



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W 14034

Examensarbete 30 hp
September 2014

Dioxinkontaminering i Gävleborgs län

Utbredning, orsaker och åtgärdsanalys

Jonas Robertsson

REFERAT

Dioxinkontaminering i Gävleborgs län - utbredning, orsaker och åtgärdsanalys

Jonas Robertsson

Detta examensarbete syftade till att ta fram ett underlag för en regional åtgärdsplan avseende dibenso-*p*-dioxiner och dibensofuraner, gemensamt benämnda som PCDD/F eller dioxiner, i Gävleborgs län. Länet har historiskt varit ett av de mest utsatta områdena i Sverige beträffande dessa föroreningar och höga koncentrationer i bland annat strömming har medfört att denna inte får saluföras i övriga EU.

I arbetet har resultaten från den rådande forskningen på området studerats för att få kunskap om nuvarande källor och möjliga förklaringar till de fortsatt förhöjda koncentrationerna av dioxiner. Därefter har data från tidigare undersökningar av dioxinkoncentrationer i Gävleborgs län samlats in, sammanställts och använts för att studera hur koncentrationerna varierar geografiskt inom länet. Principalkomponentanalys (PCA) av specifika dioxinkongeners koncentrationer har sedan använts för att försöka identifiera verksamhetstyper som potentiellt kan ha bidragit till föroreningarna på olika platser - en analys som dock är behäftad med stora osäkerheter. De insamlade provresultaten har även använts för att genom massbalansmodellering undersöka återhämtningen i två känt förorenade fjärdar i länet; Norrsundet och Gårdsfjärden. Utifrån resultaten av ovanstående analyser diskuterades även nyttan av att genomföra eventuella åtgärder för att reducera halterna i kraftigt förorenade områden.

Proverna som sammanställts visade klara geografiska skillnader i sedimentkoncentration, och till viss del även i koncentration i muskel från abborre, vilket visar på en stark betydelse av lokala källor i vissa områden. Bland strömmingsproverna kunde inget liknande samband ses. Detta kan förklaras av att det migrerande beteendet hos strömming gör att fisken under sin livstid exponeras för varierande föroreningsnivåer i olika områden, medan abborren är mer stationär även som vuxen. Principalkomponentanalysen gav, för vissa prover, indikationer kring vilken typ av verksamhet som bidragit till de uppmätta koncentrationerna. Dessa resultat är dock mycket osäkra och bör inte på egen hand användas som underlag för att fastställa föroreningskällor. Massbalansmodelleringen visade att PCDD/F-koncentrationen i sediment inte har någon betydelse för koncentrationen i vattenmassan utan att inflödet från omgivande hav dominerar även i avgränsade fjärdar. De modellerade jämviktskoncentrationerna mellan sediment och vattenmassa indikerade även att koncentrationerna i sediment kommer fortsätta överskrida somliga gränsvärden tills koncentrationen i vattenmassan reducerats, vilket även stöds av att dessa gränsvärden överskreds i majoriteten av de sammanställda proverna.

Baserat på samtliga ovannämnda resultat drogs slutsatsen att lokala saneringsåtgärder sannolikt inte ger någon effekt på PCDD/F-koncentrationerna i strömming, samt att de inte är tillräckliga för att erhålla sedimentkoncentrationer under samtliga gränsvärden. De kan däremot effektivt minska den exponering som mer stationära organismer som abborre utsätts för i områden med kraftigt förorenade sediment, och kan även ha positiva effekter på förekomsten av andra miljöfarliga ämnen i området. För- och nackdelar måste således övervägas i varje enskilt fall.

Nyckelord: Dioxin, PCDD/F, miljögift, förorenade sediment, strömming, abborre, Östersjön, PCA, massbalansmodellering.

*Institutionen för akvatiska resurser, Sveriges lantbruksuniversitet
Skolgatan 6, SE-742 42 Öregrund, ISSN 1401-5765*

ABSTRACT

Dioxin contamination in Gävleborg County – distribution, causes and analysis of measures

Jonas Robertsson

The aim of this Master's Thesis was to provide a basis for a regional plan of action regarding dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, commonly referred to as PCDD/F or dioxins, in Gävleborg County. This region has historically been one of the Swedish areas most affected by these pollutants, and high concentrations in for example Atlantic herring (*Clupea harengus*) have resulted in restrictions where some fish species cannot be sold in other EU countries.

In this work, results of current research on the subject were studied in order to gain knowledge about current sources and possible explanations to the continued high concentrations of dioxins. Thereafter, data from earlier investigations of dioxin levels in Gävleborg County have been gathered, compiled and used to study the regional geographic variation of the concentrations. Principal component analysis (PCA) was then used on the concentrations of specific congeners in an attempt to identify source types that might have contributed to the contamination in various sites; this analysis is however marred by uncertainties. The gathered data have also been used to investigate the recovery in two bays with known contaminations, Norrsundet and Gårdsfjärden, using mass balance modelling. The benefits of implementing measures to reduce the PCDD/F-concentrations in highly polluted areas were then discussed based on the results of the above-mentioned analyses.

The measured sediment concentrations, and partly also the concentrations in European perch (*Perca fluviatilis*), of the compiled samples showed distinct geographic differences, which indicates a strong influence from local sources in some areas. Among the herring samples, no such connection could be seen. This could be explained by the migrating behaviour of adult herring, resulting in an exposure to various levels of contamination in different areas as they migrate, while adult perch has a more stationary behaviour. For some samples, the principal component analysis gave indications on source types that might have contributed to the local contamination levels. These results are however very uncertain and they should not be used as the sole basis when determining emission sources. The mass balance modelling showed that the PCDD/F-concentrations in sediments have no influence on the concentrations in the water body; the inflow from the surrounding sea is predominant also in enclosed bays. The modelled equilibrium concentrations between sediments and water body also indicated that the sediment concentrations will continue to exceed the guideline values until the water concentrations have decreased. This is also supported by the fact that the majority of the samples showed concentrations exceeding these guideline values.

Based on all of the abovementioned results it was concluded that local remediation measures would most likely not affect the PCDD/F-concentrations in herring. It was also concluded that such measures would not suffice to obtain sediment concentrations that fall below all guideline values. They can however be used to lessen the exposure that stationary organisms are subjected to in areas with highly contaminated sediments, and can also have positive effects on the levels of other hazardous substances in the area. Thus, the benefits and disadvantages need to be considered in each specific case.

Keywords: Dioxin, PCDD/F, environmental toxin, contaminated sediment, Atlantic herring, European perch, Baltic Sea, PCA, mass balance modelling.

Department of Aquatic Resources, Swedish University of Agricultural Sciences
Skolgatan 6, SE-742 42 Öregrund, ISSN 1401-5765

FÖRORD

Med detta examensarbete, utfört under våren och sommaren 2014, avslutas mina studier vid civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet och Sveriges lantbruksuniversitet. Examensarbetet har utförts vid Länsstyrelsen Gävleborg och jag vill tacka samtliga anställda på miljöenheten för en mycket trevlig och lärorik tid - det har varit ett rent nöje att sätta sig på tåget från Uppsala varje vardagsmorgon. Ett särskilt tack riktas till min handledare Lijana Gottby vid Länsstyrelsen Gävleborg, som stöttat mig i arbetet och sett till att leda in mig på rätt väg igen när mina tankar börjat svänga av alltför mycket åt något håll. Den feedback och de idéer som jag har fått från dig har varit till stor hjälp för mitt arbete och du har verkligen fått mig att känna mig involverad i miljögiftsarbetet inom länet.

Jag vill även tacka min ämnesgranskare Andreas Bryhn, forskare på Institutionen för akvatiska resurser vid SLU, för hans stora engagemang, goda råd och välbehövliga återkoppling under arbetets gång samt Anna Sobek, forskare på ITM vid Stockholms Universitet, för extra handledning och expertis under såväl planering som genomförande av arbetet. Stort tack också till Magnus Karlsson, forskare vid IVL, för att jag fått ta del av och använda din massbalansmodell för dioxiner samt Kristina Sundqvist vid ÅF i Umeå och Karin Wiberg, professor på IVM vid SLU, för att ni delat med er av resultaten från era dioxinprovtagningar samt för den stora mängd information som ni har genererat genom era tidigare studier inom ämnet.

Det har varit ett rent nöje att ha kontakt med er alla, och det engagemang som jag stött på under arbetets gång har betytt mycket för att hålla min egen motivation uppe de gånger som saker känts komplicerade och jag inte varit säker på hur jag ska gå vidare. Av samma anledning vill jag också skänka ett tack till alla mina vänner, som ser till att jag aldrig glömmer hur mycket roligt det finns att göra här i världen.

Slutligen vill jag också tacka min Camilla och min familj. För allt stöd och all hjälp ni ger, men framförallt för att ni är de ni är.

Uppsala, september 2014

Jonas Robertsson

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Dioxinkontaminering i Gävleborgs län - utbredning, orsaker och åtgärdsanalys

Jonas Robertsson

Det har länge varit känt att Östersjön är svårt drabbad av olika typer av miljöproblem. Det utsatta läget, med många industrialiserade länder längs dess kust, och en liten tillförsel av friskt havsvatten från Atlanten gör Östersjön känslig för mänskliga utsläpp. De miljöproblem som varit i fokus har varierat med tiden, men under början av 1990-talet förekom stora diskussioner kring utsläppen av dioxiner, en ämnesgrupp bestående av 210 olika ämnen varav 17 klassas som giftiga, från bland annat pappersbruk och andra skogsindustrier längs den svenska kusten.

Som en följd av denna debatt genomförde pappersindustrin förändringar i sina tillverkningsprocesser och upphörde med att använda klorgasblekning, som tidigare varit en stor källa till dioxiner. Detta ledde till att dioxinkoncentrationerna började sjunka på havsbottenarna längs stora delar av Östersjökusten, och eftersom också utsläppen från sågverk hade minskat kraftigt ungefär 20 år tidigare så hoppades många att problemet nu skulle vara åtgärdat. Med tiden har det dock visat sig att de minskade utsläppen under det tidiga 1990-talet inte lett till att koncentrationerna sjunkit nämnvärt hos fiskar som strömming och lax, som i många fall fortfarande innehåller dioxinhalter som överstiger EUs livsmedelsgränsvärde. Genom ett undantag får dessa fiskar ändå säljas på den svenska marknaden, men däremot inte exporteras till övriga EU-länder. Orsakerna till de fortsatt höga dioxinhalterna kan vara flera, men den främsta orsaken tros vara att arter som, likt strömming och lax, förflyttar sig över stora avstånd inte påverkas så mycket av lokala utsläpp utan snarare av en medelkoncentration i en större del av Östersjön.

Sett till den skalan finns ett flertal olika typer av industrier och verksamheter som kan fungera som källor till dioxiner, och många studier under 2000-talet har identifierat tillförsel via luften som den absolut viktigaste dioxinkällan för Östersjön idag. Dioxiner bildas vid höga temperaturer, främst mellan 200°C-800°C, och bland annat förbränningsanläggningar släpper därför ut stora mängder av ämnet till atmosfären om rökgaserna inte renas. Miljögiftet transporteras sedan med vindarna ut över Östersjön, där det sjunker genom luftmassan och tas upp i vattnet. En liten del kommer sedan stanna i vattenmassan medan resten fastnar på partiklar och sjunker mot havbotten där det blir en del av sedimenten.

I det här arbetet har dioxinsituationen i Gävleborgs län studerats. Regionen har historiskt haft många skogsindustrier och har därför varit ett av de värst utsatta områdena beträffande dioxinföroreningar i kustområdet. För att undersöka den rådande situationen i länet samlades resultat av tidigare dioxinundersökningar in från ett flertal olika källor. De insamlade resultaten omfattade provtagningar i vatten, sediment, strömming och abborre och användes som underlag för vidare analyser i arbetet.

För att studera eventuella geografiska skillnader i koncentration kopplades de uppmätta halterna till de platser där proverna tagits. Sammanställningen visade att sedimentkoncentrationerna skilde sig markant mellan olika platser och att skillnaderna kunde vara stora även mellan intilliggande fjärdar. Detta beror på att tidigare utsläpp från industrier i stor utsträckning hamnat i närmiljön och inte har spritts över särskilt stora avstånd. De flesta prover, även från områden utan industrier, innehöll dock sedimentkoncentrationer som var högre än de gränsvärden som används i många länder (Sverige har ännu inga egna gränsvärden för dioxiner i sediment). Även för dioxinhalten i abborre kunde ett samband i

vissa fall ses mellan höga halter och lokala utsläpp, medan det för strömming inte gick att se några geografiska variationer i koncentrationen.

Som tidigare nämnts är dioxiner ett samlingsnamn för 210 olika ämnen med liknande egenskaper men vissa skillnader i uppbyggnad. Dessa individuella ämnen produceras i olika stor utsträckning vid olika typer av processer, och olika processer kan därmed lämna ett säreget "fingeravtryck" i hur de olika ämnenas koncentrationer förhåller sig till varandra. I ett försök att uttyda sådana fingeravtryck bland de insamlade proverna, och på det viset kunna identifiera eventuella föroreningskällor, användes därför den statistiska analysmetoden principalkomponentanalys som synliggör mönster med avvikande koncentrationer. Indikationer på dioxinernas ursprung sågs framför allt i områden med stora mängder föroreningar som varit kända sedan tidigare, exempelvis i sedimenten vid Stocka och i Hudiksvallsfjärden, men denna typ av resultat är mycket osäkra och ska tolkas med stor försiktighet.

I arbetet har även situationen i två områden som tidigare varit kraftigt påverkade av lokala utsläpp, Norrsundet norr om Gävle och Gårdsfjärden vid Iggesund, undersökts närmare för att se hur påverkan ser ut idag samt hur områdena kommer återhämta sig under de kommande åren. Med hjälp av en datormodell undersöktes hur dioxinkoncentrationerna i fjärdarnas vatten påverkades av höga koncentrationer i sedimenten samt återhämtningstakten, det vill säga hur snabbt koncentrationerna minskar, för de förorenade sedimenten. Resultaten från modellkörningarna visade inte på något samband mellan lokalt förorenade sediment och höga dioxinkoncentrationer i vattnet, vilket tyder på att fjärdarna tillförs så mycket vatten från omgivande hav att eventuella läckage från sedimenten snabbt späds ut. Modellresultaten visade också att en återhämtning sker betydligt snabbare i Norrsundet än i Gårdsfjärden, dock från betydligt högre utgångskoncentrationer. Dessa beräkningar är dock osäkra eftersom återhämtningstakten kan variera markant med de lokala förhållandena också inom en fjärd.

Genom att köra modellen för en mycket lång tidsperiod var det även möjligt att se vid vilken sedimentkoncentration som det uppstår jämvikt mellan mängden dioxiner i vatten och sediment. Med jämvikt menas att lika stor mängd dioxiner transporteras från vatten till sediment som från sediment till vatten under en viss tid. Resultaten visade att med nuvarande dioxinkoncentrationer i Östersjöns vatten kommer sedimentkoncentrationerna troligen aldrig att nå ner under exempelvis det gränsvärde som används i Kanada; för att nå ned till de nivåerna är troligen en sänkning av vattenkoncentrationen nödvändig.

Baserat på resultaten ovan drogs slutsatsen att lokala insatser för att sanera förorenade havsområden generellt inte är motiverade sett till enbart dioxinföroreningar. Detta eftersom mängden dioxiner i strömming, som är av intresse för såväl fiskare som konsumenter, förmodligen inte skulle påverkas nämnvärt av lokala åtgärder. Inte heller skulle sådana saneringar leda till att koncentrationen av dioxiner långsiktigt når under sedimentgränsvärdena - för detta krävs också en minskning av koncentrationen i havsvattnet. Eventuell sanering kan ändå vara befogad i områden med mycket höga dioxinkoncentrationer eftersom sådana sediment är ytterst giftiga för organismer i området och därför kan orsaka stor skada på lokala ekosystem. Vid beslut om sanering bör även hela föroreningsbilden tas i beaktande; kanske finns det också andra föroreningar i de dioxinförorenade sedimenten som tillsammans utgör en så stor risk att en sanering bör genomföras.

