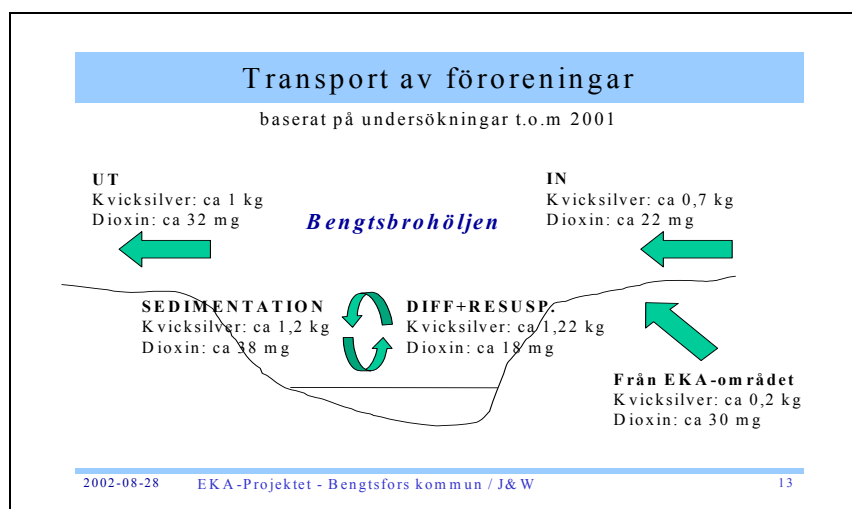
¹ Uppdragsledare tjänst B, Hydrologi och sedimentologi

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

INNEHÅLLSFÖRTECKNING	2
BAKGRUND	3
ÖVERGRIPANDE MÅL OCH SYFTE	4
KOMPLETTERANDE UTREDNINGAR	4
HISTORISK KÄLLINVENTERING	5
BAKGRUND OCH MÅLSÄTTNING	5
Kvicksilver	5
Dioxiner	7
Övriga föroreningar	9
RESULTAT	9
PROVTAGNING AV LELÅNGS VATTEN OCH SEDIMENT	11
MÅLSÄTTNING	11
GENOMFÖRANDE	11
Vattenprovtagning och analys	11
Sedimentprovtagning och analys	11
RESULTAT	13
Vattenprovtagning	13
Sedimentprovtagning	15
PROVTAGNING AV BÄCKVATTEN PÅ OLIKA AVSTÅND FRÅN EKA	20
BAKGRUND	20
MÅLSÄTTNING	20
GENOMFÖRANDE OCH RESULTAT	20
ÖVERGRIPANDE SLUTSATSER	22
REFERENSER	23

BAKGRUND

Stora insatser har riktats mot att kartlägga föroreningssituationen på EKA-området och spridningen från detta till Bengtsbrohöljen. Arbetet kompliceras kraftigt av att både kvicksilver (Hg) och dioxiner (dioxiner och furaner) förs in i Bengtsbrohöljen från icke identifierade källor uppströms Bengtsbrohöljen. Resultaten från tidigare undersökningar fram t.o.m. 2001, beträffande Hg- och dioxin-flöden in och ut från Bengtsbrohöljen sammanfattas i Figur 1.



Figur 1: Transport av kvicksilver och dioxin genom Bengtsbrohöljen (Bengtsfors kommun/J&W, 2002)

Det förefaller som om icke identifierade källor uppströms Bengtsbrohöljen bidrar med större föroreningsmängder än de från EKA-området. Dessa källor bör därför identifieras och kvantifieras eftersom effekten av planerade åtgärder på land, syftande till att minska spridningen ut i sjön, annars blir svår att verifiera. Eventuella åtgärder för Bengtsbrohöljens sediment bör sannolikt också övervägas noga eftersom risken för återkontaminering från andra källor än EKA är uppenbar.

I dag finns inga industrier verksamma kring vattensystemen uppströms Bengtsbrohöljen. Tidigare, under perioden före sekelskiftet fram till 1960-talet var ett antal industrier verksamma i anslutning till vattensystemet. Verksamheten i dessa var till en början kopplad till järn- och järnmalmshandling, och senare i allt större omfattning till skogs- och trähantering samt massa- och papperstillverkning. Lokaliseringen var beroende av tillgången på skogsråvara, processvatten samt energi från vattenkraftverk belägna i avsnörningarna mellan sjöarna i systemet.

Frånvaron av idag verksamma industrier i området föreslår därför att de uppmätta flödena av kvicksilver och dioxiner från Lelång till Bengtsbrohöljen härrör från antingen gamla emissioner och utsläpp upplagrade i mark och sediment, och/eller från långväga lufttransporterade emissioner.

ÖVERGRIPANDE MÅL OCH SYFTE

Det övergripande målet för utredningen är att identifiera och om möjligt kvantifiera de källor utöver EKA-området som bidrar till spridningen av vattenburna föroreningar till och från Bengtsbrohöljen. Den ökade förståelsen syftar till att utgöra underlag för att föreslå åtgärder riktade mot spridningen av föroreningar från EKA samt för att utgöra ett underlag för att följa upp effekter av genomförda åtgärder.

Många slutsatser i denna rapport bygger på resultaten från provtagning och analyser av vattenprover. Halterna av analyserade komponenter, t.ex. metaller och organiska ämnen, är generellt mycket låga i vatten, och uppmätta halter ligger ofta nära de anlitade laboratoriernas detektionsgränser och därmed rapporteringsgränser. Analyserna är därför komplicerade. Trots att de anlitade laboratorierna i stor utsträckning är ackrediterade enligt SWEDAC, och därmed kan förväntas leverera högkvalitativa resultat, så skiljer sig sannolikt analysresultaten åt, beroende på vilket laboratorium som anlitas. En orsak till detta kan vara att laboratorier använder olika metoder för provberedning och slutbestämning. Till denna möjliga osäkerhet kommer osäkerheter kopplade till fältprovtagning och provhantering. Det bör därför generellt manas till en viss försiktighet när det gäller jämförelser mellan vattendata från olika provtagningar och analyser.

KOMPLETTERANDE UTREDNINGAR

Med utgångspunkt från diskussionen ovan och Figur 1 så kvarstår en stor mängd frågor kopplade till föroreningstransporten till och från Bengtsbrohöljen, från källor andra än EKA. Följande kompletterande utredningar har därför genomförts:

1. Historisk källinventering (sid. 5-9)
2. Provtagning av Lelångs vatten och sediment (sid 10-18)
3. Provtagning av bäckvatten på olika avstånd från EKA (sid 19-20)

HISTORISK KÄLLINVENTERING

BAKGRUND OCH MÅLSÄTTNING

Bakgrunden till inventeringen har varit att finna förklaringar till de betydande mängder Hg och dioxiner som enligt tidigare undersökningar transporteras från Lelång till Bengtsbrohöljen.

Målsättningen är att utifrån ett historiskt perspektiv identifiera tidigare industriella aktiviteter i området uppströms EKA samt att svara på frågan vilka källor som kan tänkas bidra till de konstaterade föroreningsflödena in till Bengtsbrohöljen.

I texten nedan sammanfattas under respektive rubrik verksamheter som, utifrån ett teoretiskt perspektiv, kan ha bidragit med olika typer föroreningar.

Kvicksilver

Kvicksilver (Hg) är en metall som, till skillnad mot andra metaller, är flytande vid normalt tryck och temperatur. Kvicksilver förekommer även i luft som elementär kvicksilverånga (Hg^0) eller i oxiderade former emitterade från förbrännings- eller industriprocesser (t.ex. HgCl_2). Kvicksilver i luft kan spridas långa vägar, längst som kvicksilverånga. Det atmosfäriska nedfallet av kvicksilver i Sverige följer en syd-nordlig avtagande gradient. I syd är nedfallet med nederbörd ca 10 g/km^2 och i norr ca 4 g/km^2 (Naturvårdsverket, 1997). Vid Rörvik på Sveriges västkust, inte alltför långt ifrån Bengtsfors, mäts depositionen av Hg. Depositionen har under perioden 1995–2000 varierat mellan 4,4 och $9,0 \text{ g/km}^2$ per år, med ett årsmedelvärde om $7,0 \text{ g/km}^2$ (EMEP, www.ivl.se/miljo/projekt/emep).