LISTA ÖVER FÖRKORTNINGAR

HpCDD = Heptaklorerade dibenso-*p*-dioxiner

HpCDF = Heptaklorerade dibensofuraner

HxCDD = Hexaklorerade dibenso-*p*-dioxiner

HxCDF = Hexaklorerade dibensofuraner

OCDD = Oktaklorerade dibenso-*p*-dioxiner

OCDF = Oktaklorerade dibensofuraner

PCA = Principalkomponentanalys, en statistisk analysmetod

PCB = Polyklorerade bifenyler

dl-PCB = Dioxinlika polyklorerade bifenyler

PCDD = Polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner

PCDF = Polyklorerade dibensofuraner

PCDD/F = Polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner och polyklorerade dibensofuraner (benämns ofta även gemensamt som *dioxiner*)

PeCDD = Pentaklorerade dibenso-*p*-dioxiner

PeCDF = Pentaklorerade dibensofuraner

TCDD = Tetraklorerade dibenso-*p*-dioxiner

TCDF = Tetraklorerade dibensofuraner

TEF = Toxisk ekvivalensfaktor, beskriver toxiciteten hos en specifik dioxinkongen

TEQ = Toxisk ekvivalens, anger den sammanlagda toxiciteten i ett prov

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

REFERAT	i
ABSTRACT	ii
FÖRORD.....	iii
POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING.....	iv
LISTA ÖVER FÖRKORTNINGAR	vi
1. INLEDNING	1
1.1 SYFTE OCH FRÅGESTÄLLNINGAR	2
1.2 AVGRÄNSNINGAR	2
2. TEORI	3
2.1 ÖSTERSJÖN	3
2.1.1 Havsströmmar	3
2.1.2 Sedimenttransport.....	3
2.1.3 Södra Bottenhavet och Gävleborgs län	4
2.2 DIOXINER	4
2.2.1 Dioxiners struktur och egenskaper	4
2.2.2 Toxicitet	5
2.2.3 Dioxinlika PCB	6
2.2.4 Gränsvärden	7
2.2.5 Dioxintransport i naturen	8
2.2.6 Bildning av dioxiner	9
2.2.7 Dioxinkällor	10
2.3 DIOXINER I ÖSTERSJÖN	13
2.3.1 Lokala- och atmosfäriska dioxinkällor i Östersjön	13
2.3.2 Trender i det akvatiska systemet	13
2.3.3 Gävleborgs län.....	15
2.4 PRINCIPALKOMPONENTANALYS	16
2.5 MASSBALANS FÖR DIOXINER I KUSTOMRÅDEN	17
2.6 MÖJLIGA ÅTGÄRDER OCH BEHANDLINGSMETODER.....	18
3. MATERIAL OCH METOD.....	21
3.1 LITTERATURSTUDIE	21
3.2 DATA FRÅN TIDIGARE DIOXINPROVTAGNINGAR.....	21
3.2.1 Sedimentundersökningar vid förorenade områden	22
3.3 PRINCIPALKOMPONENTANALYS	23
3.4 PUNKTKÄLLOR I GÄVLEBORGS LÄN	24
3.5 MASSBALANSMODELLERING I UTVALDA KUSTOMRÅDEN	25
3.5.1 Norrsundet	27

3.5.2	Gårdsfjärden	28
3.6	MODELLKÄNSLIGHET	29
4.	RESULTAT	30
4.1	GEOGRAFISKA TOXICITETSSAMBAND	30
4.1.1	Sedimentdata	30
4.1.2	Strömmingsdata.....	36
4.1.3	Abborrdata.....	40
4.1.4	Vatten- och detaljerade sedimentdata	43
4.2	PRINCIPALKOMPONENTANALYS	45
4.2.1	Sediment.....	47
4.2.2	Strömning.....	51
4.2.3	Abborre.....	53
4.3	MASSBALANSMODELLERING	55
4.4	MODELLKÄNSLIGHET	59
5.	DISKUSSION	61
5.1	GEOGRAFISKA TOXICITETSSAMBAND	61
5.2	KÄLLSPÅRNING MED PRINCIPALKOMPONENTANALYS.....	63
5.2.1	Sediment.....	63
5.2.2	Strömning.....	66
5.2.3	Abborre.....	67
5.3	MASSBALANSMODELLERING	67
5.4	MÖJLIGA ÅTGÄRDER OCH BEHANDLINGSMETODER.....	70
5.5	OSÄKERHETER OCH MODELLKÄNSLIGHET	72
5.6	FÖRSLAG FÖR VIDARE ARBETE.....	73
6.	SLUTSATSER.....	74
7.	REFERENSER.....	75
	BILAGA A - PROVFÖRTECKNING.....	82
	BILAGA B - MODELLBESKRIVNING	87

1. INLEDNING

Östersjöns geografiska läge resulterar i ett mycket begränsat vattenutbyte med Atlanten, vilket tillsammans med den relativt stora volymen på cirka 21 000 km³ leder till en omsättningstid på cirka 33 år (Ivarsson & Pettersson, 2012). Den långa omsättningstiden medför att föroreningar riskerar att ackumuleras och med tiden ge upphov till kraftigt förhöjda koncentrationer av vissa ämnen i Östersjöns vatten, sediment och biota. 1900-talets kraftiga industrialisering av länderna omkring Östersjön, och de därpå ökande utsläppen av miljöfarliga ämnen, har därför orsakat stora miljöproblem (Korpinen m.fl., 2012). Genom åren har ett antal olika miljöföroreningar släppts ut till innanhavets vatten. Vissa av dessa ämnen har sitt ursprung i en avsiktlig produktion och användning medan andra uppstått som en oönskad biprodukt vid olika industriella processer.

En typ av oavsiktligt framställda ämnen som når Östersjön är polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner (PCDD) och polyklorerade dibensofuraner (PCDF); två huvudgrupper av organiska ämnen med likartad grundstruktur som gemensamt brukar refereras till som ämnesgruppen dioxiner eller PCDD/F, och kommer hädanefter så göras även i denna rapport. Ämnesgruppen består av sammanlagt 210 ämnen, varav 17 anses vara toxiska för människan (Van den Berg m.fl., 2006). Utöver dessa finns också ämnen inom gruppen polyklorerade bifenyler (PCB) vars struktur och toxiska verkningsmekanism liknar den hos PCDD/F. Dessa ämnen brukar refereras till som dioxinlika PCB.

Då vissa av de 17 toxiska dioxinerna anses ha en mycket hög giftighet och ett av ämnena, TCDD, har kallats det mest cancerogena ämnet som någonsin studerats (Casten, 2003) är dioxinproblematiken i många delar av landet en viktig fråga för att miljömålet om god kemisk status i kust- och havsvatten ska kunna uppnås. Även för Östersjön i stort är dioxiner en viktig fråga, och Malmaeus m.fl. (2012) konstaterar bland annat att dioxiner i fisk idag ses som "ett av de största miljöhoten mot Östersjön och ett potentiellt hälsoproblem". Under ett flertal decennier har höga halter av dioxiner uppmätts i Östersjön och medan koncentrationerna av många andra föroreningar, som en följd av en strängare miljölagstiftning, har haft en kontinuerlig minskning under senare tid (Bignert m.fl., 1998) så har halterna av dioxiner i sillgrisslägg och strömming inte förändrats nämnvärt under de senaste 20 åren (Wiberg m.fl., 2009; Bignert m.fl., 2010).

Av de svenska vattnen förefaller den norrländska kusten vara extra hårt drabbad och de högsta halterna av dioxiner i strömming har uppmätts i södra Bottenhavet (Bignert m.fl., 2007). Längs stora delar av Norrlandskusten överskrider de uppmätta halterna i strömming dessutom ibland EUs fastställda gränsvärde för dioxiner i livsmedel (Bignert m.fl., 2007). Detta medför såväl hälsomässiga- som ekonomiska risker för fiskerinäringen då fisken inte får saluföras utanför Sverige, som på denna punkt har ett permanent undantag från EUs regelverk för inrikes försäljning. För att på sikt kunna komma tillrätta med problemet bedrivs ett kontinuerligt arbete med att lokalisera källorna till dioxinutsläppen och områden med kraftigt förhöjda koncentrationer av dioxiner. Det sker också utredningar kring vilka åtgärder som skulle kunna sättas in för att reducera halterna. Detta arbete bedrivs på lokal-, regional- och nationell nivå såväl som inom EU.

I Gävleborgs län, vars kust utgör en del av södra Bottenhavet där de högsta dioxinhalterna i strömming hittats, finns ett flertal kända verksamheter som historiskt har bidragit till utsläppen av dioxiner till havet. Det finns också misstankar om att läckage från förorenade sediment vid sådana platser fortfarande kan bidra till en lokal påverkan på bottenvatten och

vissa fiskarter (Sobek m.fl., 2014). Som ett led i arbetet med att uppfylla de svenska miljömålen planerar nu Länsstyrelsen Gävleborg att etablera en åtgärdsplan för hur dioxinproblemet ska hanteras regionalt. För en sådan åtgärdsplan krävs kunskap om de regionala dioxinhalterna och eventuella punktkällor samt vilka åtgärder som kan vara lämpliga att vidta i dessa fall. Men det är också viktigt att känna till hur stor effekt som skulle kunna uppnås genom sådana lokala insatser i ett system där diffus spridning via atmosfären sannolikt spelar en viktig roll.

1.1 SYFTE OCH FRÅGESTÄLLNINGAR

Syftet med examensarbetet var att ta fram underlag för ett införande av en regional åtgärdsplan avseende problematiken kring ämnesgruppen dioxiner i Gävleborgs län. Detta underlag skulle delvis utgöras av en kunskapssammanställning av de forskningsresultat som fanns att tillgå avseende dioxiner och deras ursprung, med ett fokus på Östersjöområdet och särskild tonvikt på de regionala förhållandena i Gävleborgs län. Underlaget skulle också omfatta en geografisk analys av tillgängliga mätdata för att kartlägga dioxinföroreningarnas utbredning i länet samt övergripande söka förklaringar och källor till eventuellt avvikande koncentrationer vid vissa provtagningslokaler. Vidare skulle ytterligare analyser göras för några utvalda platser avseende olika källors betydelse för uppmätta dioxinkoncentrationer samt vilken effekt en eventuell förändring i någon av dessa källor skulle ha på de lokala halterna. Slutligen skulle förslag på hur arbetet med dioxinföroreningarna i Gävleborgs län bör fortskrida att presenteras. Åtgärdsförslagets huvudsakliga mål skulle vara att reducera koncentrationen av dioxiner i fisk, för att därigenom också minska den mänskliga exponeringen.

Examensarbetet syftade till att besvara följande frågeställningar:

- Vad kan orsaka de övervägande höga dioxinhalterna längs Norrlandskusten? Är orsakerna i allmänhet lokala eller mer diffusa?
- Hur ser utbredningen av dioxiner i Gävleborgs län ut? Vad kan vara orsaken till eventuellt förhöjda halter?
- Kan åtgärder som sanering och utsläppsminskningar i ett område leda till en betydande förändring av de lokala dioxinkoncentrationerna i sediment?
- Vilka åtgärder kan vara lämpliga att vidta för att minska förekomsten av dioxiner i framförallt biota?

1.2 AVGRÄNSNINGAR

Detta arbete har främst syftat till att kartlägga utbredningen av dioxiner i Gävleborgs län samt diskutera genomförbarheten hos möjliga insatser för att åtgärda problemet. På grund av arbetets begränsade tidsramar har inga ekonomiska kalkyler genomförts beträffande eventuella åtgärder, varken för sanering eller för minskning av pågående dioxinutsläpp. Detta är något som måste utredas platsspecifikt baserat på de lokala förutsättningarna i olika områden. Arbetet dryftar inte heller de toxiska verkansmekanismer som orsakar dioxiners giftighet då detta främst bedömdes angå medicinska studier. Tidsmässiga- och ekonomiska begränsningar har även inneburit att inga egna provtagningar har kunnat genomföras inom arbetet, utan data har istället insamlats från tidigare genomförda undersökningar i den berörda regionen.

2. TEORI

2.1 ÖSTERSJÖN

Östersjön är ett närmare 400 000 km² stort innanhav. Det gränsar till ett flertal länder, varav samtliga idag är högt industrialiserade, och ungefär 150 miljoner människor är bosatta i det cirka 1 650 000 km² stora avrinningsområdet. Östersjöns kontaktyta mot Atlanten är liten och vattenutbytet begränsas av två trösklar i sunden mot Kattegatt, där det som mest är 18 respektive 8 m djupt. Havets relativt grunda morfometri, det bräckta ytvattnet med en mycket låg biodiversitet och övriga egenskaper, såsom en kraftig stratifiering orsakad av stora skillnader i salthalt, medför att ekosystemen är känsliga för extern påverkan (Leppäranta & Myrberg, 2009, ss. 306-312). Det långsamma vattenutbytet, den stora folkmängden i avrinningsområdet och de därpå följande många industrierna har därmed bidragit till att Östersjön under 1900-talet drabbats av stora miljöproblem inom många områden (Jansson & Dahlberg, 1999), bland annat eutrofiering och höga koncentrationer av olika miljögifter.

2.1.1 Havsströmmar

Det existerar inga permanenta havsströmmar i Östersjön (Leppäranta & Myrberg, 2009, s. 144) men Corioliseffekten och den förhärskande vindriktningen samverkar till att det sker en relativt svag men tydlig medelcirkulation av ytvattnet moturs genom bassängen, där vattnet rör sig norrut längs Baltikum och Finland för att sedan strömma söderut längs den svenska kusten (Håkanson & Bryhn, 2008a, s. 47; Leppäranta & Myrberg, 2009, ss. 142-145). Denna cirkulation för med sig partiklar och föroreningar i strömmens riktning, vilket medför att föroreningar från floder och punktkällor intill kusten sprids i riktning längs kustbandet snarare än mot de centrala delarna av havet (Håkanson & Bryhn, 2008b, ss. 66-67). Längs den svenska kusten sker därmed en medeltransport åt söder från eventuella utsläppskällor. Hur långt partiklarna och föroreningarna kan spridas beror till stor del på morfometrin i området, då partiklarna ofta resuspenderas ett antal gånger innan de slutligen lägger sig till vila på havsbotten (Håkanson & Bryhn, 2008b, ss. 67-69).

2.1.2 Sedimenttransport

Partiklars förflyttning i en vattensamling styrs av vattnets rörelser; om vattnet är i snabb rörelse rör sig partiklarna snabbare och håller sig lättare suspenderade i vattenmassan. I stillastående vatten såsom hav och sjöar uppstår den huvudsakliga rörelsen i vattnet av vågor vilka även påverkar vattenpelaren på djupet. Denna påverkan sträcker sig ned i vattenmassan till den så kallade *vågbasen* som kan uppskattas till cirka halva ytvågens våglängd (Allaby, 2010) och som i Bottenhavet brukar vara belägen vid djup omkring 50 m (Håkanson & Bryhn, 2008b, ss. 68-69).

I grundare områden kommer delar av sedimenten att resuspenderas på grund av vågornas rörelser och kan då förflyttas ytterligare innan partiklarna återigen sedimenterar. Denna process kan sedan fortgå så länge vågbasen ligger djupare än den botten där partiklarna sedimenterat. Bottnar inom den här zonen definieras som erosions- och transportbottnar (ET-bottnar) och bottnar belägna i djupare områden definieras som ackumulationsbottnar (A-bottnar), vilka karakteriseras av en ständig deposition. A-bottnar kan även finnas i skrevor och andra skyddade områden vid djup ovanför vågbasen, och det är därför vanligt att majoriteten av de partiklar som släpps ut från industrier återfinns mycket nära utsläppskällan (Håkanson & Bryhn, 2008b, ss. 67-69). Sådana områden benämns som fiberbankar och kännetecknas av stora mängder organiskt material i sedimenten. På grund av det stora bidraget från industriemissioner innehåller de ofta även höga halter av olika föroreningar, särskilt ämnen med hydrofoba egenskaper som lätt binder till det organiska materialet.

2.1.3 Södra Bottenhavet och Gävleborgs län

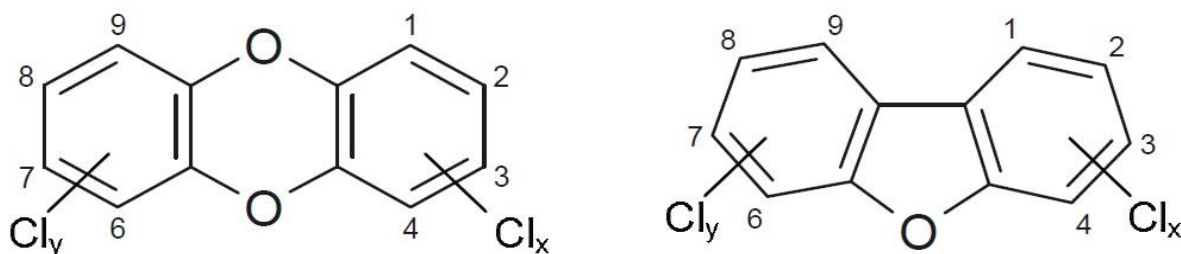
Vattnen längs Gävleborgskusten är en del av Södra Bottenhavet. Längs kusten finns ett flertal städer och samhällen samt industriella verksamheter, såväl pågående som historiska, som ofta har en koppling till skogsindustrin. Utanför flera av dessa verksamheter finns kända fiberbankar som uppkommit till följd av tidigare utsläpp av organiskt material. Med syfte att bättre förstå sedimenttransporterna utanför dessa industrier har Jonsson (2011), på uppdrag av Länsstyrelsen i Gävleborgs län, kartlagt utbredningen av A- respektive ET-bottnar i sex fjärdar längs länets kust; Yttre fjärden, Vallviksfjärden, Ljusnefjärden, Sandarnefjärden, Långvindsfjärden och Hudiksvallsfjärden. A-bottnar påträffades vid samtliga platser förutom Långvindsfjärden, där en stor exponering mot utanförliggande hav medförde att inga A-bottnar påträffades trots vattendjup över 30 m (Jonsson, 2011).

Vid Vallviksfjärden, Ljusnefjärden och Sandarnefjärden utgjorde A-bottnarna en relativt liten andel av den totala bottenarean och de återfanns främst i områden belägna en bit från kusten (Jonsson, 2011). I Hudiksvallsfjärden identifierades A-bottnar i en övervägande del av området, även på platser belägna nära strandlinjen (Jonsson, 2011). Yttre fjärden, belägen utanför Gävle, har efter kartläggningen muddrats för att förbättra farleden till Gävle hamn. Bottenförhållandena i området har därför förändrats markant sedan undersökningen av Jonsson (2011), vilken identifierade stora delar av fjärden som A-bottnar.

2.2 DIOXINER

2.2.1 Dioxiners struktur och egenskaper

I den ämnesgrupp som brukar benämnas dioxiner ingår egentligen två typer av ämnen: polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner (PCDD) och polyklorerade dibensofuraner (PCDF; Sobek m.fl., 2012), som gemensamt kan refereras till som PCDD/F. De båda ämnestyperna är aromatiska kolväten med en likadan grundstruktur av två bensenringar som är klorerade i varierande grad, se figur 1. I PCDD-molekyler binds bensenringarna samman av två syreatomer medan PCDF-molekylerna binds samman av en syreatom samt en kol-kolbindning. Sammanlagt finns 210 så kallade kongener (ämnen med samma grundstruktur men olika antal och/eller placering av kloratomer) av dioxiner, varav 75 finns inom ämnesgruppen PCDD och resterande 135 kongener klassificeras till ämnesgruppen PCDF (Sobek m.fl., 2012). Kloratomernas antal och position är avgörande för vissa av molekylens egenskaper, bland annat toxiciteten, och är därför av stor betydelse vid riskanalyser (Jansson m.fl., 2009). Vissa kongener har en mycket hög toxicitet och dioxiner är därför en del av den FN-ledda *Stockholmskonventionen mot persistenta organiska miljögifter*, vilket innebär att deras geografiska spridning ska minimeras (UNEP, 2009).



Figur 1. Strukturformler för PCDD (till vänster) och PCDF (till höger), återgivet från Sundqvist & Wiberg (2013) med tillstånd. Kloratomer kan sitta vid positionerna 1-4 samt 6-9 och därigenom bilda olika kongener av ämnet.

Kloratomerna har också betydelse i nomenklaturen för kongenerna; deras position återspeglas i de inledande siffrorna och deras antal avgör den efterföljande inledningen av namnet (Sundqvist & Wiberg, 2013). Exempelvis benämns en variant av TCDD, den mest toxiska och kända dioxinen, som 2,3,7,8-tetraklorerad dibenso-*p*-dioxin. Den har således sammanlagt fyra kloratomer som är placerade på positionerna 2, 3, 7 och 8 i den vänstra strukturformeln i figur 1. Övriga kongener som har kloratomer på åtminstone dessa fyra positioner (så kallat 2,3,7,8-substituerade kongener) utgör sedan de mest toxiska kongenerna efter TCDD (Van den Berg m.fl., 2006).

Generellt avgör kloreringsgraden också kongenens hydrofobicitet; ett stort antal kloratomer innebär i allmänhet att en kongen är mer hydrofob än en kongen med färre kloratomer (Schwarzenbach m.fl., 2003). En ökad hydrofobicitet medför i sin tur att kongenen är mer benägen att adsorberas till partiklar, särskilt organiskt material, i exempelvis mark, sediment och luft (Schwarzenbach m.fl., 2003), men också till fettvävnad i händelse av att den tas upp av en organism (Schwarzenbach m.fl., 2003). Denna ökade lipofilicitet innebär därmed också en ökad potential till bioackumulation, vilket ger en förhöjd risk för att toppredatorer som människan kan komma att exponeras för höga halter (Sternen, 2013, s. 244). Dioxiner är generellt mycket hydrofoba ämnen och samtliga kongener har därmed en stark tendens att ansamlas i organiskt material. Detta leder till att fiberbankar utanför verksamheter som emitterar dioxiner ofta innehåller höga dioxinkoncentrationer.

Dioxiner är i allmänhet persistenta föreningar, men nedbrytningshastigheten kan variera kraftigt mellan olika kongener och miljöer samt minskar generellt under kalla förhållanden (Sundqvist & Wiberg, 2013). Även hos organismer varierar halveringstiden för PCDD/F kraftigt mellan och inom olika djurarter; studier har bland annat visat att den hos människa minskar med ökande koncentrationer (Geusau, 2002; Michalek m.fl., 2002; Ryan m.fl., 1993) samt med lägre andel kroppsfett (Schechter m.fl., 2006). Beräknade ungefärliga halveringstider för TCDD i några olika miljöer och organismer presenteras i tabell 1

Tabell 1. Ungefärliga halveringstider för TCDD i olika miljöer och organismer.

Medium	Halveringstid	Källa
Östersjösediment	100 år	Kjeller & Rappe (1995)
Jord	2-3 år	Sternen (2003, s. 246)
Människa	7 år	Pirkle m.fl. (1988)
Råtta	20 dagar	Sternen (2003, s. 246)

2.2.2 Toxicitet

Som tidigare nämnts avgörs dioxinkongenernas toxicitet av kloratomernas antal och placering, där samtliga av de toxiska kongenerna har kloratomer vid positionerna 2,3,7 och 8. Av de 210 existerande dioxinkongenerna är det därmed endast 17 som bedöms vara toxiska för levande organismer (Van den Berg m.fl., 2006), men dessa kan ha ett flertal konsekvenser utöver att de i djurförsök visats vara kraftigt toxiska med låga LD₅₀-värden (koncentration där halva försökspopulationen dör; Stern, 2003, ss. 244-246). Andra konsekvenser kan exempelvis vara ökad cancerrisk, fosterskador, leverförstoring och klorakne (Stern, 2003, ss. 244-246). Vissa djurarter har visat sig reagera betydligt kraftigare på en exponering för dioxin än andra, bland annat har marsvin en LD₅₀-dos som är cirka 3000 gånger mindre än LD₅₀-dosen för hamster (Stern, 2003, ss. 244-246).

Olika kongener av dioxin har olika toxicitet, och eftersom många av dessa oftast förekommer samtidigt har en metod för att värdera en sammanlagd giftverkan för alla kongener utarbetats.

Metoden utvecklades med det främsta syftet att beskriva dioxinernas giftighet vid födointag och den är därför inte optimal för att redogöra för den sammanlagda toxiciteten av dioxiner i matriser som vatten och sediment (Sundqvist & Wiberg, 2013; van den Berg m.fl., 2006; Hawkins m.fl., 2010). Helst bör ytterligare studier rörande dioxiners biotillgänglighet i olika matriser föregå en sådan tillämpning (Van den Berg m.fl., 2006). Trots detta används den ofta i sådana sammanhang eftersom den erbjuder en möjlighet att enkelt bestämma en total belastning av dioxiner i miljön, vilket är mycket angeläget. Systemet bygger på att varje kongen tilldelas en toxisk ekvivalentfaktor (TEF) som bedömer dess giftighet i relation till giftigheten hos den mest toxiska kongenen 2,3,7,8-TCDD. När dessa sedan vägs samman erhålls en TCDD-ekvivalent (TEQ) enligt ekvation 1, där a, b,..., N är olika kongener, c är koncentrationen av en kongen och TEF är kongenens TEF-värde.

$$TEQ = \sum(c_a \times TEF_a + c_b \times TEF_b + \dots + c_N \times TEF_N) \quad (1)$$

Beräkning av TEQ baseras på antagandet att samtliga kongener har samma verkansmekanism och effekter hos en organism (Van den Berg m.fl., 2006). Denna effekt antas också vara additiv för samtliga kongener, vilket i genomförda studier bekräftats vara generellt överensstämmande med verkligheten (Van den Berg m.fl., 2006). TEF-värden har tagits fram av bland annat Världshälsoorganisationen (WHO) för de 17 kongener av dioxin som bedöms ha störst giftverkan på människan och andra organismer. WHO:s värden reviderades senast år 2005, se Van den Berg m.fl. (2006), och det är idag praxis att använda sig av dessa vid beräkning av TEQ. De av Van den Berg m.fl. (2006) fastställda TEF-värdena återfinns i tabell 2.

Tabell 2. TEF-värden för olika kongener av dioxiner enligt Van den Berg m.fl. (2006).

Dioxinkongen	WHO 2005 TEF
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003

2.2.3 Dioxinlika PCB

Ämnesgruppen polyklorerade bifenyler, PCB, utgörs av ämnen som består av två bensenringar sammanbundna av en enkelbindning. Bensenringarna kan ha varierande kloreringsgrad, vilket är vad som särskiljer gruppens sammanlagt 209 kongener. PCB har generellt en lite lägre hydrofobicitet än dioxiner, men återfinns ändå till största delen bundet till organiskt material (Sundqvist & Wiberg, 2013). Till skillnad från dioxiner, som skapas

som en biprodukt vid olika processer, har det tidigare skett en medveten produktion av PCB. Ämnena är stabila, med låg brännbarhet och ledningsförmåga, vilket gjort att de bland annat använts i många typer av oljor och elektrisk utrustning (Sundqvist & Wiberg, 2013). Användningen av PCB i industriella processer är idag förbjuden globalt, men den höga persistensen hos molekylerna innebär att de fortfarande kan påträffas i höga halter i miljön, och läckage från förorenade områden kan förekomma (Sundqvist & Wiberg, 2013). Den mänskliga exponeringen sker i huvudsak via födointag, där fisk utgör en särskilt betydande källa (Ankarberg m.fl., 2007).

Av de 209 PCB-kongenerna har 12 en kemisk struktur och toxisk verkansmekanism liknande den hos dioxiner (Wiberg m.fl., 2009). Dessa 12 kongener benämns som dioxinlika PCB (dl-PCB) och brukar i många sammanhang inkluderas i beräkningar av den sammanlagda toxiciteten hos dioxiner. För att möjliggöra sådana beräkningar har även kongenerna av dioxinlika PCB tilldelats TEF-värden (Van den Berg m.fl., 2006), vilka presenteras i tabell 3. Toxiciteten är generellt lägre hos dl-PCB än hos dioxiner, vilket återspeglas i deras genomsnittligt lägre TEF-värden. I många fall återfinns de dock i avsevärt högre koncentrationer än PCDD/F, vilket leder till att de ändå ger ett betydande bidrag till den sammanlagda toxiciteten (Wiberg m.fl., 2009).

Tabell 3. TEF-värden för olika kongener av dioxinlika PCB enligt Van den Berg m.fl. (2006).

PCB-kongen	WHO 2005 TEF
PCB 77	0,0001
PCB 81	0,0003
PCB 105	0,00003
PCB 114	0,00003
PCB 118	0,00003
PCB 123	0,00003
PCB 126	0,1
PCB 156	0,00003
PCB 157	0,00003
PCB 167	0,00003
PCB 169	0,03
PCB 189	0,00003

2.2.4 Gränsvärden

Sverige har inga nationellt fastställda gränsvärden för dioxiner, men är bundet av det regelverk som antagits av EU. De där fastställda gränsvärdena för PCDD/F i muskel från fisk är 3,5 pg TEQ/g färskvikt, samt 6,5 pg TEQ/g färskvikt för summan av PCDD/F och dl-PCB (EU, 2011; EU, 2013). Gränsvärdet för PCDD/F i fisk är fastställt för att undvika skadliga hälsoeffekter hos fiskkonsumenter och bör därmed inte tolkas som den halt där skadliga effekter hos fisk uppstår (EU, 2011), medan gränsvärdet för PCDD/F och dl-PCB är en av EU fastställd miljö kvalitetsnorm (EU, 2013) som kommer införas även i svensk lagstiftning. EU har utöver detta även fastställt ett tolerabelt veckoligt intag på 14 pg TEQ/kg kroppsvikt för vuxna (EU, 2006).

För förekomst av dioxiner i andra matriser än biota finns inga etablerade gränsvärden inom varken Sverige eller EU. Dock finns ett föreslaget svenskt gränsvärde på 0,9 pg TEQ/g TS för summan av PCDD/F och dl-PCB i sediment (Naturvårdsverket, 2008). Riktvärden för koncentrationer av PCDD/F i sediment finns också i bland annat Nederländerna och Kanada (Health Council of the Netherlands, 1996; CCME, 2001). Alla riktvärden är dock inte direkt

jämförbara då de i vissa fall använder sig av olika TEF-skalor och har skilda premisser; de kanadensiska riktvärdena är satta vid en nivå där inga effekter ska uppstå (CCME, 2001) medan de nederländska har utgångspunkt i att förhindra allvarliga hälsoeffekter (Health Council of the Netherlands, 1996). I USA finns riktvärden för sediment, givna som den koncentration där man bedömer att effekter kan uppstå, baserade endast på förekomsten av kongenen 2,3,7,8-TCDD (Cook m.fl., 1993). För effekter på däggdjur och fisk anges riktvärdena 2,5 respektive 60 pg TCDD/g TS (Cook m.fl., 1993). En sammanställning av de befintliga samt föreslagna gräns- och riktvärdena för PCDD/F återfinns i tabell 4. Befintliga samt föreslagna gräns- och riktvärden för totala koncentrationer av PCDD/F och dioxinlika PCB återfinns i tabell 5.

Tabell 4. Gräns- och riktvärden för PCDD/F.

Land	Fisk för konsumtion	Sediment	Mark
EU	3,5 pg TEQ/g färskvikt		
USA		2,5 - 60 pg TCDD/g TS	
Kanada		0,85 pg TEQ/g TS	4 pg TEQ/g TS
Nederländerna		13 pg TEQ/g TS	

Tabell 5. Gräns- och riktvärden för totala koncentrationer av PCDD/F och dl-PCB. * indikerar att gränsvärdet ännu inte implementerats i lagstiftningen.

Land	Fisk	Sediment
EU	6,5 pg TEQ/g färskvikt	
Sverige	*6,5 pg TEQ/g färskvikt	*0,9 pg TEQ/g TS

Enligt den i EU gällande provtagningsmetodiken för dioxiner ska skinn avlägsnas från fiskprover före analys. Detta görs för att minska variabiliteten mellan proverna men medför samtidigt att den uppmätta koncentrationen blir lägre än vad som faktiskt konsumeras när det gäller strömming, då den till övervägande del äts utan att skinnet avlägsnas (Bignert m.fl., 2009). Detta förfarande tillämpas även inom det nationella övervakningsprogrammet i Sverige, vilket får till följd att strömmingskonsumenter, såväl människor som andra toppredatorer, exponeras för större mängder dioxiner än vad som redovisas i analyserna (Bignert m.fl., 2009). Bignert m.fl. (2007) bedömde att den faktiska exponeringen mot dioxiner i strömming är 1,5 gånger högre än vad som uppmäts genom rena muskelprover.

2.2.5 Dioxintransport i naturen

Dioxiners starkt hydrofoba egenskaper gör att de i stor utsträckning återfinns bundna till partiklar i mark och vatten (Wiberg m.fl., 2009). Vid atmosfärisk transport återfinns dioxiner till viss del i gasform eftersom det finns för lite organiskt material i luften för att alla molekyler ska kunna binda till partiklar (Wiberg m.fl., 2009). I marken återfinns de däremot närmast uteslutande inbundna till organiskt material. Detta har en stark inverkan på mobiliteten eftersom dioxinerna då till största delen förflyttas tillsammans med partiklarna snarare än lösta i markvattnet (Persson, 2007). Under perioder med kraftig nederbörd eller snösmältning ökar transporten av organiskt material i vattendragen, vilket riskerar att leda till urlakning av PCDD/F från marken till omgivande akvatiska miljöer (Wiberg m.fl., 2009).

Den starka hydrofobiditeten hos dioxiner innebär att de i hög grad sorberas till partiklar och organiskt material (Wiberg m.fl., 2013). För akvatiska miljöer betyder detta att en ytterst liten mängd PCDD/F återfinns i löst form i vattenmassan medan den övervägande majoriteten sedimenterar tillsammans med partiklar och slutligen begravs i sedimenten om de får vara

ostörda (Wiberg m.fl., 2013). Detta anses vara den viktigaste enskilda sänkan för dioxiner i miljön (Kulkarni m.fl., 2008; Armitage m.fl., 2009). Vid omrörning av sedimenten, orsakad av exempelvis vågor, bioturbation eller muddring, resuspenderas dock en del partikelbundet PCDD/F, som kan frigöras till vattenfasen och således åter bli tillgängligt i vattnet, där den huvudsakliga exponeringen mot biota sker (Jansson m.fl., 2009). Storleken hos denna resuspension påverkas av lokala förhållanden som exempelvis morfometri och aktiviteten hos bottenfauna.

Bottenfaunaaktivitetens påverkan på resuspensionen av Östersjöns föroreningar kan också komma att förändras i framtiden, allteftersom den nordamerikanska havsborstmasken *Marenzelleria* etablerar sig i större utsträckning längs kusten. *Marenzelleria* är en i Östersjön främmande art som troligen har kommit till området med fartyg och som sedan introduktionen har spritt sig över stora områden. Som många inhemska bottenlevande maskar lever den av föda i sedimenten men kan gräva sig ned till 35 cm sedimentdjup, vilket är djupare än de inhemska arterna gräver. Detta medför att föroreningar som tidigare ansetts vara begravda i sedimenten riskerar att genom bioturbation åter föras upp till ytligare sedimentlager; Josefsson m.fl. (2010) konstaterar en signifikant ökad remobilisering av PCB och PBDE till följd av *Marenzelleria* och att artens spridning därmed kan leda till en ökad återförsel av tidigare begravda föroreningar till systemet. Remobiliseringen är störst för mindre hydrofoba föreningar (Josefsson m.fl., 2010).