Oxiderat kvicksilver (Hg^{2+}) kan under vissa omständigheter bindas till organiska ligander. Av dessa organiska former har monometylkvicksilver ($(\text{HgCH}_3)^+$, ”Met-Hg” eller bara ”metylkvicksilver”), tilldragits sig störst intresse på grund av dess stora toxicitet och förmåga att upplagras i vävnader, jämfört med oorganiska former. I litteraturen har olika naturliga bildningsmekanismer föreslagits, och den sannolikt mängdmässigt viktigaste i recipienter är kopplad till bakteriella processer i syrefattiga sediment (Parkman *et al.*, 1994). Även Met-Hg transporteras atmosfäriskt och deponeras över Sverige. Vid Rörvik på Sveriges västkust mäts depositionen av Met-Hg, vilken har under perioden 1995–2000 varierat mellan 0,03 och $0,193 \text{ g/km}^2$, med ett årsvis medelvärde om $0,09 \text{ g/km}^2$ (EMEP, www.ivl.se/miljo/projekt/emep). Andelen Met-Hg av totalt Hg i nederbörden har under perioden i genomsnitt varit 1,3 %.

Kvicksilver har använts industriellt för olika ändamål på grund av dess fysikaliska/kemiska egenskaper, t.ex. i elektriska utrustningar som kontakter och brytare, i tryckövervakningssystem (manometrar), för amalgameringsprocesser (t.ex. vid guldvaskning i tredje världen) samt som elektroder (t.ex. inom kloralkaliprocessen). Kvicksilvers toxiska egenskaper har bl.a. utnyttjats för betning av utsäde samt för att förhindra växt av alger, svampar och bakterier i rörsystem, ofta i processer i varma och blöta miljöer såsom i pappers- och massafabriker. Stora mängder har också använts under 50- och 60-talen för att möjliggöra lagring och långa transporter av pappersmassa, främst slipmassa (mekanisk massa). Orsaken till användandet i slipmassa är att denna massa till skillnad från kemisk massa (sulfat- eller sulfat-) har varit svårare att avvattna vilket inneburit en gynnsam miljö för massanedbrytande organismer (pers kom. Freyschuss; Brynze; Oregestad).

Kloralkali – EKA

Närheten till vattenkraft i området ledde till att en elektrokemisk kloralkalifabrik (EKA) fördes upp och togs i bruk i Bengtsfors 1897, men lades ner 1925. Under driften producerades ca 700 ton klor/år. Fabriken var belägen på ett utfyllnadsområde i Bengtsbrohöljens nordostligaste del, gränsande till sjön Lelång. Under driften vid EKA användes i elektrodprocessen kvicksilver som anod och omväxlande grafit, bly och platina som katod. Under drift bildades kvicksilverinnehållande restprodukter, vilka spilldes/tippades på fabriksområdet närmast Bengtsbrohöljen. Cellhallen där elektrolysen pågick var till delar öppen vilket resulterade i att skogen på bergsryggen nordost om fabriken, enligt vittnesmål, ofta var inhöljd i gul-grön dimma och avlövad. Det kan därför inte uteslutas att gasformigt eller luftburet kvicksilver spreds från fabriken. Verksamheten i kloralkalifabriken har generellt bidragit, och bidrar även idag, till en sannolikt betydande belastning av Hg på sjön.

Betning av utsäde

Enligt vittnesmål vid ”öppet hus på EKA området” den 02-08-29 har utsäde betats i anslutning till gamla kvarnar i Blomsjösystemet öster om Lennartsfors för ca 50 år sedan. Enligt vittnesmålet tillsattes ett ”rött pulver” (cinnober, HgS ??) till utsäde under omrörning. Det är dock oklart hur omfattande denna hantering var. Blomsjösystemet mynnar ut i Lelång vid Blomma mellan Lennartsfors och Gustavsfors.

Pappers- och massafabriker

I vattensystemen uppströms Bengtsbrohöljen (Foxen-Lelång) har ett antal pappers- och massa-industrier varit aktiva från slutet av 1800-talet fram till 1964 (Nisser och Sjunnesson, 1973; se Tabell 1).

Tabell 1. Pappers- och massa fabriker norr om Bengtsbrohöljen (Nisser och Sjunnesson, 1973).

	Sjö	Produkt	Kommentar	Ägare
I drift år 1900				
Hånsfors		papper		?
Töcksfors	Foxen	slipmassa		?
Lennartsfors (fr 1886)	Lelång	slipmassa		J. N Biesèrt & Son
Gustavsfors	Lelång	sulfatmassa		?
I drift år 1921				
Hånsfors		papper		Sannes Söner AB
Töcksfors	Foxen	slipmassa	Hg tillsatt ?	Sannes Söner AB
Lennartsfors (till 1940)	Lelång	slipmassa	Hg tillsatt ?	Lennartsfors AB
Gustavsfors	Lelång	sulfatmassa		Gustavsfors Fabriks AB
Bengtsfors	Lelång	sulfitmassa	klorblekt, dioxiner ?	Bengtsfors Sulfit AB
I drift 1950				
Hånsfors		papper		Hånsfors Bruk AB
Bengtsfors (till 1964)	Lelång	sulfitmassa	klorblekt, dioxiner ?	Bengtsfors Sulfit AB
I drift 1972				
-				

Trots att slipmassa tillverkats i anslutning till sjösystemet norr om Bengtsbrohöljen (Tabell 1) så är det inte troligt att kvicksilver tillsatts producerad massa med syftet att förhindra rötangrepp eftersom användningen i Sverige generellt kom igång efter det att produktionen lagts ner i de aktuella fabrikena (Töcksfors, Lennartsfors). Det finns därför inga klara tecken på att kvicksilver använts i samband med massalagring i området. Användning av Hg för andra ändamål i fabrikena kan dock inte uteslutas.

Dioxiner

Dioxiner (och furaner) är grupper av klorerade persistenta och mycket toxiska organiska ämnen. Både dioxiner (CDD, klorerade dibenso –p-dioxiner) och furaner (CDF, klorerade dibensofuraner) förekommer i olika kemiska varianter med liknande och toxiska egenskaper, s.k. kongener. Respektive kongen kan i sin tur förekomma i olika kemiska varianter, isomerer. Olikheterna utgörs av placering och antal kloratomer påhängda två olika aromatiska tricykliska grundskelett, ett för dioxiner och ett för furaner. Teoretiskt kan man tänka sig 210 olika varianter, men i praktiken analyseras sju dioxiner och tio furaner. Den relativa sammansättningen av dessa ämnen med respektive kongen och dess isomerer är till delar källtypisk.

Den bedömda toxiciteten varierar mellan de olika kongenerna. Kongenen 2,3,7,8-TCDD bedöms vara den mest toxiska och jämförelser mellan olika kongener underlättas därför genom användning av s.k. Toxiska ekvivalentfaktorer. I Tabell 2 ges exempel på två internationella system med ekvivalentfaktorer för omräkning till TCDD-ekvivalenter. Tabellen kan tolkas som att t.ex. OCDD är endast 1/10 000 så toxisk som 2,3,7,8-TCDD (WHO-TEF).

Tabell 2. Toxiska ekvivalensfaktorer för omräkning till 2,3,7,8-TCDD ekvivalenter.

	WHO-TEF	I-TEF
2378-TCDF	0.10	0.10
2378-TCDD	1.00	1.00
12378-PeCDF	0.05	0.05
23478-PeCDF	0.50	0.50
12378-PeCDD	1.00	0.50
123478-HxCDF	0.10	0.10
123678-HxCDF	0.10	0.10
123789-HxCDF	0.10	0.10
234678-HxCDF	0.10	0.10
123478-HxCDD	0.10	0.10
123678-HxCDD	0.10	0.10
123789-HxCDD	0.10	0.10
1234678-HpCDF	0.01	0.01
1234789-HpCDF	0.01	0.01
1234678-HpCDD	0.01	0.01
OCDF	0.0001	0.001
OCDD	0.0001	0.001

Dioxiner och furaner tillverkas inte industriellt och har heller ingen känd användning. Bildningen sker därför oavsiktligt, t.ex. vid förbränning, i kemiska processer eller till och med genom naturliga processer (för en genomgång, se Ferrario *et al.*, 2000; Isosaari *et al.*, 2002). Bildning till följd av förbränning leder till en atmosfärisk spridning, och man kan därför förvänta mätbara halter i områden långt ifrån punktkällor.

Kommersiellt använda kemikalier kan vara förorenade av dioxin. Oktaklordibensdioxin (OCDD) är en vanligt förekommande förorening i pentaklorfenol (PCP) (Rappe *et al.*, 1997), vilken har använts i betydande omfattning, som pesticid för impregnering av trä, internationellt och i Sverige.

Bildning av dioxiner (och furaner) kan förväntas då klor använts som blekningskemikalie vid pappersmassatillverkning. Typiska kongener bildade vid klorblekning av massa är 2,3,7,8-tetra CDF och 2,3,7,8-tetra CDD (Rappe *et al.*, 1997). Det kan inte heller uteslutas att även andra

klorerade och potentiellt toxiska och persistenta ämnen bildats. Blekt sulfitmassa (viskosmassa) har tillverkats av Bengtsfors sulfittfabrik fram till nedläggningen, 1964 (Tabell 1).

Strax norr om Bengtsfors, i samhället Kråkviken, har Banverket fram till 1951 drivit en anläggning för impregnering av syllar och ledningsstolpar. Använda kemikalier är i första hand kreosot och CCA- (koppar-krom-arsenik). Fenoler har dock påvisats i grundvattenprov (Eriksson, Banverket, pers. kom.), vilket föreslår att även klorerade fenoler såsom PCP kan ha använts.

Under driften i EKA användes grafit som elektrod i elektrodprocessen, och under drift genererades grafitinnehållande avfall, vilket spilldes/tippades på fabriksområdet närmast Bengtsbrohöljen. I avfallet och i närvaron av klor har betydande mängder dioxiner bildats. Spridningsvägarna för detta dioxin är inte klarlagda. Det kan inte heller uteslutas att även andra klorerade ämnen bildats.

Tidigare undersökningar i recipienter till kloralkaliindustrier visar på en anrikning av *tetra-* och *penta-*klorerade furaner relativt dioxiner, i jämförelse med andra naturliga eller antropogena källor (Andersson, Umeå universitet, pers. kom.).

Dioxiner och furaner har extremt låg vattenlöslighet. Detta innebär att uppmätta halter i vatten speglar förekomsten av dioxinbärande partiklar, snarare än förekomsten av lösta dioxiner i vattnet.

Övriga föroreningar

I sulfittmassaprocessen används sulfit för att lösa upp och avskilja ligninet från koklösningen och kvar blir cellulosan. Processen förutsätter därför tillgång på sulfit vilket ofta tillverkades lokalt i anslutning till massafabriken med antingen sulfidmalm (kiser) eller elementärt svavel som svavelkälla. Då kiser används för framställning av sulfit bildas en lättvittrad restprodukt, kisaska, med stort innehåll av olika metaller t.ex. Fe, As, Pb och Cu men även Hg. Hanteringen av kiser och svavel har generellt bidragit till spridning av metaller och försurning på många håll i Sverige. I sulfittmassafabriken i Bengtsfors har, åtminstone, elementärt svavel använts. Det är därför möjligt att mark- och sedimentområdet i anslutning till sulfittfabriken i Bengtsfors är förorenad med svavel och, eventuellt, metaller.

Långt tillbaks i tiden före sekelskiftet (1900) har två järnbruk/masugnar varit verksamma i Lennartsfors respektive Gustavsfors. Det är i dagsläget inte klart vilken miljöbelastning denna verksamhet kan ha bidragit med.

I regionen har ett antal sågar/träindustrier varit verksamma. Det kan inte uteslutas att skogsindustri-typiska organiska ämnen kan ha spridits ner till Bengtsbrohöljen.

RESULTAT

Enligt diskussionen ovan samt Tabell 1 framkommer att Hg troligen inte har använts vid hantering och lagring av slipmassa i Töcksfors och Lennartsfors, därför att denna typ av Hg-användning generellt kom igång i stor skala något senare. Behovet av konservering var dock uppenbart då stora mängder slipmassa exporterades från Lennartsfors till i första hand England under 30- och 40-talen (Nisser och Sjunnesson, 1973). Enligt Freyschuss (pers kom.) är det mindre troligt att Hg tillsatts

den kemiska massa från Bengtsfors respektive Gustavsfors, men det kan inte heller uteslutas. Provtagning av vatten och sediment med avseende på Hg har därför genomförts utanför Töcksfors, Lennartsfors, Gustavsfors och sulfittfabriken i Bengtsfors. Vattenprovtagning ger en ”ögonblicksbild” av pågående flöden och emissioner medan sedimentundersökningar ger en bild av hur fastläggningen, och därmed källstyrkan, varierat över tiden.

Den rapporterade Hg-betningen av utsäde i Blomsjösystemt öster om Lennartsfors har också följts upp genom vattenprovtagning vid den punkt där vatten från Blomsjöarna når Lelång. Även sediment har provtagits.

Möjliga emissioner av antingen kvicksilverånga eller oxiderade kvicksilverformer kan mycket väl ha spridits från EKA-anläggningen till omgivningarna. Den dominerande storskaliga vindriktningen är vindar från sydväst. Det innebär att luftburet kvicksilver från EKA mycket väl kan ha deponerats i närområdet till EKA, och i synnerhet uppströms EKA i Lelång för att på så sätt bidra till uppmätta flöden ner till Bengtsbrohöljen. Provtagning och analys av avrinningsvatten i bäckar från skogs-/bergsområdet i olika riktning från EKA med syftet att uppskatta luftspridning har därför genomförts. Provtagning av bäckvatten har gjorts för att särskilja olika källor (EKA och övriga).

Beträffande dioxiner har två möjliga källor, utöver långväga atmosfärisk transport, teoretiskt kunnat föreslås. Den ena är den nedlagda impregneringsanläggningen i Kråkviken och den andra är den nedlagda sulfittmassafabriken i Bengtsfors. Dioxinanalyser ingår därför i de genomförda vatten- och sedimentanalyserna i Lelång.

PROVTAGNING AV LELÅNGS VATTEN OCH SEDIMENT

MÅLSÄTTNING

Målsättningen för undersökningen var att verifiera förekomsten av historiska och andra källor till Hg och dioxiner i Lelångs vatten och sediment.

GENOMFÖRANDE

Stationsval enligt diskussion ovan, se Figur 2, karta.