Dioxinernas starka hydrofobicitet leder också till att de lätt kan tas upp av vattenlevande organismer via diffusion från vattnet (kallat biokoncentration) och via födointaget (kallas tillsammans med diffusionsupptag för bioackumulation; Schwarzenbach m.fl. 2003), samt till en större ackumulation i organismer med hög fetthalt. Huruvida spridningen från sediment till största del sker via vattenfas eller konsumtion av bottenfauna är okänt (Malmaeus m.fl., 2012). Den stora persistensen hos dioxiner medför också att det sker en biomagnifikation i näringsväven, där ämnena anrikas alltmer mot de högre trofinivåerna och således återfinns i högst halter hos toppredatorerna (Wiberg m.fl., 2013; Jansson m.fl., 2009). Många kongener av PCDD/F kan brytas ned och utsöndras relativt snabbt när de väl tagits upp i en organism (Jansson m.fl., 2009). Undantaget är de 17 mest toxiska, 2,3,7,8-substituerade, kongenerna som är betydligt mer persistenta och därmed också utgör den största andelen av de dioxiner som återfinns i biota (Wiberg m.fl., 2013; Jansson m.fl., 2009).

2.2.6 Bildning av dioxiner

Det har aldrig pågått en medveten produktion av dioxiner eftersom de i sig inte har någon åtråvärd funktion. Utsläppen till miljön har istället skett då dioxiner bildats som oönskade biprodukter vid diverse industriella processer (Jansson m.fl., 2009). Det finns ett flertal olika bildningsvägar varav de viktigaste kan kategoriseras som antingen termiska- eller kemiska processer (Jansson m.fl., 2009; Sundqvist & Wiberg, 2013).

I de termiska processerna sker bildning av dioxiner vid höga temperaturer, framför allt i intervallen 200-400°C samt 500-800°C (Stanmore, 2004), i närvaro av kol- och klorväxter (Sundqvist & Wiberg, 2013). Trots att mycket forskning skett kring dessa processer så är de exakta mekanismerna inte fullständigt klarlagda, men de brukar delas in i de två huvudkategorierna *de novo*-syntes och bildning via prekursorer (Sundqvist & Wiberg, 2013; Jansson m.fl., 2009). Vid *de novo*-syntes kan en dioxinmolekyl antingen nybildas från byggstenarna kol, väte, syre och klor (Sundqvist & Wiberg, 2013; Jansson m.fl., 2009) eller bildas genom oxidering och klorering av kol i exempelvis aska och sot från förbränningsanläggningar (Stanmore, 2004). Bildning via prekursorer sker istället via

existerande föreningar, främst klorfenol och klorbensenen, som då utgör byggstenar i processen (Sundqvist & Wiberg, 2013; Jansson m.fl., 2009).

De termiska dioxinkällor som inte har en effektiv rökgasrening bidrar till en diffus spridning, oftast över stora avstånd. Den diffusa spridningen sker genom att föroreningen transporteras via atmosfären och så småningom deponeras i ett område långt från den ursprungliga källan (Wiberg m.fl., 2009). Atmosfärisk deposition av föroreningar sker till både mark och vattenförekomster, men bidrar genom transporter i bland annat ytavrinning och dagvatten i slutänden ofta till halterna i akvatiska miljöer (Jansson m.fl., 2009).

Bildning via kemiska processer kan ske antingen naturligt, exempelvis vid fotokemiska processer med UV-ljus, eller ha antropogena orsaker (Jansson m.fl., 2009). I många fall rör det sig om processer där PCDD/F bildats som en oönskad biprodukt vid antingen produktion eller användning av en kemikalie (Sundqvist & Wiberg, 2013). Till skillnad från den diffusa spridningen från många termiska bildningskällor påverkar den kemiska bildningen av PCDD/F i större utsträckning den lokala miljön.

Emissioner från olika typer av verksamheter innehåller olika kongensammansättningar av PCDD/F. Sammansättningen från en specifik typ av källa förändras inte nämnvärt över tid, och kongensammansättningen i ett prov kan därför användas för att identifiera vilka verksamhetstyper som bidragit till utsläppen av dioxiner i området (Sobek m.fl., 2012; Wiberg m.fl., 2013). Säkerheten i en sådan källfördelningsanalys ökar i regel med ett ökat antal analyserade kongener, och det är därför fördelaktigt att mäta koncentrationen av så många enskilda kongener som möjligt istället för att summera dem i grupper (Sobek m.fl., 2012; Wiberg m.fl., 2013).

2.2.7 Dioxinkällor

Källorna till dioxiner i dagens samhälle är många men utgörs till stora delar av verksamheter inom vissa sektorer, vilka beskrivs i mer detalj nedan.

2.2.7.1 Förbränning

Förbränningsprocesser är en av de främsta termiska källorna till PCDD/F (Sundqvist & Wiberg, 2013; Wiberg m.fl., 2009). Bland förbränningsprocesserna återfinns bland annat storskaliga anläggningar för förbränning av hushållsavfall, biobränsle, kol och olja (Sundqvist & Wiberg, 2013), men småskaliga utsläpp från hushåll är en allt viktigare faktor som numera utgör majoriteten av de totala dioxinemissionerna i vissa regioner (Wiberg m.fl., 2013). Detta beror till stor del på att strängare regelverk medfört implementering av nya reningstekniker och kraftigt minskade utsläpp från industrin (Wiberg m.fl., 2013); i Sverige har exempelvis dioxinemissionerna från förbränning av kommunalt avfall minskat drastiskt tack vare förbättrade tekniker för rökgasrening (Wiberg m.fl., 2009) medan utsläppen från hushåll inte minskat i samma utsträckning. Även oavsiktlig förbränning, exempelvis skogs-, hus- och industribränder, ger upphov till dioxiner som sprids via atmosfären (Blomqvist m.fl., 2002). Betydelsen av dessa utsläpp kan dock klassas som relativt liten sett till hela Östersjöregionen; om de av Blomqvist m.fl. (2002) beräknade emissionerna från dessa händelser jämförs med de i Naturvårdsverket (2005) beräknade emissionerna från olika verksamhetstyper så är de oavsiktliga utsläppen i nivå med de som sker från storskalig avfallsförbränning, som numera står för en liten andel av de totala utsläppen.

2.2.7.2 Järn- och metallindustri

Utsläpp från järn- och metallindustrin sker främst via rökgaser och har därmed historiskt bidragit till den diffusa spridningen av dioxiner. Genom implementering av effektiva tekniker för rökgasrening har dock de atmosfäriska utsläppen minskat drastiskt även inom denna sektor. Idag återfinns stora delar av dioxinföroreningarna från metallindustrier i aska som senare deponeras (de Wit & Strandell, 2000).

2.2.7.3 Skogsindustri

Skogsindustrin har länge varit en viktig näring för Norrland, och medan skogsbruket till stor del bedrivits i inlandet så har industrierna ofta koncentrerats till kustsamhällen, där både sågverk och pappersindustrier etablerat sig för den relativa närheten till råvaran och de goda transportmöjligheter som havet erbjuder. Vissa delar av skogsindustrin, särskilt de verksamheter som arbetade med papperstillverkning eller behandling av virke, utgjorde dock en viktig utsläppskälla för dioxiner (Wiberg m.fl., 2009).

Inom pappersindustrin användes tidigare en process där pappersmassan blektes genom behandling med klorgas; en teknik som genererade dioxiner såväl under blekningsprocessen som vid tillverkning av klorgasen (Sundqvist & Wiberg, 2013). Under 1990-talet upphörde tekniken att användas inom den svenska pappersindustrin och nu används istället andra metoder vilka inte leder till bildande av dioxin (Sundqvist & Wiberg, 2013). Klorgasblekning av pappersmassa ansågs länge vara den främsta källan till PCDD/F längs Norrlandskusten, men studier av bland annat Sobek m.fl. (2012), Sundqvist (2009), Sundqvist m.fl. (2010) och Wiberg m.fl. (2013) tyder på att behandling av virke, och särskilt träimpregnering vid sågverk, har spelat en viktig roll.

För att skydda träet mot mögel doppade sågverk ofta virket i lösningar med klorfenoler, vilka kunde vara förorenade med dioxiner sedan tillverkningsprocessen (Sundqvist & Wiberg, 2013). Doppningen skedde i många fall på oskyddade ytor och ledde därmed till att klorfenoler kunde tränga ner i marken och även sprida sig till vattenförekomster (Wikström-Blomqvist & Jermer, 2009). Klorfenolerna bröts ned relativt snabbt i naturen medan de mer persistenta dioxinerna vid långvariga läckage kunde anrikas i området kring sågverken (Sundqvist & Wiberg, 2013). Användning av klorfenoler för impregnering av virke förbjöds 1978 (Sundqvist & Wiberg, 2013) men föroreningar av dioxiner kan fortfarande finnas kvar i omgivningarna kring gamla sågverk där verksamhet bedrevs innan förbudet infördes.

2.2.7.4 Textilindustri

Inom textilindustrin användes tidigare ett flertal kemikalier, bland annat färger, blekmedel och antimögelmedel, som kan ha varit kontaminerade med dioxiner (Johansson m.fl., 2014). Spridning av PCDD/F har därför sannolikt skett via avloppsvatten och restprodukter från industrin samt med de färdiga produkterna (Johansson m.fl., 2014).

2.2.7.5 Kemtvättar

Vid undersökningar av fastigheter med tidigare kemtvätsverksamhet har kraftigt varierande, och i vissa fall mycket höga, koncentrationer av PCDD/F påträffats (Johansson m.fl., 2014). Studier har dock visat att dessa dioxinföroreningar till övervägande del orsakats av de textilier som tvättats snarare än de kemikalier som använts i tvättprocessen (Johansson m.fl., 2014).

2.2.7.6 Reningsverk

Reningsverk kan också bidra till utsläppen av PCDD/F men undersökningar har visat att koncentrationerna är starkt beroende av vilka verksamheter som är anslutna till reningsverket;

bland annat har förhöjda halter uppmätts i reningsverk som hanterar avloppsvatten från textilindustrier (Naturvårdsverket, 2005). Dioxinernas hydrofoba egenskaper medför att de till största delen ansamlas i avloppsslammet, som avskiljs under reningsprocessen, och därmed är halterna i utgående avloppsvatten relativt låga (Naturvårdsverket, 2005). Hanteringen av avloppsslammet blir därmed viktig för att förhindra att dioxinerna sprider sig till vattenförekomster.

2.2.7.7 Deponier

Restprodukter från ovan nämnda sektorer, exempelvis aska från förbränningsanläggningar samt järn- och metallindustrier, är ofta kontaminerade med en viss mängd dioxiner (Naturvårdsverket, 2005). Även material som använts för rening av verksamheternas rökgaser kan innehålla relativt höga nivåer av dioxiner (Naturvårdsverket, 2005). När dessa material deponeras riskerar dioxinerna att urlakas till mark och vattenförekomster, särskilt i de fall då de lagts på öppna deponier. Ett sådant läckage kan med tiden ge ett signifikant bidrag till koncentrationerna av PCDD/F i omgivningen. Naturvårdsverket (2005) konstaterar dock att dagens deponeringsanläggningar, tack vare olika tekniker för att förhindra läckage, i dagsläget sannolikt inte utgör någon betydande källa till dioxiner i miljön.

Äldre deponier hade däremot ofta ett sämre skydd mot läckage än dagens anläggningar för deponering av avfall, och Johansson m.fl. (2014) konstaterade att det tidigare var vanligt att det användes deponibränder för att reducera avfallsvolymer. Detta förfarande orsakade sannolikt såväl direkta dioxinmissioner till luft som bildande av dioxinhaltig förbränningsaska (Johansson m.fl., 2014). Storleken på det nuvarande läckaget från deponierna är starkt beroende av de deponerade materialens dioxininnehåll och det går därför inte att dra några generella slutsatser om dioxinbelastningen från deponier (Johansson m.fl., 2014). Det kan i många fall också vara svårt att finna information om vilka verksamheter som deponerat sitt avfall vid en viss anläggning, vilket ytterligare försvårar riskbedömningen. Oavsiktliga deponibränder utgör också en fortsatt risk för spridning av dioxiner, även om sådana inte är särskilt vanligt förekommande idag.

2.2.7.8 Övriga källor

Den atmosfäriska depositionen av PCDD/F sker på land såväl som över vattenmassor. Under naturliga förhållanden tar det mycket lång tid för den övervägande delen av de över land deponerade föroreningarna att nå en vattenförekomst, men om depositionen sker på hårdgjorda ytor kan transporten ske betydligt snabbare. Spridning av dioxiner via dagvattennätet kan därför ha en betydande inverkan på förhållandena i dagvattenrecipienter, särskilt om dagvattnet insamlas från stora arealer och leds orenat till recipienten.

Dioxiner kan också bildas som en oönskad biprodukt vid tillverkning av exempelvis klorfenolpreparat och PVC-plast samt vid oljeraffinering (Sundqvist & Wiberg, 2013). Även tillverkning av PCB och bekämpningsmedel utgjorde tidigare en källa till PCDD/F, men då användning och produktion av PCB minskat drastiskt och metoderna för produktion av bekämpningsmedel förändrats sker inte längre lika stora dioxinutsläpp från dessa processer (Takasuga m.fl., 2005; Sundqvist & Wiberg, 2013), även om Holt m.fl. (2010) visat att förorening av PCDD/F förekommer även i dagens bekämpningsmedel.

2.3 DIOXINER I ÖSTERSJÖN

2.3.1 Lokala- och atmosfäriska dioxinkällor i Östersjön

Sedan de kraftigt förhöjda dioxinhalterna i Östersjön började uppmärksammas har många studier och forskningsprojekt genomförts i syfte att klargöra problemets omfattning och orsaker. Områdets storlek och de många potentiella källorna till PCDD/F innebär dock att en sådan kartläggning blir ytterst komplex och några entydiga svar har inte kunnat presenteras. Att lokala punktsläpp historiskt sett varit en viktig förklaring till de höga dioxinhalterna är klarlagt och de spelar en fortsatt viktig roll i kustnära områden (Wiberg m.fl., 2009; Sundqvist m.fl., 2009). Deras betydelse för de generella förhållandena i Östersjön har dock avtagit; exempelvis har Assefa m.fl. (2014), Verta m.fl. (2007), Armitage m.fl. (2009), Andersson m.fl. (2012) samt Malmaeus m.fl. (2012) genom bland annat kongenanalyser funnit att de atmosfäriska källorna utgör huvudparten av föroreningarna, särskilt vid utsjöområden och andra platser belägna långt från lokala punktkällor. Sundqvist m.fl. (2009) konstaterade dock även att en viss transport av lokalt förorenade sediment sker från kust- till utsjöområden.

En genomgående trend för utsläppen av dioxiner till Östersjön, lokala såväl som atmosfäriska, är dock att de sammantaget har minskat drastiskt sedan 1990-talets början (Sundqvist m.fl., 2013; Wiberg m.fl., 2013; Gusev, 2013). För de lokala källorna är den främsta orsaken de förändringar som gjorts i skogsindustrins processer (Sundqvist m.fl., 2013) medan förbättrad rökgasrening på förbränningsindustrier har spelat en avgörande roll för de diffusa utsläppen (Wiberg m.fl., 2013; Assefa m.fl., 2014; Quaß m.fl., 2004).

2.3.2 Trender i det akvatiska systemet

Som en följd av de minskade emissionerna av PCDD/F har även halterna i Östersjön sjunkit, framför allt i sediment (Assefa m.fl., 2014; Wiberg m.fl., 2013). Förändringen är som störst i områden med kända tidigare punktsläpp. Exempelvis fann Assefa m.fl. (2014) markant minskade koncentrationer i sediment för ett antal industrirecipienter längs Norrlandskusten. Även i utsjöområdenas sediment har en minskning av dioxinkoncentrationerna registrerats, men där har förändringen inte varit lika stor som för industrirecipienterna (Wiberg m.fl., 2013). Tidpunkten för de högsta halterna av PCDD/F varierade mellan olika lokaler, från 1960-tal till tidigt 2000-tal (Assefa m.fl., 2014). Det är osäkert hur stor den totala effekten av utsläppsminskningarna kommer att bli, men Wiberg m.fl., (2013) håller det för troligt att ytterligare minskningar av dioxintillförseln måste ske för att koncentrationerna i exempelvis strömming ska nå under gränsvärdet.

Den konstaterade minskningen av halterna i sediment har generellt avtagit, och i vissa fall avstannat, under senare år. Detta har bland annat noterats av Verta m.fl. (2007), som fann spår av lokal påverkan långt efter det att verksamheter förändrats med syfte att reducera utsläppen av PCDD/F. De tidigare emissionerna från punktkällor finns till stor del lagrade i fiberbankar utanför sådana industrier och med en ständig resuspension, orsakad av bland annat omrörning från bottenfauna och gasbildning, dröjer det innan dessa föroreningar begravts i de djupare sedimenten. Det har heller inte uppmätts någon generell minskning av dioxinhalterna i strömming till följd av de lägre koncentrationerna i sedimenten (Wiberg m.fl., 2013; Bignert m.fl., 2010), dock har en nedåtgående trend observerats i Bottenhavet under perioden 1980-2011 (Nyberg m.fl., 2012).

Orsakerna till den generellt uteblivna sänkningen av halterna i strömming är inte klarlagda, men kan bero på biologiska och ekologiska faktorer snarare än en direkt koppling till mängden dioxiner i systemet (Wiberg m.fl., 2013; Miller m.fl., 2013). Miller m.fl. (2013)

observerade exempelvis en minskad tillväxthastighet hos strömming, vilket resulterade i en mindre utspädning av föroreningarna. Även en förändrad åldersstruktur inom arten, med en större andel äldre individer, samt ekologiska förändringar som torskbeståndets kollaps har bedömts kunna påverka halten i fisk, och därmed fördröja tidpunkten då de minskade emissionerna av dioxiner slår igenom i strömmingspopulationerna (Miller m.fl., 2013; Pandelova m.fl., 2008).