Vattenprovtagning och analys

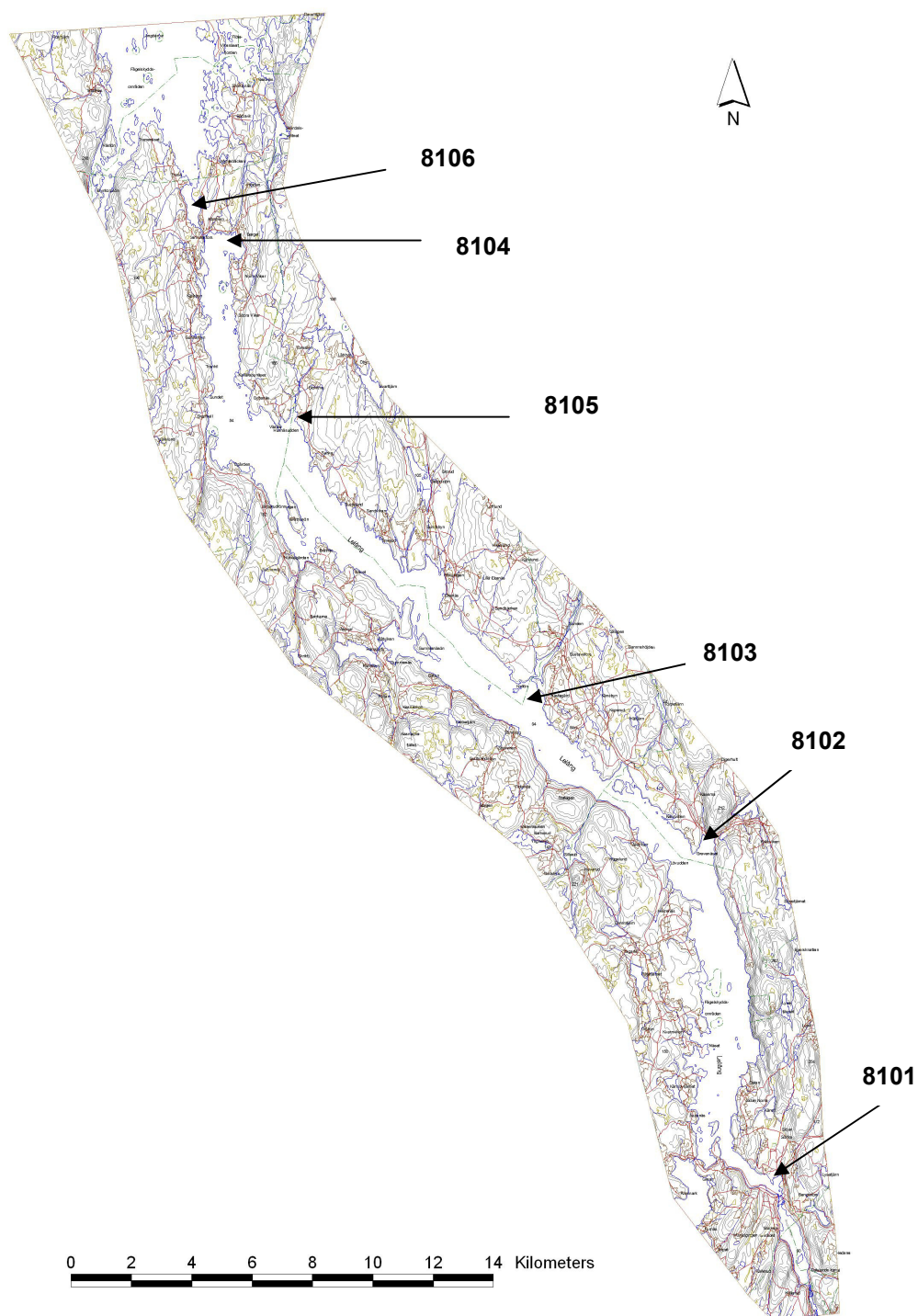
Olika metoder användes för provtagningarna av vatten för Hg- respektive dioxinanalys. I båda fallen provtogs strandnära ytvatten (Hg: 0-50 cm, dioxin: ca 100 cm) vid samma stationer i Lelång, strax söder om Lennartstors och Gustavstors, i Kråkviken på den östra sidan om viken samt på den södra sidan om viken mitt emot den nedlagda sulfittfabriken i Bengtstors. Prov för Hg-analys togs även vid Blomma, mellan Lennartstors och Gustavstors, där Blomsjösystemet mynnar ut i Lelång

Prover för kvicksilveranalys inhämtades med Ruttnerhämtare och överfördes till teflonflaskor. Analyser av både filtrerat och ofiltrerat prov gjordes av IVL (atomadsorbitionsspektrofotometer) samt av Analytica (högupplösande ICP-MS).

För dioxinanalyser pumpades ca 800 l vatten genom membranfilter, vilka sparades för analys. Analyserna gjordes av Umeå universitet, Kemiska institutionen, avd för Miljö kemi. Till proverna sattes ¹³C- märkta standarder, före extraktion med soxhlet. Analyserna utfördes på en högupplösande gaskromatograf kopplad till en högupplösande masspektrometer (HRGC/HRMS). Rapportering görs av både specifika kongener samt omräknat till TCDD-ekvivalenter.

Sedimentprovtagning och analys

Stationer för sedimentprovtagning valdes i anslutning till stationerna för vattenprovtagning, ca 100 m ut från stranden. Utöver dessa stationer valdes även en station i sydligaste delen av Foxen, sjön direkt norr om Lelång. Proverna togs från is med Kajak gravitationsprovtagare (in. diam 5,5 cm) ner till maximalt djup (ca 15 –40 cm). Skivning av proverna till polyetenburkar gjordes i fält. Analyser gjordes av Analytica (ICP-MS, GC-MS) med avseende på grundämnen (metaller) och dioxiner/furaner.



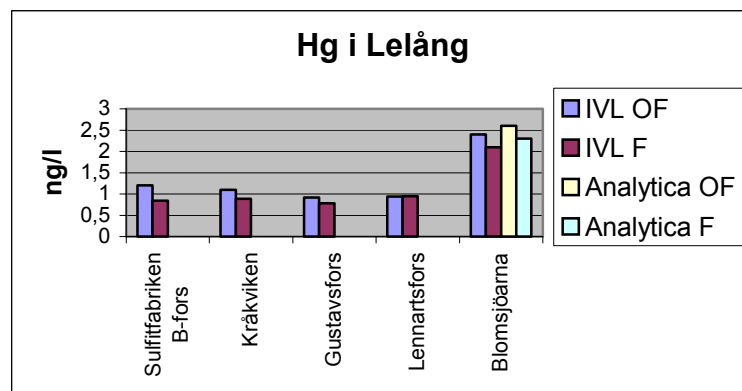
Figur 2: Karta över provtagningsstationer i Lelång och södra Foxen (Station 8101 = den nedlagda sulfittfabriken i Bengtsfors, 8102 = Kråkviken, 8103 = Gustavsfors, 8104 = Lennartsfors, 8105 = Blomma där Blomsjösystemet mynnar i Lelång, 8106 = sydligaste Foxen).

RESULTAT

Vattenprovtagning

Kvicksilver i vatten

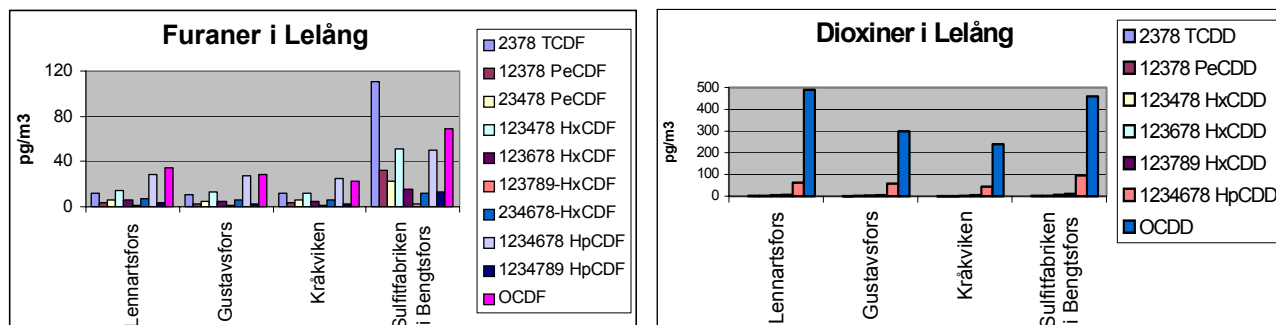
I Figur 3 redovisas uppmätta Hg-halter i ytvattenprov från respektive station i filtrerade samt ofiltrerade prover. Av figuren framgår att Hg-halterna rapporterade av IVL är de samma utanför Lennartsfors, Gustavsfors, Kråkviken samt utanför sulfittfabriken i Bengtsfors, ca 1 ng/l. I vattnet utanför Blomma/Blomsjöarna är dock halterna tydligt förhöjda, 2-2,5 ng/l. Analyticas rapporteringsgräns (2 ng/l) överträffas endast i prover tagna utanför Blomma. Det framgår även att halterna i samtliga fall är något högre i ofiltrerade prov än i filtrerade prov, vilket är att förvänta med tanke på kvicksilvers partikelaffinitet. Naturvårdsverket (1999) anger i sina bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Sjöar och vattendrag, den naturliga bakgrundshalten av Hg i vattendrag som 1 ng/l samt bakgrundsvärdena för norra och södra Sverige som 2 respektive 4 ng/l. Man kan därför konstatera att Hg-halterna i Lelångs ytvatten vid samtliga stationer är mycket låga, trots en fördubbling utanför Blomma/Blomsjöarna. Kvicksilverhalter i vatten från Bengtsbrohöljen varierar betydligt mellan provtagningar vid olika flödessituationer, men mycket lite under lika flödessituationer (EKA 2002:20). Eftersom provtagningarna i Lelång genomfördes under samma dag och flödessituation förefaller haltskillnaderna mellan Blomma/Blomsjöarna och övriga stationer vara påverkad av den gamla anläggningen för Hg-betning av utsäde någonstans i Blomsjösystemet som källa till Hg, trots att totalhalterna även utanför Blomma är låga.



Figur 3: Hg i Lelångs ytvatten. Halter i ofiltrerade prover (OF) samt filtrerade prover (F) rapporterade av IVL samt Analytica (rapporteringsgräns 2 ng/l).

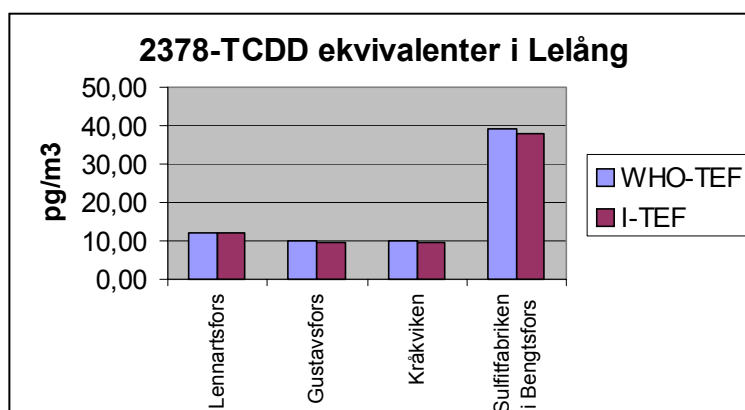
Dioxiner i vatten

I Figur 4a och b redovisas uppmätta halter av olika dioxiner och furaner i Lelångs vatten. Beträffande dioxiner är skillnaderna mellan de olika stationerna relativt små. I samtliga prover dominerar dioxinerna av OCDD. Beträffande furaner syns större skillnader mellan stationerna, i synnerhet utanför sulfittmassafabriken i Bengtsfors jämfört med övriga stationer. Den mycket stora toppen för 2,3,7,8-tetra CDF är värd att notera. En tydlig skillnad mellan stationerna framkommer efter omräkning till 2378-TCDD ekvivalenter (toxiska ekvivalenter) (Figur 5).



Figur 4a och b: Dioxiner respektive Furaner i Lelångs ytvatten (pg/m³)

Figur 5 visar att den dioxin-relaterade toxiciteten, uttryckt som 2,3,7,8-TCDD ekvivalenter, i vattnet utanför den gamla sulfittfabriken i Bengtsfors är ca 4 ggr större än i vattnet utanför övriga provpunkter.

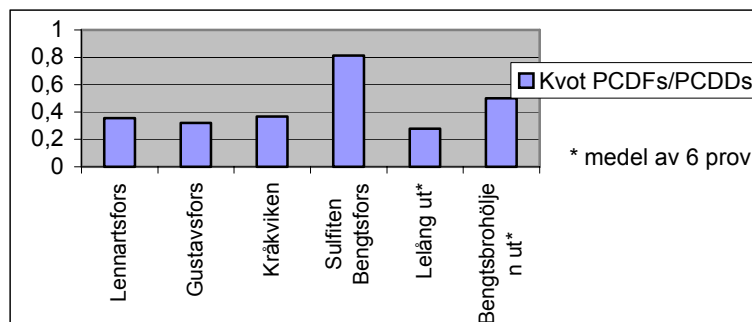


Figur 5: Uppmätta dioxiner och furaner i ytvatten från Lelång omräknade till 2,3,7,8-TCDD ekvivalenter enligt två internationella standarder.

En diskussion av halter av dioxiner och furaner i vattenprover bör hanteras med försiktighet. Orsaken är att dioxiner/furaner i praktiken är olösliga i vatten och därför är associerade till partiklar i vattenmassan. Mängden dioxin/furan, uttryckt som massa per volym vatten (pg/m³) är därför ett mått på mängden dioxin/furan relaterad till massan av de partiklar i vattenmassan som fastnade i det analyserade filtret, och därför snarare borde uttryckas som mängd per massa suspenderat material (tex. ng/kg), i en given volym vatten. Mängden suspenderat material per volym vatten är inte analyserad. Naturvårdsverket har inte angivit jämförvärden för dioxiner i sjövattnet.

Enligt tidigare diskussion så kan förhållandet mellan olika dioxin- och furan-kongener vara källspecifik, dvs. en viss typ av dioxinbildande process kan resultera i ett typiskt förhållande mellan olika kongener. I Figur 6 redovisas kvoten furaner/dioxiner (PCDFs/PCDDs). Kvoterna i

ytvattenprov hämtade utanför Lennartsfors, Gustavsfors, Kråkviken samt Lelångs utlopp är relativt lika, vilket kan tyda på en gemensam källa, medan kvoterna i ytvatten utanför den nedlagda sulfittmassafabriken i Bengtsfors är tydligt högre. Dessa högre kvoter skulle kunna tyda på andra källor.



Figur 6: Jämförelse mellan kvoten furaner/dioxiner (PCDFs/PCDDs) i vattenprover från systemet Lelång-Bengtsbrohöljen.

Enligt Rappe (1997) är både 2,3,7,8-TCDD och 2,3,7,8-TCDF typiska produkter vid klorblekning av pappersmassa. Kjeller *et al.* (1990) samt Jonsson *et al.* (1993) går längre och menar specifikt att 2,3,7,8-TCDF är typisk för klorblekning av massa. Med tanke på att klorblekt viskosmassa var den dominerande produkten i sulfittmassafabriken är detta en trolig förklaring till 2,3,7,8-TCDF-toppen i Figur 4b och därmed den höga PCDFs/PCDDs-kvoten i Figur 6. Tolkningarna bör dock göras med försiktighet då antalet analyserade prover är litet och det är stor spridning mellan kvoterna, uppmätta och redovisade som medelvärden i proverna från Lelång ut och Bengtsbrohöljen ut (Lelång ut, medel = 0,278, min = 0,091, max = 0,506; Bengtsbrohöljen ut, medel = 0,501, min = 0,263, max = 0,855).