De fortsatt höga koncentrationerna i strömming kan dock också bero på dess flyttningsbeteende, där den tillbringar stora delar av sitt liv i utsjöområden och endast förflyttar sig in mot kusten under några veckor om året för att leka. Den långsamma återhämtningen i utsjöområden, vars halter i sediment ännu inte har minskat i särskilt stor utsträckning, resulterar därför i en fortsatt exponering av samma storleksordning som tidigare (Wiberg m.fl., 2013). Att en reduktion av utsläppen inte leder till en omedelbar minskning av halterna i fisk konstateras också av Malmaeus m.fl. (2012), som undersökt halten av dioxiner i abborre i samband med att verksamheten vid Norrsundets massafabrik i Gävleborgs län avvecklades vid årsskiftet 2008/2009. Studien fann ingen signifikant koncentrationsminskning under de år som följde på nedläggningen, vilket tyder på att tillförseln av dioxiner till biota inte sker direkt från utsläppskällan utan snarare via sediment (Malmaeus m.fl., 2012).

Det har också observerats en variation i koncentrationen av PCDD/F i strömming beroende på säsong, med högre halter under vår och sommar än under hösten (Bignert m.fl., 2005). Detta var förvånande då andra studier visat på en trend där dioxinhalterna stiger med en ökande ålder, vilket indikerar att det inte sker någon snabb anpassning till förändringar i födan eller den övriga omgivningen. En teori om att variationen skulle kunna hänga samman med variationer i fetthalten har framförts men tillbakavisas av resultat från Bignert m.fl. (2009). Bignert m.fl. (2009) undersökte också en möjlig geografisk variation där dioxinhalterna i strömming skulle vara högre i fisk som fångats närmare kusten, men något sådant samband kunde inte påvisas.

Resultat från enskilda studier har visat på sjunkande halter av dioxiner i fisk, exempelvis i en provtagning under sommaren 2013 där koncentrationen av dioxiner i lax längs Norrlandskusten undersöktes (Karlsson, 2013). Provtagningen, som initierades av yrkesfiskare, visade på betydligt lägre halter än vad som tidigare uppmätts i lax från området, och Karlsson (2013) konstaterade att det inte är orimligt att det under senare tid skett en generell minskning av östersjölaxens dioxininnehåll till följd av de minskade emissionerna sedan 1990-talet. Inget av de i studien analyserade proverna överskred heller EUs gränsvärde för dioxiner i livsmedel (tabell 4; Karlsson, 2013). Proverna från denna studie hade dock en låg fetthalt jämfört med andra analyserade laxprover.

Vid Livsmedelsverkets laxprovtagning under samma år överskreds dock gränsvärdet vid 3 av 4 lokaler längs Norrlandskusten. Vid den fjärde lokalen uppmättes halter strax under gränsvärdet. Dock analyserades i detta fall ett prov taget från fiskens bakre del, vilken tidigare visats innehålla lägre koncentrationer än vad som uppmäts då provtagningen sker enligt gängse metodik. För ägg från toppredatorn sillgrissla registrerades en markant minskning av PCDD/F-halten under 1970- och 1980-talet, men denna minskning har därefter upphört (Bignert m.fl., 2010).

Hur sambandet mellan dioxinhalter i sediment, bottenvatten och biota ser ut har länge varit ofullständigt kartlagt och det har därmed varit svårt att bedöma effekten av minskade koncentrationer av PCDD/F i sediment. I en studie av Sobek m.fl. (2014) påvisas en stark

korrelation mellan koncentrationerna av PCDD/F i bottenvatten, sedimentens porvatten och mindre abborrar. Detta visar på att en minskning av dioxinhalterna i sediment resulterar i lägre halter också i biota inom det området; en effekt som kan sträckas uppåt i näringskedjan och slutligen också återspeglas i toppredatorerna (Sobek m.fl., 2014). För arter som vandrar över större områden har i tidigare studier ingen liknande korrelation påvisats, vilket som tidigare nämnts kan förklaras med att sådana individer utsätts för en varierande exponering i rum och tid (Sobek m.fl., 2014). Däremot fann Wiberg m.fl. (2013) att strömming vars födointag bestod av en större andel biota från kustområden hade högre koncentrationer av PCDD/F än strömming som till största delen fann sin föda i utsjöområden.

2.3.3 Gävleborgs län

Gävleborgs län och övriga delar av södra Bottenhavet tillhör de områden som uppvisar högst halter av PCDD/F i såväl sediment som fisk (Malmaeus m.fl., 2012; Sundqvist m.fl., 2009; Bignert m.fl., 2009), och Bignert m.fl. (2007) konstaterade att konsumtion av strömming från området innebär en förhöjd risk att exponeras för skadliga doser av dioxiner. Att höga halter uppmätts i båda matriserna indikerar att det kan finnas ett samband mellan dioxinföreningar i sediment och förhöjda halter i den fisk som fångas i länet, även för migrerande arter som strömming (Bignert m.fl., 2007; Sundqvist & Wiberg, 2013). Inget sådant samband har hittills kunnat fastställas statistiskt (Sundqvist & Wiberg, 2013), men bland annat Sundqvist m.fl. (2009) och Sundqvist & Wiberg (2013) ansåg att de konstaterat mycket höga sedimenthalterna på många platser i Gävleborgs län ändå är skäl att ta denna möjliga spridningsväg på allvar. De konstaterade också att det därmed finns ett behov av vidare undersökningar kring potentiella källor samt vilka effekter som skulle kunna uppnås genom olika insatser. Detta styrks även av modellering utförd av Wiberg m.fl. (2009) som indikerar att bidraget till PCDD/F i vattenmassan är 3 gånger större från sediment än från direkt atmosfärisk deposition även i Bottenhavets utsjöområden (föreningarna i sedimenten har dock uppkommit främst genom atmosfärisk deposition).

Längs Gävleborgskusten samt i länets inland finns ett antal verksamheter, pågående såväl som historiska, med kända emissioner av dioxiner. Länet har länge haft en stor skogsindustri med flertalet sågverk och pappersbruk, varav ett antal bedriver verksamhet även idag. Många av sågverken har i verksamheten använt sig av dopping i klorfenoler. Verksamheter med kända historiskt höga utsläpp av dioxiner är bland annat Norrsundets massafabrik och Iggesunds massafabrik. Verksamheten i Norrsundet lades ner vid årsskiftet 2008/2009, men områdena kring båda massafabrikerna beräknas vara förorenade med stora mängder dioxin. Malmaeus m.fl. (2012) konstaterade att prover tagna utanför Norrsundet innehöll avvikande höga halter i vatten, sediment och fisk jämfört med omgivande lokaler, och fisk fångad utanför Iggesund konstateras även den ha avvikande höga halter. I länets södra delar har det även förekommit ett antal verksamheter kopplade till järn- och stålindustri, varav två stora stålverk är i drift idag.

Sedimentprovtagningar i Gävleborgs läns kustområden uppvisar utöver förhöjda halter även ett skiftande föroreningsmönster mellan olika platser (Sundqvist & Wiberg, 2013), vilket tyder på varierande föroreningskällor. En modellering genomförd av Sundqvist & Wiberg (2013) visade på att de främsta dioxinkällorna till sedimenten var klorfenolanvändning samt utsläpp från sulfatmassabruk. De höga halter som uppmätts i sediment längs Gävleborgskusten kan således med största sannolikhet härledas främst till punktutsläpp från lokala källor, men liksom i övriga Östersjön förväntas atmosfärisk deposition vara starkt bidragande till förekomsten av PCDD/F i utsjöområden (Sundqvist & Wiberg, 2013).

Precis som längs övriga delar av Norrlandskusten har ett flertal studier (se exempelvis Sobek m.fl., 2012; Malmaeus m.fl., 2012) visat på markanta minskningar i koncentrationen av PCDD/F i de industriellt påverkade kustsedimenten i Gävleborgs län. Sobek m.fl. (2012) konstaterade exempelvis att halterna i Sandarnefjärdens sediment minskat från närmare 14000 pg/g TS under andra hälften av 1960-talet till strax under 2000 pg/g TS idag, med en i stort sett oförändrad kongensammansättning. Malmaeus m.fl. (2012) undersökte sedimentkärnor från vattnen utanför bland annat Iggesund och Norrsundet och konstaterade att samma trend, med markant lägre koncentrationer i de övre sedimentlagren, kunde ses även där. Detta indikerar att de lokala utsläppen historiskt haft en betydande effekt på sedimenten i länet och att insatserna för att minska dessa utsläpp gett resultat, men att responsen på de minskade utsläppen inte sker omedelbart utan i form av en avklingning över tid. Det är dock värt att notera att de nuvarande koncentrationerna i många fall fortfarande överskrider de gränsvärden för sediment som gäller i såväl Nederländerna som Kanada.

Precis som längs övriga delar av Norrlandskusten har fet fisk, främst strömming och lax, från Gävleborgs län länge uppvisat PCDD/F-koncentrationer som överskrider EUs gränsvärde, undantaget enstaka studier som den av Karlsson (2013). Det undantag som tillåter att strömming och lax från Östersjön saluförs i Sverige är därmed av stor betydelse för länets fiskare, då dessa fiskar tillsammans står för 76 % (63 % för strömming och 13 % för lax) av fiskerinäringens totala fångstvärde (Åsgård, 2011). År 2010 fanns enligt Åsgård (2011) 41 licensierade yrkesfiskare i länet. Medelåldern bland fiskarna var 56 år och 10 av dem var 65 år eller äldre (Åsgård, 2011). Det totala värdet för fångsterna i Gävleborgs län uppgår till cirka 6,5 miljoner kronor årligen (Aune, 2011), men för många av yrkesfiskarna är fisket enbart en deltidssyssla vars intäkter kombineras med andra inkomstkällor som pension eller annat arbete (Åsgård, 2011). Fisket genererar även extra inkomster inom bland annat turismnäringen, då försäljning och servering av lokalt fångad fisk kan locka kan locka turister att besöka fiskelägen längs kusten (Åsgård, 2011).

Undantaget från gränsvärdet är dock också förknippat med kostnader inom andra sektorer. Aune (2011) konstaterar att det innebär en ökad risk för att människor exponeras för större doser av dioxin än vad som rekommenderas, vilket riskerar att ge negativa hälsoeffekter och påföljande samhällskostnader. Medvetenhet om de förhöjda halterna av dioxiner i fet fisk från Östersjön försvårar också försäljning av fångsten och det finns således ett lokalt intresse för att reducera koncentrationerna.

2.4 PRINCIPALKOMPONENTANALYS

En vanlig metod för att undersöka variationen i ett dataset är att använda sig av ett koordinatsystem där variabeln y kan plottas mot x . Detta förfarande ger goda möjligheter att finna mönster och samband som kan beskriva hur y beror av x . Om datasetet även innehåller variabeln z kan ytterligare en axel introduceras för att illustrera sambandet mellan variablerna och x , vilket resulterar i ett 3-dimensionellt koordinatsystem. Med ett större antal variabler behöver dock fler dimensioner adderas till systemet, som därmed inte längre går att illustrera i vår 3-dimensionella värld. Detta medför att data som beror av ett flertal variabler, så kallad multivariat data, är svår att överblicka och analysera i sin ursprungliga form. För att ändå kunna analysera denna typ av data och åskådliggöra samband som annars är svåra att uttyda kan den statistiska metoden principalkomponentanalys (PCA) användas.

Grundtanken med PCA är att reducera antalet dimensioner i datasetet och därmed göra det mer överskådligt. Detta åstadkoms genom att två ortogonala vektorer, som spänner upp ett 2-dimensionellt plan, placeras så att de beskriver så stor del av datasetets varians som möjligt.

Dessa vektorer kallas principalkomponenter och bildar en ny bas i systemet. Datapunkterna projiceras sedan ned på planet och kan därmed beskrivas i den nya basen. För att beskriva mer av systemets totala varians kan ytterligare principalkomponenter skapas ortogonalt mot de redan existerande vektorerna; återigen i den riktning som förklarar störst andel av den kvarvarande variansen. Matematiskt uttryckt beskrivs originaldata i matrisen $\mathbf{X}$, där variabler sorterats kolumnvis och observationer radvis, med hjälp av de två matriserna $\mathbf{T}$ och $\mathbf{P}$. $\mathbf{X}$ kan då skrivas som

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' = \mathbf{t}_1\mathbf{p}'_1 + \mathbf{t}_2\mathbf{p}'_2 + \dots + \mathbf{t}_n\mathbf{p}'_n \quad (2)$$

, där n är rangen hos $\mathbf{X}$ och $\mathbf{t}_i$ och $\mathbf{p}_i$ är vektorpar där $\mathbf{t}_1$ och $\mathbf{p}_1$ beskriver störst andel av variansen hos $\mathbf{X}$ medan $\mathbf{t}_n$ och $\mathbf{p}_n$ beskriver den minsta andelen (Jolliffe, 2002). Vektorerna $\mathbf{t}_i$ kallas för scores och beskriver förhållandet mellan olika observationer, medan vektorerna $\mathbf{p}_i$ benämns loadings och beskriver förhållandet mellan olika variabler. För att minimera antalet dimensioner i resultatet brukar sådana vektorpar $\mathbf{t}_i$ och $\mathbf{p}_i$ normalt endast beräknas tills en tillfredsställande andel av variansen hos $\mathbf{X}$ har beskrivits. De resterande vektorparen sorteras istället in i residualmatrisen $\mathbf{E}$. Originalmatrisen $\mathbf{X}$ kommer därmed skrivas som

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E} \quad (3)$$

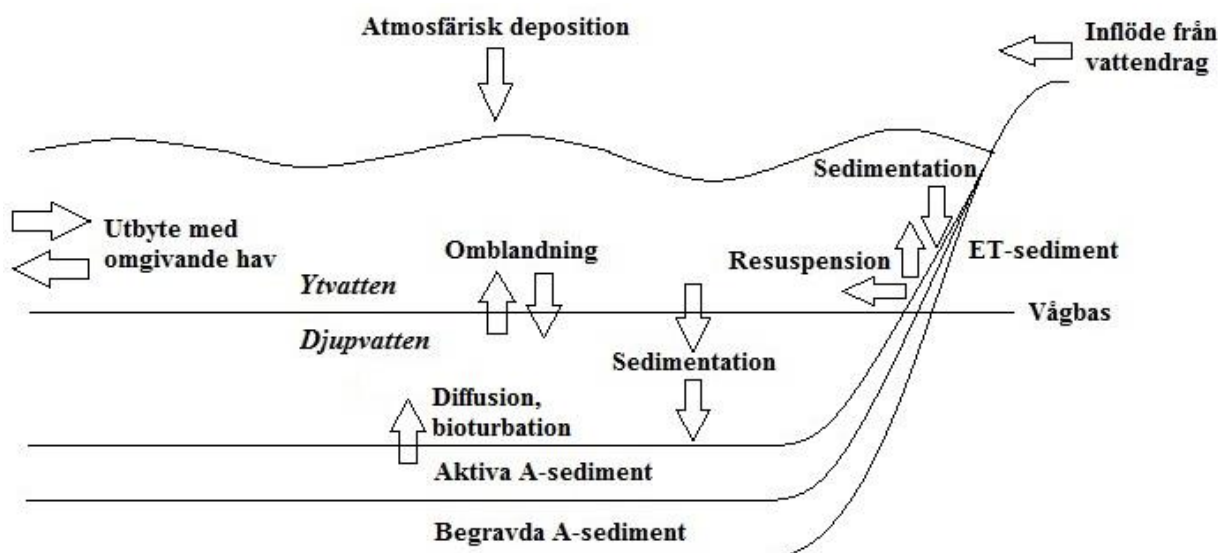
, där $\mathbf{E}$ består av den del av data som inte beskrivs av de beräknade principalkomponenterna i $\mathbf{T}$ och $\mathbf{P}$ (Jolliffe, 2002).

Resultatet från PCA brukar ofta illustreras i form av figurer där beräknade scores och loadings ritas upp mot par av de beräknade principalkomponenterna. Detta ger 2-dimensionella koordinatsystem där intill varandra liggande observationer och/eller variabler visar på likheter och samvariation. Ett längre avstånd till origo innebär att en observation och/eller variabel i större utsträckning särskiljer sig från prover belägna mer centralt i koordinatsystemet (Jolliffe, 2002).

2.5 MASSBALANS FÖR DIOXINER I KUSTOMRÅDEN

En beskrivning av dynamiken hos ämnestransporten i kustområden skiljer sig från de förhållanden som råder i utsjöområden, framför allt beroende på att såväl inflöden från vattendrag och punktkällor som vattenutbytet med omgivande hav måste inkluderas om beskrivningen ska vara rättvisande. Utöver detta bör även sedimentologiska processer såsom sedimentation, resuspension och diffusion tas i beaktande. Vattenmassan delas i denna typ av massbalansberäkningar in i två delar; ytvattnet ovanför vågbasen respektive djupvattnet under vågbasen (Håkanson m.fl., 2004). Bottnarna i ytvattnet utgörs i regel av ET-sediment som karakteriseras av en resuspension av sedimenterat material till vattenmassan medan bottnarna i djupvattnet utgörs av A-sediment där en ansamling av material från vattenmassan sker (Håkanson m.fl., 2004). En viss diffusiv återförsel till vattenmassan förekommer dock, i kombination med en återförsel orsakad av bioturbation, även från dessa bottenar.