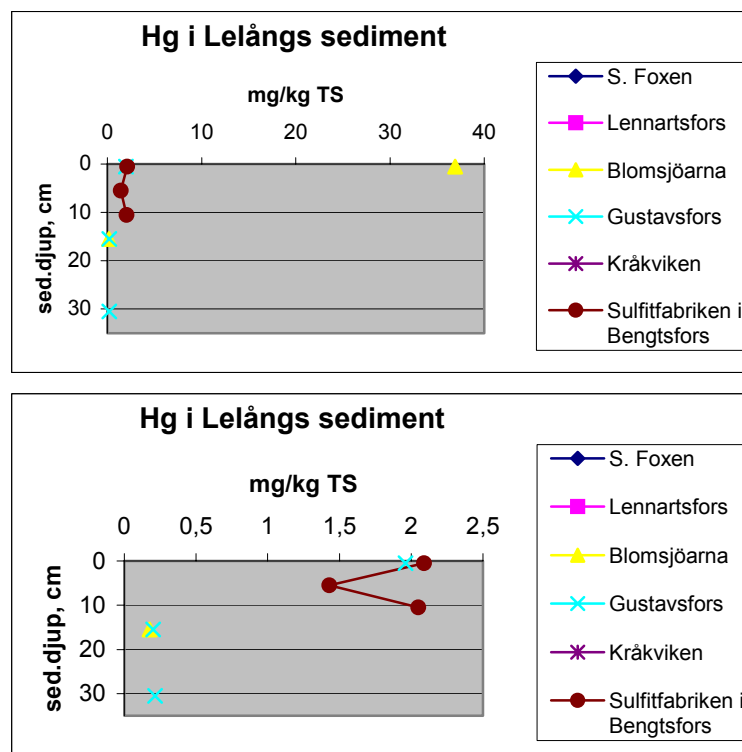
I samtliga vattenprover domineras dioxin-kongenerna mängdmässigt av OCDD, vilket enligt resonemanget tidigare kan tolkas som ett bidrag från användning av PCP i området, medan furanerna domineras av 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF och OCDF, vilka kan härröra från förbränningsprocesser (Rappe *et al.*, 1987). Den mycket stora toppen för 2,3,7,8-tetra CDF i prov taget utanför sulfittfabriken i Bengtsfors antyder en bildning vid framställningen av den klorblekta massan.

Sedimentprovtagning

Kvicksilver i sediment

Uppmätta halter av kvicksilver i Lelångs sediment redovisas i Figur 7a-b. Notera att figur a och b rymmer samma information men med olika skalor. Vid varje station analyserade minst 3-6 nivåer, jämt fördelade längst den upptagna proppen. Förutom strax under sedimentytan vid stationen utanför Blomma/Blomsjöarna där halten var mycket hög (37 mg/kg TS), var samtliga uppmätta halter mindre än 2,2 mg/kg TS, eller under laboratoriets rapporteringsgräns. Halter under 2 mg/kg TS innebär, enligt Naturvårdsverkets Metodik för inventering av Förorenade områden (Rapport 4918), ingen eller liten påverkan av punktkälla. Halten 37 mg/kg innebär däremot en stor påverkan

av punktkälla. Det förefaller därför som om den Hg-betning av utsäde som enligt vittnesmål ägt rum utgör en betydande källa till kvicksilvermängden i Lelång. De förhöjda halterna uppmätta i vattenprov taget utanför Blomma stärker detta (se text ovan). Orsaken till att de uppmätta halterna i djupare sedimentlager är låga eller understiger laboratoriets rapporteringsgräns är dock inte klar, trots att betningsprocessen skulle ha ägt rum för 50–60 år sedan. Senare ”moderna” källor i Blomsjösystemet har inte kunnat föreslås, men kan därför inte heller uteslutas.

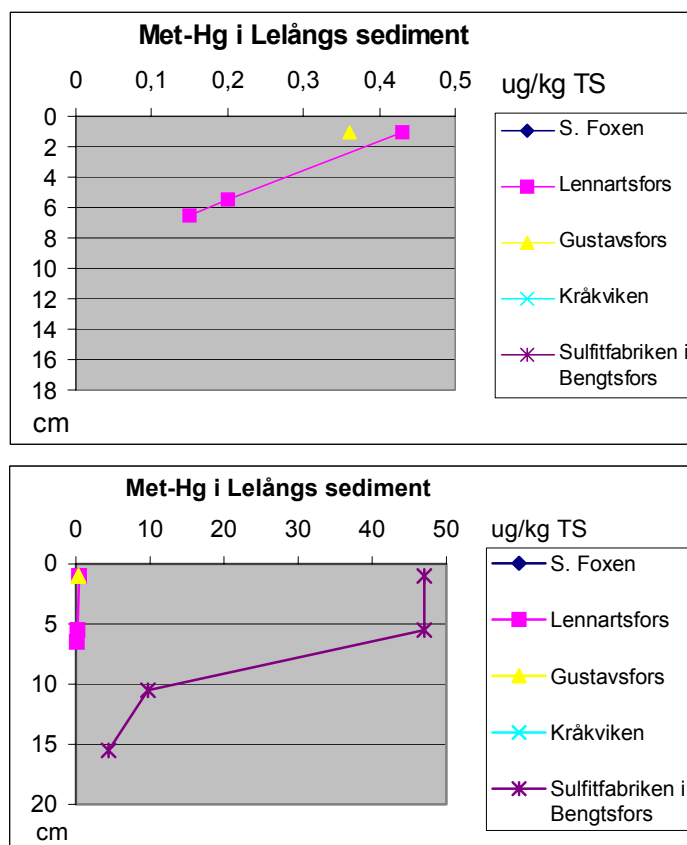


Figur 7a och b: Kvicksilver på olika djup i sediment från södra Foxen och Lelång (mg/kg TS). I prov från södra Foxen, Lennartsfors och Kråkviken understeg halterna laboratoriets rapporteringsgränser (0,1-0,2 mg/kg TS) på samtliga djup. Notera de olika skalorna i a och b, för övrigt samma innehåll.

Metylkviksilver

I Figur 8a och b redovisas resultaten från metylkvicksilveranalyserna. Notera att figur a och b rymmer samma information men med olika skalor. Halterna var generellt låga och understeg i många fall laboratoriets rapporteringsgräns (0,06 $\mu\text{g}/\text{kg}$) förutom vid en station, sulfitmassafabriken i Bengtstfors där halten uppgick till 47 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Värt att notera är att Metyl-Hg inte analyserades i den station (8105, Blomma) där total-Hg halten var som störst, se Figur 7. Den högsta uppmätta halten, 47 $\mu\text{g}/\text{kg}$, kan jämföras med den högsta uppmätta halten utanför EKA-fabriken i Bengtstfors, 255 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (EKA 2002:21).

Andelen Met-Hg av total-Hg i prov tagna utanför sulfitfabriken i Bengtstfors var 2,2 % i ytsedimenten (0-2 cm), 3,3 % på nivån 5-6 cm respektive 0,5 % i nivån 10-11 cm, samt 0,02 % i ytsedimenten (0-1 cm) från Gustavstfors. Andelen Met-Hg i sedimenten utanför den nedlagda sulfitfabriken i Bengtstfors (2,2 %) kan inte anses som stor, tex. jämfört med andelen i nederbörd (ca 1,5 %). Den största andelen utanför EKA-fabriken, 14 %, uppmättes i ett prov där halten metyl-Hg uppgick till ca 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (EKA 2002:21).