En schematisk skiss över flödesdynamiken för PCDD/F i ett kustområde presenteras i figur 2. För att korrekt kunna beräkna den transport av PCDD/F som sker i ett dylikt system bör matematiska beskrivningar av de involverade flödesprocesserna användas. Figuren täcker inte in alla möjliga transportvägar utan är ämnad att ge en översiktlig bild av de involverade processerna. Utöver de här redovisade flödena kan även exempelvis direkta utsläpp från eventuella punktkällor ha stor betydelse för massbalansen.



Figur 2. Skiss över flödesdynamiken i ett kustområde. Pilarna representerar flöden av PCDD/F in i, ut ur samt inom systemet. Från ET-sedimenten, belägna ovanför vågbasen, pågår en ständig resuspension medan partiklar i A-sedimenten begravs i takt med att nya partiklar sedimenterar.

2.6 MÖJLIGA ÅTGÄRDER OCH BEHANDLINGSMETODER

De möjliga vägarna att hantera problematiken med förhöjda dioxinkoncentrationer kan i stort delas in i tre kategorier: reduktion av utsläpp, sanering av förorenade områden och sediment samt åtgärder som syftar till att minska koncentrationerna i den för människan viktigaste gruppen, det vill säga konsumtionsfisk. Vad gäller reduktion av utsläppen har betydande minskningar redan uppnåtts i Sverige, och de direkta utsläppen till vatten beräknas idag vara relativt små (Wiberg m.fl., 2009). Baserat på de idag kända dioxinkällorna bedöms förbränning och högtemperaturprocesser stå för en stor andel av de nuvarande dioxinmissionerna i Sverige (Wiberg m.fl., 2009) och det är således inom dessa områden som det finns störst potential för att implementera eventuella reduktionsåtgärder. För att en markant förändring i den atmosfäriska depositionen av PCDD/F till Östersjön ska uppnås behöver sådana minskningar dock genomföras även i övriga delar av Europa (Wiberg m.fl., 2009). Det finns också en möjlighet att det existerar ännu okända källor till PCDD/F där det i så fall skulle kunna finnas en betydande potential för utsläppsreduktioner, men något sådant okänt bidrag har inte kunnat identifieras i de tidigare studier som undersökts i detta arbete. För att klargöra detta fullständigt behöver dock ytterligare undersökningar beträffande dioxinbildning genomföras.

Även förorenade områden och sediment kan utgöra potentiella PCDD/F-källor till omgivningen, och genom att sanera sådana områden kan således en exponeringsväg elimineras. Hur stor effekt sådana saneringsåtgärder skulle få på dioxinkoncentrationerna i vattenmassa och biota är dock osäkert då de lagrade mängderna är relativt små om varje enskilt förorenat område jämförs med de mängder som årligen transporteras till Östersjön. Armitage m.fl. (2009) konstaterade exempelvis att sett till hela Östersjön var det beräknade årliga läckaget från ett av de kraftigast dioxinförorenade områdena i Sverige, Mariebergs sågverk, försumbart jämfört med den atmosfäriska depositionen. Detta konstaterande tog dock inga eventuella lokala effekter i beaktande.

Sanering av markområden kan ske genom många olika tekniker, och valet bör göras baserat på de förhållanden som råder vid varje enskild plats. När det gäller områden kontaminerade med dioxiner är den vanligaste saneringsmetoden utgrävning och deponering (Holmström &

Söderström, 2006), vilket för somliga områden kan innebära att stora mängder jord behöver forslas bort. Även vad gäller förorenade sediment, där den absolut vanligaste saneringsmetoden är muddring, kan en sanering medföra att stora mängder material behöver bortforslas och deponeras, då deponering är den vanligast förekommande hanteringen av muddrade dioxinförorenade sediment. Istället för, eller som komplement till, deponering kan sedimenten behandlas genom termisk-, biologisk- eller kemisk behandling som syftar till att extrahera eller bryta ned föroreningarna i sedimenten (Elander, 2004). Återförsel av muddrade sediment till vattenmassan är dock ovanligt inom saneringsarbete (Elander, 2004).

Muddring riskerar att medföra komplikationer genom att en del av sedimenten, inklusive de sedimenterade föroreningarna, rörs upp i vattenmassan under muddringsprocessen (Hammar m.fl., 2009). En sanering kan därför få till följd att belastningen på systemet ökar under en tid, och om sedimenten inte muddras tillräckligt djupt riskerar tidigare begravnade föroreningar att åter bli en del av ytsedimenten. En lyckad muddring leder dock till att den totala mängden föroreningar i sedimenten minskar markant, och muddring kan således vara ett tillvägagångssätt för att minska sedimentkoncentrationerna på platser där gränsvärden överskrids. Det har även utvecklats en ny muddringsteknik med syfte att minska den mängd sediment som rörs upp under saneringen. Denna teknik kallas frysmuddring och bygger på att så kallade frysceller läggs ovanpå sedimenten och kyler ned dem så att de fryser fast vid cellens undersida (Knutsson & Rostmark, 2004). Frysningsen tillåts sedan pågå till dess att den nått ett önskat djup, varpå de förorenade sedimenten kan lyftas från havsbotten tillsammans med fryscellerna (Knutsson & Rostmark, 2004).

Föroreningar kan även avlägsnas från ytsedimenten genom så kallad ”capping”; en metod där förorenade sediment övertäcks med nytt material som därmed begraver föroreningarna på ett sedimentdjup där de inte längre riskerar att påverka vattenmiljön. Tekniken kräver inte att sedimenten förflyttas men istället behöver ofta stora mängder sedimentationsmaterial transporteras till platsen. Övertäckningen kan göras med aktivt kol, lera, jord- och krossmaterial, syntetiskt framställda material eller genom kemisk utfällning där ämnen fälls ut och sedimenterar vid kontakt med vatten (Elander, 2004). Materialet som används bör vara finkornigt, för att därigenom minska risken för diffusion från de underliggande sedimenten, men även vara motståndskraftigt mot erosion – särskilt i de fall då saneringen utförs i strömmande vatten (Elander, 2004). Finkornigt material kan också fungera som en sorbent för miljögifter, vilket ytterligare minskar risker för läckage från de underliggande sedimenten. Ett sätt att uppfylla dessa funktionskrav är att använda sig av två lager material, där ett undre finkornigt täcklager i sin tur täcks med ett mer grovkornigt lager som ska vara mer beständigt mot erosion (Elander, 2004).

Eftersom sedimenten oftast inte är helt homogena kan de även pressas samman i olika grad vilket kan skapa luckor i täcklagret (Elander, 2004). Därmed uppstår en risk för upptryckning och omblandning omkring de områden som pressas samman mest (Elander, 2004). Detta riskerar att sprida föroreningar till vattenmassan samt motverka saneringens effekt, men kan till viss del avvärras genom att sedimenten först täcks med en armerande geotextilduk (Elander, 2004). Båda av de ovan nämnda saneringsteknikerna för sediment riskerar dock att temporärt även medföra vissa negativa konsekvenser för ekosystemen i det behandlade området; eftersom det i båda fallen sker drastiskt förändring av bottenarna påverkasoundvikligen områdets bottenvegetation och bottenfauna (Elander, 2004). Denna påverkan sker dock endast under en begränsad tid, varefter de minskade föroreningskoncentrationerna i regel ger bättre förhållanden än vad som var fallet före saneringen.

Det har även föreslagits av bland annat Peltonen m.fl. (2007) att PCDD/F-koncentrationerna i strömming och annan fisk kan förändras genom att strömmingsbeståndet minskas. Förslaget bygger på teorier, senast framförda av bland annat Miller m.fl. (2013), som har kopplat de fortsatt höga dioxinkoncentrationerna i strömming till en minskad tillväxthastighet hos arten och andra ekologiska förändringar. Peltonen m.fl. (2007) framhåller att ett mindre strömmingsbestånd skulle ge en ökad tillväxthastighet hos de kvarvarande individerna, som därmed skulle uppnå dagens fångststorlek vid en lägre ålder och då inte ha lika höga koncentrationer av PCDD/F. Studien indikerade dock också att detta inte skulle vara tillräckligt för att koncentrationerna i strömming skulle sjunka under EUs gränsvärde och att det därför även skulle vara nödvändigt att ytterligare reducera dioxinbelastningen på systemet (Peltonen m.fl., 2007).

3. MATERIAL OCH METOD

3.1 LITTERATURSTUDIE

Då det länge varit känt att höga koncentrationer av dioxiner haft en negativ inverkan på ekosystemen i Östersjön så har många studier genomförts i syfte att kartlägga problemets orsaker, undersöka koncentrationstrender samt ge förslag på möjliga åtgärder för att komma tillrätta med problemet. För att uppnå detta examensarbets syften; att identifiera orsakerna bakom de höga halterna och bedöma effekten av att implementera lokala åtgärder, var därför en inledande litteraturstudie nödvändig för att erhålla en uppfattning om det rådande forskningsläget och den allmänna situationen med dioxiner i Östersjön idag.

Litteraturstudien omfattade forskning om såväl den regionala dioxinsituationen för hela Östersjöområdet som den lokala dioxinsituationen i Gävleborgs län. Den har i första hand baserats på rapporter publicerade av Naturvårdsverket samt artiklar publicerade i akademiska tidsskrifter, de sistnämnda har i stor utsträckning hittats via Uppsala Universitetsbiblioteks tidsskriftsdatabaser. För att beskriva den lokala situationen i Gävleborgs län har även rapporter publicerade av Länsstyrelsen Gävleborg använts. IVL Svenska Miljöinstitutet har också bedrivit forskning gällande dioxiner, och resultat från dessa rapporter har även de inkluderats i denna rapport. Litteraturstudien har även fungerat som en kartläggning av vilka mätningar som genomförts inom länet, då det ofta inte funnits någon samordning mellan provtagningar genomförda inom olika projekt.

3.2 DATA FRÅN TIDIGARE DIOXINPROVTAGNINGAR

Undersökningar av dioxinkoncentrationer längs Norrlandskusten genomförs kontinuerligt genom ett flertal övervakningskampanjer som syftar till att kartlägga föroreningarna och eventuella trender i deras nivåer. Även akademiska studier kring dioxinproblematiken i Östersjön, ofta innehållande egna provtagningar, utförs kontinuerligt. Detta innebär att datatillgången, åtminstone för vissa områden, är relativt god men också att resultaten är utspridda i ett flertal databaser och rapporter. Arbetet med datainsamling inleddes därför med att i litteraturen finna relevanta undersökningar och sammanställa provtagningsresultat från dessa.

Data hämtades från bland annat Löfgren & Gottby (2012), Sundqvist m.fl. (2009), Malmaeus m.fl. (2012) och Gustavsson & Danielsson (2011), men även från IVLs datavärdskap för nationell- och regional miljöövervakning (IVL, 2014). Majoriteten av analyserna omfattade de 17 toxiska kongenerna av PCDD/F och i vissa fall även dioxinlika PCB. Analysen genomförd av Sundqvist m.fl. (2009) var dock mer omfattande; dessa prover hade undersökts för 71 olika kongener av PCDD/F. Datakällorna för de olika matriserna redovisas i tabell 6 och mer detaljerad information om varje enskilt prov återfinns i bilaga A.

Tabell 6. Sammanställning av datakällor och under vilka år provtagningar utförts för de olika matriserna.

Källa	Vatten	Sediment	Strömning	Abborre
Bignert m.fl. (2005)			2004	
Bignert m.fl. (2009)			1997-2006	
Sundqvist m.fl. (2009)		2003-2007		
Gustavsson & Danielsson (2011)				2009
Löfgren & Gottby (2012)	2009	2009-2011		
Malmaeus m.fl. (2012)		2009-2011		2009-2011
IVL (2014)	2007	2012	2008-2010	2008-2010

Data från de olika källorna sammanställdes baserat på i vilken matris provtagningen skett och med hjälp av angivna koordinater kunde de sedan ges en rumslig position. Därefter numrerades proverna utifrån sin latitudinella position, från norr till söder. Den rumsliga positioneringen genomfördes i ArcGIS och gav möjlighet att se eventuella regionala variationer i koncentrationen av PCDD/F och dioxinlika PCB. Sedimentproverna delades in i två grupper; en för de prover där de 17 toxiska kongenerna analyserats och en för proverna från Sundqvist m.fl. (2009) där en mer detaljerad kongenanalys genomförts. Samtliga provtagningar namngavs sedan efter grupp och numrering enligt tabell 7.

Tabell 7. Namngivning för prover i olika matriser och grupper.

Matris	Namn och numrering
Vatten	V1 – V19
Sediment	S1 – S42
Detaljerad sedimentanalys	SK1 – SK18
Strömning	Str1 – Str45
Abborre	A1 – A21

Beräkning av provernas toxicitet gjordes sedan på kongennivå, enligt ekvation (1), med hjälp av de TEF-värden som finns angivna i tabell 2 och tabell 3. Prover där koncentrationen av en eller flera kongener var under detektionsgränsen behandlades enligt lowerbound-principen, vilket innebär att koncentrationen av dessa kongener antogs vara noll. För PCDD/F grupperades de resulterande TEQ-koncentrationerna i varje prov som PCDD eller PCDF och summerades utifrån kongenernas kloreringsgrad. Genom att addera dessa, eventuellt också med TEQ för dioxinlika PCB, erhöles sedan den totala toxiciteten för varje prov.

I fallen Str15 och A3, där det under perioden 2008-2010 årligen tagits 2 strömmingsprover respektive 1 abborrprov, beräknades koncentrationsmedelvärden för kongenerna i de totalt 6 respektive 4 proverna. Proverna bedömdes likna varandra så mycket att ingen viktig information skulle gå förlorad på grund av detta. I den detaljerade kongenundersökningen som genomfördes av Sundqvist m.fl. (2009) var vissa kongener inte möjliga att särskilja med den använda analysmetoden. Detta medförde att vissa av de angivna koncentrationerna representerar toxiska- såväl som icke-toxiska kongener i en okänd sammansättning, och en beräkning av TEQ utifrån detta gav därmed en viss överskattning av toxiciteten (Sundqvist & Wiberg, 2013). TEQ har ändå beräknats även för dessa prover, men den något överskattade toxiciteten bör tas i åtanke. Huruvida övriga analyser också innefattar en viss sameluens har inte framgått i källorna, och det har därför antagits att så inte varit fallet.

3.2.1 Sedimentundersökningar vid förorenade områden

Utöver de ovan nämnda undersökningarna har många större industrier även genomfört provtagningar i recipientmiljöer, något som ibland krävs för att beviljas miljötillstånd. Sådana undersökningar har också utförts vid nedlagda verksamheter i syfte att kartlägga utbredningen av föroreningar samt möjliggöra en riskbedömning. Dylika undersökningar fokuserar därför ofta på mängden föroreningar som finns lagrade på ackumulationsbottnar belägna strax utanför verksamheterna, vilket ofta är de områden där de absolut högsta halterna återfinns. I Gävleborgs län har sådana studier utförts vid Stocka sågverk, Håstaholmens sågverk och Norrsundets pappersmassafabrik och sågverk. I denna del av arbetet behandlades dessa recipientstudier separat, då de mycket höga koncentrationerna i vissa prover annars skulle ha försvårat en analys av alla de miljöer där påverkan inte är lika stor.

Data från provtagningarna behandlades på samma sätt som övrig data, det vill säga gavs en rimlig position, grupperades och namngavs. I de fall då koordinater saknades, eller visade sig vara något felaktiga, användes provtagningskartor för att bestämma den ungefärliga position där sedimentproverna hämtats. För beräkning av provernas toxicitet användes TEF-värden från tabell 2. Inget av proverna hade analyserats med avseende på dioxinlika PCB. Vid Norrsundet hade prover tagits vid olika sedimentdjup för att erhålla information om historiska koncentrationsförändringar. Då detta arbete främst syftade till att jämföra halter geografiskt så inkluderades endast provtagningar som utförts på det översta sedimentlagret i redovisad data. Beteckningar för prover från de olika recipienterna presenteras, tillsammans med provtagningsår och datakällor, i tabell 8 och mer detaljerad information om varje enskilt prov återfinns i bilaga A.

Tabell 8. Namngivning, provtagningsår och datakällor för fiberbanksundersökningarna.

Lokal	Namn och numrering	Provtagningsår	Källa
Stocka	Sto1, Sto3, Sto5-Sto10	2008	Rosén m.fl. (2008)
Stocka	Sto2, Sto4, Sto11	Okänt	Länsstyrelsen Gävleborg
Håstaholmen	H1-H9	2008	Länsstyrelsen Gävleborg
Norrsundet	N1-N8	2008-2010	Danielsson & Ledin (2011)
Norrsundet	N9	2011	Örne & Ledin (2012)

3.3 PRINCIPALKOMPONENTANALYS

Det stora antalet prover och analyserade kongener komplicerade ett direkt uttydande av samband ur erhållen data. För att kunna finna sådana likheter och skillnader användes därför den multivariata metoden PCA, där varje kongen av PCDD/F utgjorde en variabel. Analyserna utfördes med statistikprogrammet *Past 3*, utvecklat av Hammer m.fl. (2001), och data delades upp enligt de grupper som anges i tabell 7, med recipientanalyserna i tabell 8 inkluderade i gruppen "Sediment". Data från vattenprover analyserades inte då inga koncentrationer översteg detektionsgränsen för någon kongen. För att åskådliggöra eventuella skillnader i kongensammansättning mellan olika matriser genomfördes även en gemensam analys omfattande prover från samtliga matriser (förutom vatten). I de fall då mätvärden saknades för en kongen användes programmets funktion för iterativ approximation av koncentrationen. Då mer än 66 % av mätningarna för ett prov eller en kongen ej översteg detektionsgränsen exkluderades dessa dock från analysen. Dioxinlika PCB undersöktes inte med PCA.