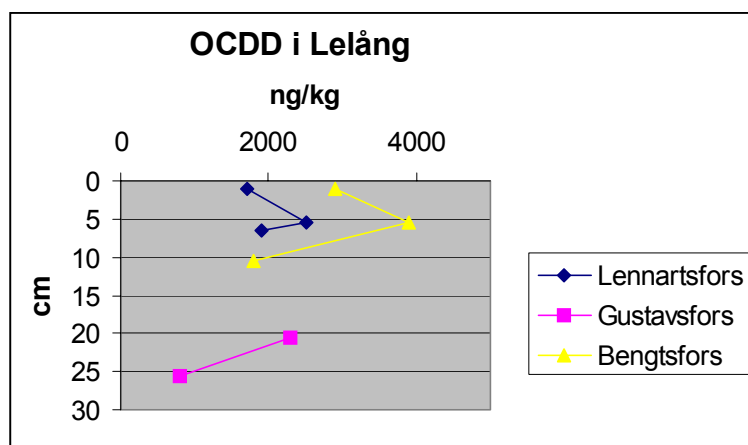


Figur 8a och b: Metylkviksilver i Lelångs och sydligaste Foxens sediment, halt ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) vs sedimentdjup (cm). I prov från Kråkviken respektive södra Foxen understeg halterna laboratoriets rapporteringsgräns (0,06 $\mu\text{g}/\text{kg}$) på samtliga djup. Notera de olika skalorna på figurerna.

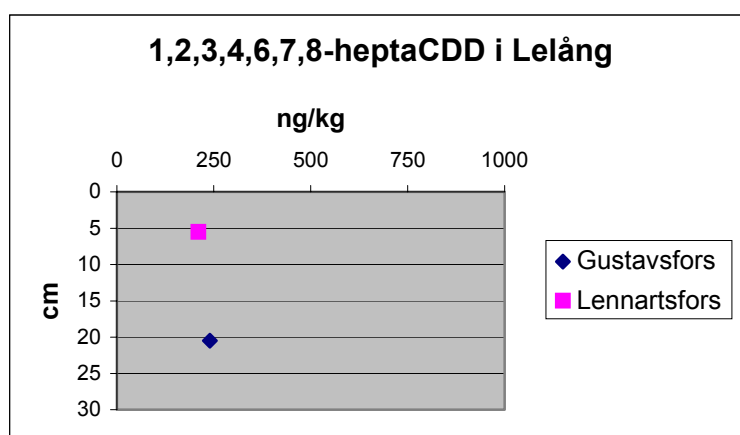
Dioxiner i sediment

Dioxiner och furaner analyserades i tre nivåer (0-2, 5-6 samt 10-11 cm) i stationerna i södra Foxen (stn. 8106), Kråkviken (stn. 8102) samt Bengtsfors (stn. 8101) medan stationen Gustavsfors (stn. 8103) analyserades på 7 nivåer (0-2, 5-6, 10-11, 15-16, 20-21, 25-26, 30-31 cm) och Lennartsfors (stn. 8104) på 5 nivåer (0-2, 5-6, 6-7, 10-11- 15-16 cm). Endast två olika dioxinkongener kunde detekteras i något prov, med laboratoriets rapporteringsgräns.

I 6 av 21 prov överträffades laboratoriets rapporteringsgräns beträffande dioxinen OCDD (Figur 9) och i 2 av 21 prov överträffades laboratoriets rapporteringsgräns beträffande 1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD (Figur 10). I inget av de 21 analyserade proverna överträffades laboratoriets rapporteringsgräns beträffande furaner (10 kongener analyserade). I samtliga fall då laboratoriets rapporteringsgränser överträffades härrör proverna från sediment tagna utanför de gamla massafabrikerna Lennartsfors, Gustavsfors och sulfitmassafabriken i Bengtsfors.



Figur 9: Uppmätta halter OCDD i Lelångs sediment.



Figur 10: Uppmätta halter 1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD i Lelångs sediment.

Det begränsade analysutbytet av dioxiner och furaner i sediment från Lelång tillåter inte omräkning till TEQ (2,3,7,8-TCDD ekvivalenter). Två möjliga förklaringar till utbytet är tänkbara. Den första är att inga eller mycket få dioxiner/furaner är närvarande i sedimenten. Den andra och mer troliga förklaringen är att laboratoriets detektions-/rapporteringsgräns beträffande sedimentanalyser är inte tillräcklig, i synnerhet då de flesta kongenerna kunde detekteras och rapporteras i vattenproverna analyserade med annan metod (Figur 4-5).

Naturvårdsverket har inte angivit jämförvärden för dioxiner i Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Sjöar och vattendrag (Rapport 4913), inte heller beträffande markmaterial/jord i Metodik för inventering av Förorenade områden (Rapport 4918). Vägledning får därför hämtas från den vetenskapliga litteraturen. Enligt Figur 9 så har OCDD-halter i storleksordningen 1 000–4 000 ng/kg TS uppmätts i några sedimentprover från Lelång. I Tabell 3 redovisas resultaten från ett antal undersökningar med avseende på dioxininnehållande sediment. För möjligheten till jämförelser med resultaten från Lelång innehåller tabellen endast OCDD halter. Tabellen föreslår att uppmätta halter av OCDD bör betraktas som tämligen höga, i jämförelse med andra dokumenterat förorenade områden.

Tabell 3. Exempel på OCDD-halter i sediment. Medelhalter av n antal prov.

Var	OCDD, ng/kg TS	Kommentar	Ref.
Lake Rotoruna, NZ	1 080 – 9 810 (5 prov)	recipient sågverk	Gifford <i>et al.</i> , 1996
Dalälven, Grövelsjön	180* (1 prov)	opåverkat område	Kjeller <i>et al.</i> , 1990
Dalälven, Siljan	810* (1 prov)	opåverkat område	Kjeller <i>et al.</i> , 1990
Dalälven, Hovran	2 960* (1 prov)	svagt industr. område	Kjeller <i>et al.</i> , 1990
Dalälven, Hedsundafj.	16 830* (1 prov)	industrialiserat område	Kjeller <i>et al.</i> , 1990
Vättern, Lövsunds fj.	1 980* (1 prov)	recipient pappersbruk	Kjeller <i>et al.</i> , 1990
Vänern, Kattfjorden	2 830* (1 prov)	recipient pappersbruk	Kjeller <i>et al.</i> , 1990
Vänern, Sandviken	6 090* (1 prov)	recipient pappersbruk	Kjeller <i>et al.</i> , 1990
Lelång	<400 – 3 900 (21 prov)	recipient massafabriker	Denna studie
Bengtsbrohöljen	<400 – 6 400 (12 prov)	recipient kloralkali-industri	EKA 2002:20

* Halt angiven som ng/kg GF (glödförlust). Det innebär att vid 25 % GF är TS-halten = 4ggr GF-halten; vid 50 % GF är TS-halten = 2ggr GF-halten, osv.).

PROVTAGNING AV BÄCKVATTEN PÅ OLIKA AVSTÅND FRÅN EKA

BAKGRUND

Enligt Figur 1 transporteras ca 0,7 kg Hg /år in i Bengtsbrohöljen från icke identifierade källor i Lelång. Enligt olika muntliga källor i Bengtsfors var berget nord-ost om fabriken inhöjdt i en gulgrön dimma och skogen avlövd då EKA-fabriken var i drift. Vid beaktande av den dominerande vindriktningen från syd-väst förefaller det därför möjligt att Hg-flödet in till Bengtsbrohöljen kan förklaras med ett bidrag från luftemitterat Hg deponerat i närområdet och i synnerhet nord-ost om fabriken. Enligt antagande skulle då deponerat Hg upplagrat i mark successivt lakas ut med nederbörd och föras ut i viken i södra Lelång, och bidra till flödet in till Bengtsbrohöljen.