Vid analyserna studerades variationen i relativ kongensammansättning, det vill säga varje kongens andel av den totala koncentrationen av PCDD/F, mellan olika prover. Eftersom olika typer av dioxinkällor ger upphov till olika kongener kan avvikande relativa koncentrationer ge en indikation på att en plats är påverkad av en lokal källa, samt vilken typ av källa det kan röra sig om. Analyserna resulterade i diagram där proverna representeras av scores och kongenerna av loadings. Genom att studera vilka prover och kongener som återfinns i samma diagramområde åskådliggörs vilka prover som uppvisar likheter, samt vilka kongener som ger upphov till denna likhet. I PCA-analys utförd med *Past 3* representeras loadingdiagram i form av en biplot i score-diagrammet, vilken på motsvarande sätt illustrerar eventuella samband mellan prover och kongener. För att åskådliggöra resultaten från analysen markerades i diagrammen områden med prover vars kongensammansättning gav en indikation om källtyp, samt kluster av prover hemmahörande i samma geografiska område.

Då Str15:1-Str15:6 provtagits inom ett annat projekt än övriga prover (se bilaga A) och skillnader i provtagningsmetodik, och eventuellt också analysmetodik, har förekommit

inkluderades inte dessa prover i PCA-analysen för strömming. Detta eftersom det relativt låga antalet prover i strömmingsanalysen bedömdes utgöra en risk för att dessa prover skulle förvränga resultaten av analysen.

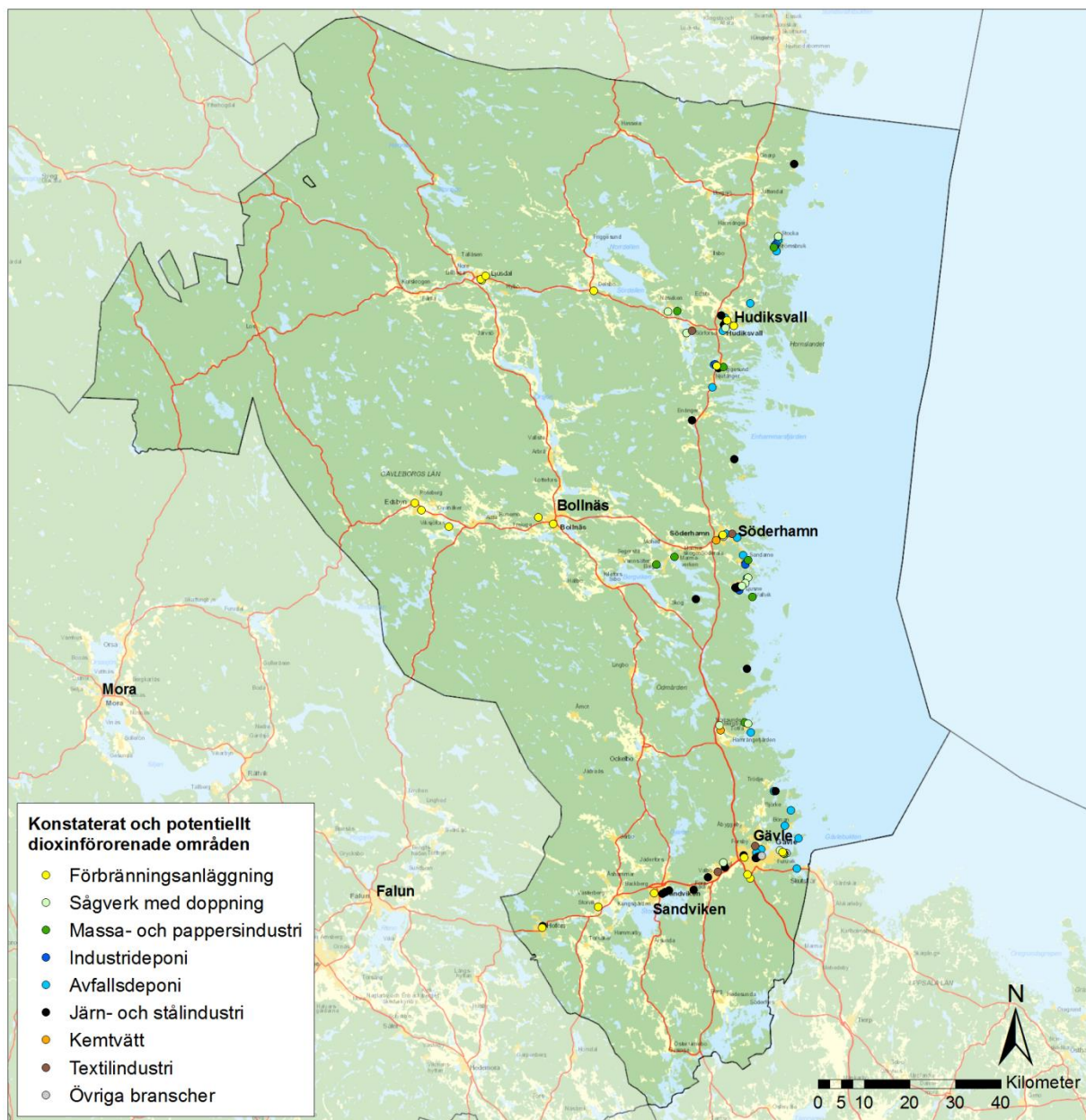
3.4 PUNKTKÄLLOR I GÄVLEBORGS LÄN

För att ytterligare förbättra möjligheten till att identifiera specifika källor som, helt eller delvis, kunde förklara förhöjda halter eller avvikande kongensammansättning bedömdes det vara lämpligt att använda en geografisk kartläggning av de verksamheter och förorenade områden som potentiellt kan bidra till utsläpp av PCDD/F. En sådan kartläggning genomfördes för Gävleborgs län av Johansson m.fl. (2014), där hänsyn togs till exempelvis verksamhetstyp och avstånd till kust eller större vattendrag. Undersökningen listade både konstaterat- och potentiellt dioxinförorenade områden. Resultaten från denna undersökning har använts för att skapa den geografiska förteckning över möjliga dioxinkällor som presenteras i figur 3 nedan, men har här utökats till att även omfatta aktiva förbränningsanläggningar i länet. Källorna grupperades efter verksamhetstyp för att underlätta jämförelser med de möjliga variationer i kongensammansättning som kan uppdagas med hjälp av PCA.

Därefter gjordes en visuell undersökning av omgivningarna kring de prover som i PCA-analysen uppvisade avvikande relativa koncentrationer av en eller flera kongener. Målet var att finna möjliga punktkällor som kunde förklara den avvikande kongensammansättningen. Om kongensammansättningen indikerade att atmosfärisk deposition var den huvudsakliga källan gjordes undersökningen endast översiktligt. Utmärkande kongener för olika typer av verksamheter presenteras i tabell 9, tillsammans med de referenser varifrån informationen hämtats. De kongener som bildas vid produktion av sulfatmassa och tallolja är i stor utsträckning inte 2,3,7,8-substituerade och därmed inte toxiska. För vissa av de verksamhetstyper som omnämns i kapitel 2.2.7 finns inga kända utmärkande kongener.

Tabell 9. Utmärkande kongener för olika typer av verksamheter.

Källa	Utmärkande kongener	Referens
Klorgasblekning	1,2,7,8-TCDF; 2,3,7,8-TCDF; 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,8,9-PeCDF; OCDF	Sundqvist (2009), Verta m.fl. (2007), Bignert m.fl. (2007)
Klorfenolproduktion	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	Verta m.fl. (2007), Bignert m.fl. (2007)
Tetraklorfenolanvändning	HpCDF; OCDF	Sundqvist (2009)
Pentaklorfenolanvändning	HpCDD; OCDD	Sundqvist (2009)
Sulfatmassaproduktion	PeCDD; HxCDD	Sundqvist (2009)
Talloljeproduktion	PeCDD; HxCDD (1,2,3,6,7,9- /1,2,3,6,8,9-HxCDD)	Sobek m.fl. (2012), Sundqvist (2009)
Förbränning	PeCDF; HxCDF; HpCDF; HpCDD (PCDF>PCDD)	Bignert m.fl. (2007)
Atmosfärisk deposition	1,2,3,7,8-PeCDD; 2,3,4,7,8- PeCDF; OCDD	Verta m.fl. (2007), Sundqvist & Wiberg (2013)



Figur 3. Konstaterat och potentiellt dioxinförorenade områden i Gävleborgs län grupperade efter branschtyp. © Lantmäteriet, I2014/00601.

3.5 MASSBALANSMODELLERING I UTVALDA KUSTOMRÅDEN

För att närmare studera förhållandena vid områden i länet som tidigare påverkats av lokala utsläpp av dioxiner genomfördes massbalansmodellering för två kustområden. Dessa områden valdes ut baserat på mängden tillgänglig data samt hur väl avgränsade de var mot den omgivande Östersjön. Det senare kriteriet användes för att hitta områden där vattenutbytet med omgivande hav inte utgjorde en fullständigt dominerande faktor i massbalansen. Som resultat av detta valdes Norrsundet, beläget mellan Gävle och Söderhamn, och Gårdsfjärden vid Iggesund ut för vidare undersökningar.

Som verktyg för massbalansmodelleringen användes en modell skapad av Karlsson m.fl. (2010) i simuleringsprogrammet *Stella®*. Modellen har utvecklats för att beskriva omsättningen av PCDD/F i kustområden och tar i beräkningarna hänsyn till såväl externa in- och utflöden som interna sedimentologiska processer, enligt de i figur 2 redovisade flödena.

Utöver dessa tar modellen även hänsyn till att den pågående landhöjningen kan bidra till en höjning av mängden PCDD/F i systemet genom att tidigare A-bottnar stiger ovanför vågbasen och därmed blir tillgängliga för resuspension (Karlsson m.fl., 2010). Karlsson m.fl. (2010) kalibrerade och applicerade modellen för Kallrigafjärden i Uppland och fann att de modellerade koncentrationerna överensstämde väl med uppmätta förhållanden i fjärden. På grund av bristande kunskap beträffande dioxinupptag hos fisk fanns denna matris inte inkluderad i massbalansmodellen. En beskrivning av modellens uppbyggnad återfinns i bilaga B.

I detta arbete användes modellen för att studera hur koncentrationen av PCDD/F i vatten och A-sediment förändrades över tid samt hur dessa parametrar skulle påverkas av eventuellt förändrade förhållanden, exempelvis minskade havskoncentrationer och förändrade punktutsläpp. Modellen användes även för att undersöka hur stor effekt spridningen av den bottenlevande havsborstmasken *Marenzelleria*, som kan gräva sig djupare ned i sedimenten än den inhemska bottenfaunan, kan ha på koncentrationerna i sedimenten. För detta ändamål kördes modellen för två olika aktiva djup i A-sedimenten medan övriga parametrar hölls konstanta. Det ena aktiva djupet sattes till 10 cm, vilket är det sedimentdjup som den inhemska bottenfaunan når till, och det andra djupet sattes till 20 cm, vilket är något grundare än vad *Marenzelleria* maximalt kan nå till. Detta förfarande är dock en grov förenkling av de faktiska förhållandena då olika organismer bioturberar på vitt skilda sätt och är olika effektiva i att frisätta ämnen från sedimenten.

Modellen erbjöd även en möjlighet att inkorporera tillförsel av PCDD/F från eventuella punktkällor i beräkningarna, vilket kunde utnyttjas eftersom de två undersökta områdena Norrsundet och Gårdsfjärden båda tidigare fungerat som recipienter för massaindustrier. För att studera effekten av de förändrade tillverkningsprocesserna hämtades information om PCDD/F-utsläpp från massabruk med klorblekning från Gillespie & Abbott (1998). I studien undersöktes utsläppen från 104 amerikanska pappersbruk under den period då klorblekning ersattes av andra metoder, och det registrerades att de totala utsläppen av PCDD/F (uttryckt i TEQ) från dessa minskade med 94 % under perioden 1988-1996 (Gillespie & Abbott, 1998). Innan förändringen genomfördes släppte ett massabruk i medeltal ut motsvarande 3,29 g TEQ/år med processvattnet (Gillespie & Abbott, 1998), och detta värde har därför använts som approximation för de tidigare utsläppen från massabruken i modellen. Senare emissioner från massabruken har antagits vara mycket låga och har därför satts till noll.

Modellens övriga parametrar anpassades i den mån det var möjligt till de lokala förhållandena vid de två platser som undersöktes i denna studie. Morfometriberäkningar gjordes med hjälp av programvaran ArcGIS, där djupkurvor digitaliserades och användes för att modellera fjärdarnas utbredning och djup. Dessa resultat låg sedan till grund för beräkning av kustområdenas ytareal (A), volym (V), max- och medeldjup ($D_{\max}$ och D_m) samt tvärsnittsarea mot det omgivande havet (A_t). Kustområdena definierades enligt den topografiska flaskhalsmetoden som det område där kvoten mellan tvärsnittsarean och den inneslutna arean minimeras (Pilesjö m.fl., 1991). Utifrån detta definieras områdets öppenhet, Ex , enligt ekvation 4.

$$Ex = 100 \cdot \frac{A_t}{A} \quad (4)$$

Ex kan sedan användas för att beräkna den teoretiska omsättningstiden, T_{sw} , i kustområdet enligt ekvation 5.

$$T_{sw} = e^{3,49-4,33\sqrt{Ex}} \quad (5)$$

Utöver de morfometriska parametrarna behövde modellen även information om flödet och koncentrationen av PCDD/F i eventuella vattendrag som mynnar i området, storleken på den atmosfäriska depositionen av PCDD/F och koncentrationen i kustområdets sediment samt i vattenmassan i såväl kust- som utsjöområdet. För de sedimentologiska beräkningarna i modellen behövde ytterligare parametrar anges, bland annat salthalt, andel partikulärt bundet PCDD/F, sedimentens vattenhalt och landhöjningens hastighet. I de fall där dessa data fanns att tillgå användes platsspecifika värden. Dessa värden hämtades i första hand från tidigare studier genomförda i området, men vad gäller flöden i tillrinnande vattendrag och fjärdarnas salthalter hämtades modellerade värden från S-HYPE (SMHI, 2014). I övrigt antogs de parametrar som Karlsson m.fl. (2010) fastställt för Kallrigafjärden vara gångbara även för de två här undersökta områdena. Det i modellen beräknade bidraget från landhöjningen bedömdes dock vara orimligt stort och justerades manuellt till den storleksordning som angivits för Kallrigafjärden av Karlsson m.fl. (2010).

Nedan ges en mer detaljerad presentation av de två studerade områdena och de platsspecifika parametrar som använts för dessa.

3.5.1 Norrsundet

Fjärden utanför Norrsundet avgränsas från övriga Östersjön genom i första hand ett antal öar, där den största tvärsnittsarean mot omgivande hav återfinns i nordost. Inga vattendrag mynnar ut i det definierade kustområdet. I fjärdens innersta delar återfinns ett invallat område som tidigare fungerat som sedimentationsbassäng (Örne & Ledin, 2012). Då detta område ej stod i kontakt med övriga delar av fjärden inkluderades det inte i det definierade kustområdet.

Vid Norrsundet har det tidigare funnits såväl en pappersmassafabrik som ett sågverk som använt sig av klorfenolimpregnering av trä. Det är känt att båda dessa verksamheter genererat utsläpp av dioxiner, och studier av biota i området har tidigare påvisat ett försämrat hälsotillstånd och en fortsatt påverkad fortplantningsförmåga hos bland annat abborre (Räsänen, 2012). Pappersbruket använde sig tidigare av klorblekning i tillverkningsprocessen och sågverket bedrev dopkning i klorfenolpreparat på icke-hårdgjorda markytor på ön Granskär. Innehållet i doppningskaren tömdes i en invallad del av fjärden (Örne & Ledin, 2012). Precis som alla liknande industrier i Sverige minskade dock utsläppen från dessa båda verksamheter kraftigt under 1900-talets sista decennier till följd av förändrade produktionsmetoder. Verksamheten vid pappersmassafabriken avvecklades år 2008, då produktionen vid sågverket redan hade upphört.

Enligt en undersökning av Örne & Ledin (2012) var grundvattenflödet på Granskär, där doppningsverksamheten skett, mycket långsamt; det beräknades att en transport av föroreningar från de kontaminerade områdena till recipienten skulle ta minst 100-200 år. Det bedömdes därmed inte vara troligt att ett sådant läckage skulle generera ett bidrag till mängden PCDD/F i recipienten idag, och något sådant bidrag implementerades därför inte i modellen.

De platsspecifika parametrar som utifrån tillgänglig data kunde anges för Norrsundet presenteras i tabell 10. Då koncentrationen av PCDD/F i vattenmassan varken analyserats i eller utanför fjärden antogs dessa koncentrationer vara desamma som de Karlsson m.fl. (2010) uppmätte vid Kallrigafjärden. Koncentrationen i A-sedimenten beräknades som ett medelvärde av koncentrationerna i S27, S28, S29, N1, N2, N3 och N5. Övriga prover från

området låg antingen utanför det definierade kustområdet eller uppvisade så förhållandevis låga halter att de istället antogs vara hämtade från ET-sediment.