MÅLSÄTTNING

Provtagning av rinnande vatten i bäckar runt EKA-området genomfördes med syftet att avgöra om luftburet Hg lämnat EKA och deponerats på olika avstånd från fabriken. Målsättningen var i första hand kvalitativ snarare än kvantitativ, dvs. att avgöra om processen äger rum eller inte

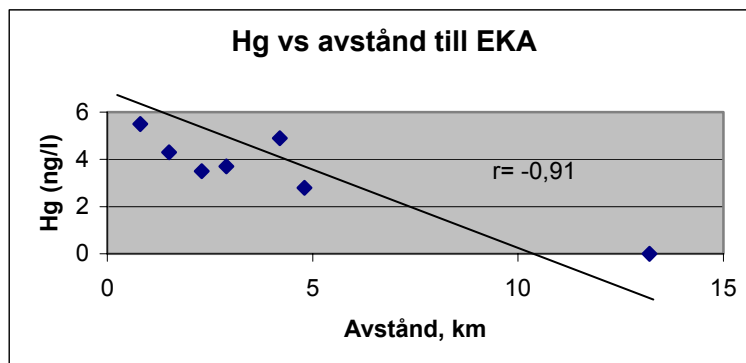
GENOMFÖRANDE OCH RESULTAT

Vattenprover insamlades för hand i bäckvatten från 7 stationer på varierande avstånd och med varierande riktning från EKA. Stor försiktighet iaktogs för att undvika kontaminering av proverna. Analyser gjordes med högupplösande ICP-MS. Resultaten från analyserna samt avstånden med riktningar från EKA till respektive provtagningspunkt redovisas i Tabell 4.

Tabell 4. Bäckvattenprovtagning. Avstånd och riktning från EKA samt uppmätta halter av Hg, ng/l

StationsID-Datum	Avstånd (km)/riktning EKA	Hg, ng/l
O8001_021127	4,2 / NV	4,9
O8002_021127	0,8 / SV	5,5
O8003_021127	2,3 / SSO	3,5
O8004_021127	2,9 / NNV	3,7
O8005_021127	4,8 / N	2,8
O8006_021203	1,5 / SV	4,3
O8007_021203	13,2 / SV	<0,002

Enligt grafen i Figur 11 föreligger ett statistiskt samband (korr.koeff. = -0,91) mellan avstånd från EKA och uppmätt halt, vilket stöder teorin att luftemitterat Hg bidrar till flödena i vattensystemet Bengtsbrohöljen-Lelång. Utifrån resultaten kan man dock inte säga i vilken omfattning eller i fall flödet bidrar mer till Lelång än till Bengtsbrohöljen.



Figur 11: Kvicksilver i Bäckvatten. Halt mot avstånd från EKA

ÖVERGRIPANDE SLUTSATSER

Föreliggande rapport syftar till 1) att utifrån ett teoretiskt perspektiv identifiera källor till de flöden av Hg och dioxiner in till Bengtsbrohöljen som tidigare undersökningar inom EKA-projektet kvantifierat summan av samt 2) att genom fältprovtagningar verifiera identifierade källor.

Området uppströms Bengtsbrohöljen rymmer idag inga industrier i drift eller pågående aktiviteter som kan förklara de konstaterade flödena. Kvarstår gör därför atmosfärisk deposition av både Hg och dioxin och/eller de historiska källor som idag fortsätter att läcka föroreningar till Bengtsbrohöljen.

Två historiska källor till Hg i Lelång har kvalitativt föreslagits. Dessa är:

1. Den gamla anläggningen för kvicksilverbetning av utsäde någonstans i Blomsjösystemet, identifierad genom ytvatten- och sedimentanalyser vid Blomma i norra Lelång, se Figur 3 och 7a.
2. EKA-fabriken. Luftemitterat Hg deponerat i närområdet läcker ut med rinnande vatten till sjöarna Lelång och Bengtsbrohöljen, identifierad genom ett samband mellan uppmätta bäckvattenhalter och avståndet till EKA-området, se Figur 11.

En principiell historisk källa till dioxiner har identifierats i Lelång. Denna är:

1. De nedlagda massafabrikerna i Lennartsfors, Gustavsfors och Bengtsfors, identifierade genom sedimentanalyser (Figur 9). Detta kan gälla även för den nedlagda fabriken i Töcksfors i Foxen. Av dessa källor är sulfitmassafabriken i Bengtsfors även idag aktiv som källa, vilket föreslås av resultaten från ytvattenanalyser (Figur 4a och b, Figur 5).

Analysresultaten gör det inte möjligt att särskilja dioxiner bildade vid klorblekning av pappermassa från dioxiner bildade vid klor-alkali-processen i EKA. Det innebär att det finns en möjlighet att halten av dioxiner, uppmätta i vatten utanför den gamla sulfitmassafabriken i Bengtsfors, kan vara påverkad av dioxiner från EKA, på samma sett som närområdet runt EKA är påverkat av luftemitterat Hg från klor-alkali-tillverkningen. Det som talar emot detta är dels att dioxinbildningen på EKA anses ha ägt rum i det grafithaltiga slam som bildas vid grafitelektroden, dels att dioxiner inte är lika volatila som Hg (långväga spridning från förbränning sker genom att dioxiner adsorberas till (sot)partiklar).

Resultaten tillåter inte en kvantifiering av källorna. Det går inte heller att avgöra om dioxiner uppmätta i sediment utanför Lennartsfors och Gustavsfors (samt Töcksfors?) frigörs till vattenmassan i Lelång och därmed till Bengtsbrohöljen. De relativt höga ytvattenhalterna av dioxiner utanför sulfitmassafabriken i Bengtsfors föreslår dock en pågående frigörelse. Frågan är därför om man kan betrakta de uppmätta halterna norr om Bengtsfors som ”bakgrundshalter” för området, förutsatt att allt ytvatten innehåller samma mängd partikulärt/suspenderat material?

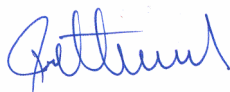
Kunde man förutsätta att uppmätta halter av respektive kongen i inhämtade vattenprover var konstanta, så kunde halter uppmätta utanför sulfitmassafabriken i Bengtsfors subtraheras med ”bakgrundshalter” (dvs. halter uppmätta norr om Bengtsfors), för respektive kongen och på så sätt beräknas det kvantitativa bidraget från Bengtsfors. Underlaget tillåter dock inte detta i dagsläget.

REFERENSER

- Ferrario, J.P., Byrne, C.J. och Cleverly, D.H., 2000. 2,3,7,8-dibenzo-*p*-dioxins in mined clay products from the United States. Evidence for possible natural origin. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4524-4532.
- Isoaari, P., Pajunen, H och Vartiainen, T., 2002. PCDD/F and PCB history in dated sediments of a rural lake. *Chemosphere.* 47,575-583.
- Jonsson *et al.*, 1993. AMBIO
- Kjeller, L-O., Kulp, S-E., Bergek, S., Boström, M., Bergquist, P-A. och Rappe, C. 1990. Levels and possible sources of PCDD/PCDF in sediment and pike samples from Swedish lakes and rivers. *Chemosphere*, 20, 1489-1496
- Naturvårdsverket 1997. Slutförvar av kvicksilver Rapport 4752.
- Nisser, M. & Sjunnesson H. 1973. Massafabriker och pappersbruk i Värmland och Dalsland. Inventeringsrapport. Sv. Pappers- och celluloaingenjörsföreningen. Stockholm.
- Parkman, H., Östlund, P., Samuelsson, M-O. & Iverfeldt. Å. Methyl mercury in a permanently stratified fiord. In: Huckabe & Watras (eds.), *Mercury as a global pollutant: Toward Integration and synthesis.* 1994 CRC Press. Boca Raton, Florida.
- Rappe, C., Andersson, R., Bonner, M., Cooper, K., Fiedler, H., Howell, F., Kulp, S.E. och Lau, C. 1997. PCDDs and PCDFs in soil and river sediment samples from rural area in the United States of America. *Chemosphere*, 34, 1297-1314.

Personlig kommunikation:

- Brynze, G. Högskolan i Falun.
- Eriksson, U. Banverket Väst, Miljösamordnare.
- Freyschuss, S., fd VD IVL.
- Oregestad, S. Skogsindustrins Historiska Utskott.



Per Östlund