Tabell 10. Platsspecifika parametrar för Norrsundet använda vid massbalansmodellering av PCDD/F.

Parameter	Värde
A (m ²)	3,27·10 ⁶
A _t (m ²)	4,25·10 ³
E _x	0,12
T _{sw} (dagar)	7,1
V (m ³)	8,38·10 ⁶
D _{max} (m)	7,8
D _m (m)	2,56
Salinitet (‰)	4,9
Vattenhalt i sediment (%)	90
PCDD/F-koncentration i A-sediment (pg TEQ/g TS)	185
PCDD/F-koncentration i ET-sediment (pg TEQ/g TS)	15,2
Årsmedelinflöde från vattendrag (m ³ /s)	0

3.5.2 Gårdsfjärden

Gårdsfjärdens kustområde definieras av utloppet genom Dukarsundet i öster. I fjärdens inre delar ligger samhället Iggesund och där mynnar även Iggesundån med ett 1990 km² stort avrinningsområde (SMHI, 2014). I Iggesund finns ett flertal historiska verksamheter som potentiellt kan ha utgjort källor till PCDD/F, varav den troligen främsta är massaindustrin Iggesunds bruk. Likt andra massaindustrier har dock förändringar i tillverkningsprocessen genomförts under 1990-talet, vilka drastiskt minskat dioxinemissionerna från verksamheten. I fjärdens övriga delavrinningsområden återfinns inga kända potentiella källor till dioxin.

Koncentrationen av PCDD/F i Gårdsfjärdens sediment har undersökts i ett flertal punkter av Malmaeus m.fl. (2012), se figur 4 i kapitel 4.1.1. Prover i området har också tagits av Sundqvist m.fl. (2009) men då dessa, som tidigare nämnts, kan ha överskattade koncentrationer inkluderades inte dessa i modelleringen. Den av Malmaeus m.fl. (2012) uppmätta medelkoncentrationen i kustområdet presenteras, tillsammans med övriga parametrar som kunnat ges platsspecifika värden, i tabell 11. Proverna S7, S8 och S11 antogs utgöra ET-sediment på grund av lägre PCDD/F-koncentrationer, lägre vattenhalter samt bedömning utifrån djupkarta. S6 låg utanför det definierade kustområdet och inkluderades därför inte i analysen.

Precis som för Norrsundet fanns inga data att tillgå gällande vissa av modellparametrarna, bland annat koncentrationen av PCDD/F i vattenmassan. Dessa parametrar antogs då vara desamma som angetts av Karlsson m.fl. (2010) i modellen för Kallrigafjärden. Ett undantag gjordes dock för koncentrationen av PCDD/F i Iggesundån som på grund av betydligt högre flöden samt ett intilliggande urbant område bedömdes vara annorlunda jämfört med Kallrigafjärdens tillflöden. Genom en bedömning av skillnader hos andra vattenkvalitetsparametrar, hämtade från SMHI (2014), antogs koncentrationen i Gårdsfjärdens inflöde motsvara 50 % av den av Karlsson m.fl. (2010) angivna koncentrationen i Olandsån.

Tabell 11. Platsspecifika parametrar för Gårdsfjärden använda vid massbalansmodellering av PCDD/F.

Parameter	Värde
A (m ²)	6,59·10 ⁶
A _t (m ²)	1,30·10 ³
E _x	0,020
T _{sw} (dagar)	17,9
V (m ³)	4,05·10 ⁷
D _{max} (m)	18,0
D _m (m)	6,14
Salinitet (‰)	2,7
Vattenhalt i sediment (%)	81,3
PCDD/F-koncentration i A-sediment (pg TEQ/g TS)	26,5
PCDD/F-koncentration i ET-sediment (pg TEQ/g TS)	8,8
Årsmedelinflöde från vattendrag (m ³ /s)	17,4

3.6 MODELLKÄNSLIGHET

För att erhålla en översiktlig bild av massbalansmodellens känslighet för fel i de olika parametrarna genomfördes modellkörningar där förändringen i modellens beräknade koncentrationer i A-sediment, C_{A_{sed}}, och fjärdarnas vattenmassa, C_{fjärd}, studerades. Olika parametrar ökades i tur och ordning med 10 % från det i modelleringen använda värdet, varpå den resulterande koncentrationen i A-sediment respektive vattenmassa efter en given simuleringsperiod jämfördes med motsvarande koncentration från den ursprungliga modelleringen. Differensen i koncentration uttrycktes som relativ avvikelse, RA, enligt ekvation (6), där C är den resulterande koncentrationen med ett förändrat parametervärde och C₀ är den ursprungliga koncentration som modellerats i studien.

$$RA = 100 \cdot \frac{C - C_0}{C_0} \quad (6)$$

Simuleringsperioden sattes för Norrsundet till 15 år och för Gårdsfjärden till 8 år, varpå de värden som beräknades för den sista månaden i simuleringen användes för jämförelsen. Därefter beräknades den relativa avvikelsen, RA, för Norrsundet och Gårdsfjärden då olika modellparametrar modifierades.

4. RESULTAT

4.1 GEOGRAFISKA TOXICITETSSAMBAND

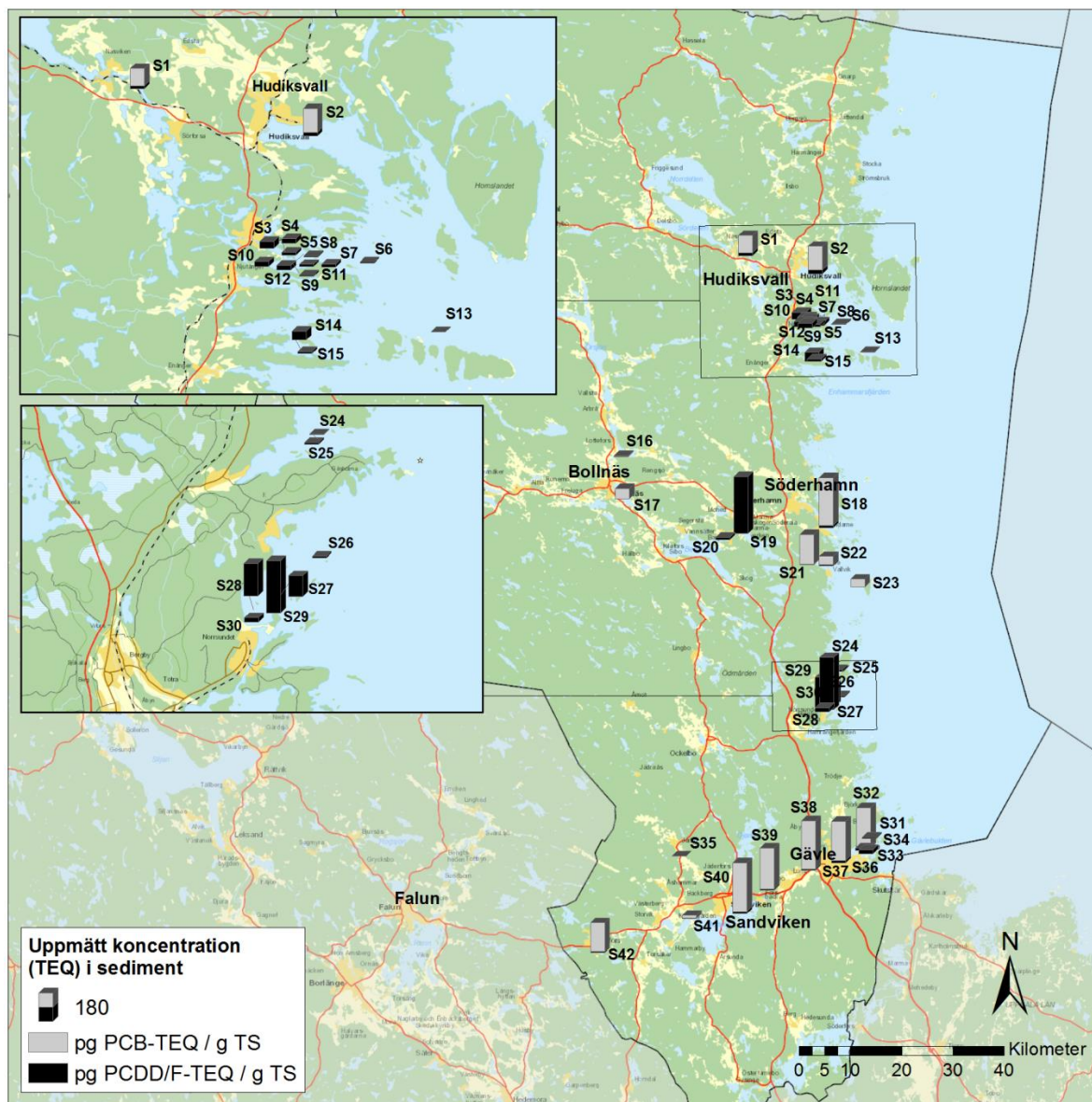
4.1.1 Sedimentdata

En geografisk datasammanställning, med koncentrationer uttryckta som TEQ, från sedimentanalyser av de 17 toxiska PCDD/F-kongenerna samt dioxinlika PCB redovisas i figur 4. Koncentrationerna av PCDD/F avvek vid framför allt två platser; Marmaverken (S19) och Norrsundet (S27, S28, S29), där de var avsevärt högre än vid övriga provtagningsplatser. Vid båda lokalerna observerades även en markant skillnad mot intilliggande referensprover (S20 resp. S24 och S25). Dock uppvisade ett par prover tagna utanför Norrsundet (S26 och S30) halter av samma storleksordning som referensproverna. Utanför Iggesund, strax söder om Hudiksvall, observerades ökande halter i riktning in mot fastlandet (S3-S12), vilket även konstaterades av Malmaeus m.fl. (2012) varifrån dessa data hämtats.

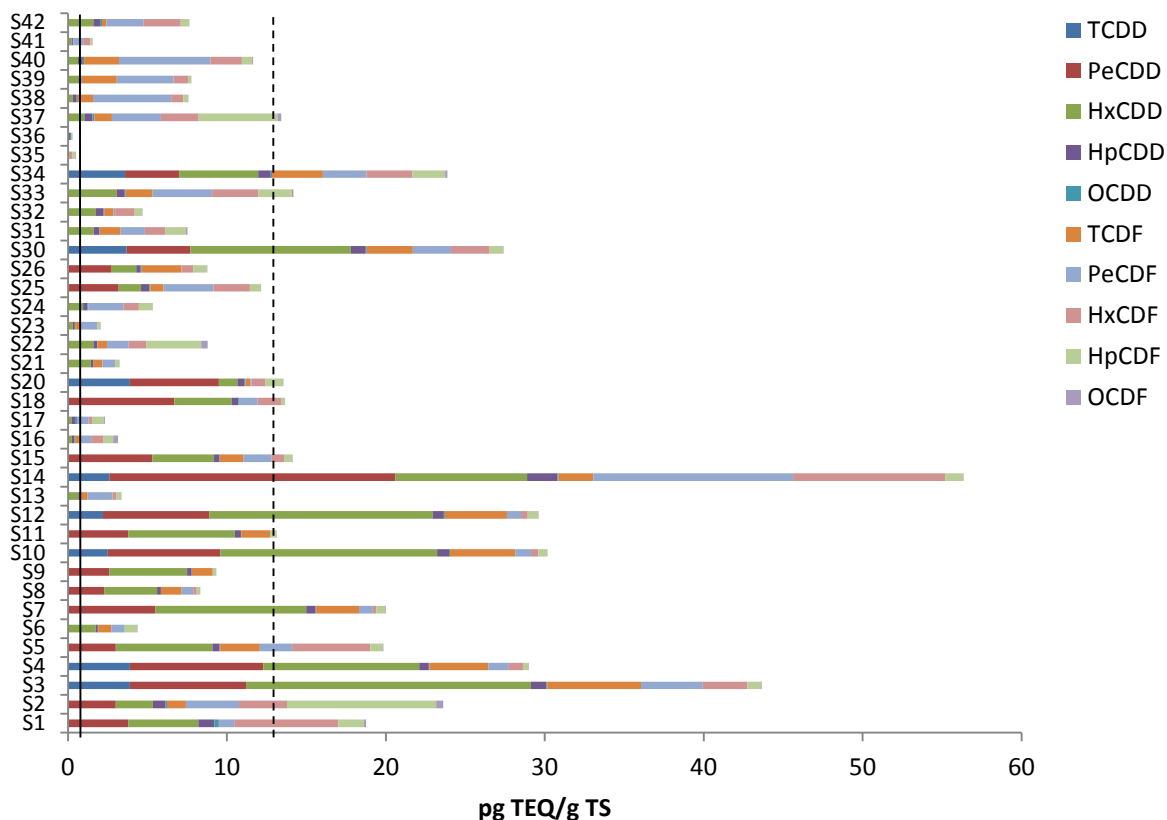
Vad gäller dioxinlika PCB observerades de högsta TEQ-halterna framför allt längs Gavleån (S37-S40) samt i Gävlebukten (S32) och Sandarnefjärden utanför Söderhamn (S18). Utanför Ljusne sågs en gradient där koncentrationen avtar mot de yttre områdena (S21-S23). I Storsjön uppvisades betydande koncentrationsskillnader mellan inloppet i den västra delen (S41) och provet taget utanför Sandviken i den östra delen (S40). För många av proverna har dock analyser endast utförts avseende PCDD/F och således finns för dessa inga uppgifter om mängden dioxinlika PCB i sedimenten.

De totala koncentrationerna (TEQ) av PCDD/F i sedimentproverna redovisas i figur 5, undantaget de fyra prover (S19 vid Marmaverken samt S27, S28 och S29 vid Norrsundet) som uppvisade de påtagligt högsta halterna. För en större tydlighet redovisas dessa prover separat, se figur 6. För varje prov visas även i hur stor utsträckning olika kongener bidrog till den sammanlagda toxiciteten. Kongenerna har grupperats efter kloreringsgrad för en bättre överskådlighet. Kongensammansättningen uppvisade en viss variation mellan olika prover, vilket var särskilt markant vid S19 där bidraget från HpCDF är mycket stort.

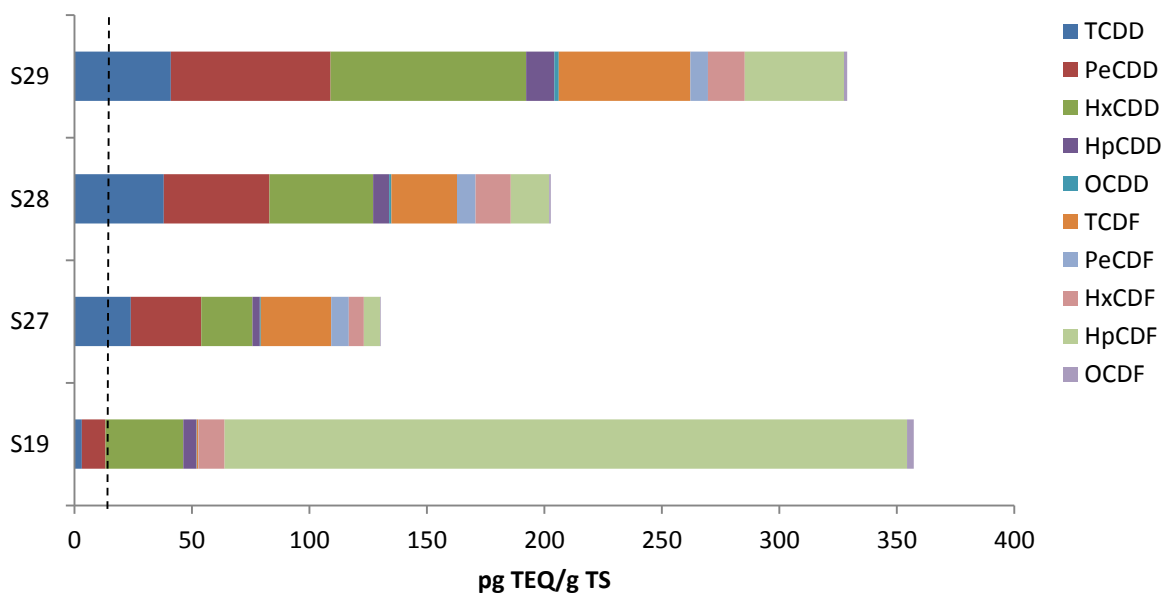
Som kan ses i figur 5 överskreds det kanadensiska riktvärdet (tabell 4), representerat av en heldragen linje, vid samtliga provtagna lokaler förutom två (S35 från Jädraån och S36 från Gävlebukten). I dessa två prover var koncentrationen av 12 respektive 13 kongener under detektionsgränsen. Det nederländska riktvärdet (tabell 4), i figur 5 och figur 6 visat som en streckad linje, överskreds vid totalt 21 lokaler.



Figur 4. Resultat av sedimentprovtagningar utförda i Gävleborgs län. Data från Löfgren & Gottby (2012), Malmaeus m.fl. (2012) och IVL (2014). Den svarta delen av staplarna representerar koncentrationen (TEQ) av PCDD/F och den grå delen representerar koncentrationen (TEQ) av dl-PCB. Vissa prover har inte analyserats med avseende på både PCDD/F och dl-PCB. En stapel av samma storlek som den i teckenförklaringen (svart samt grå del) motsvarar 180 pg TEQ/g TS. © Lantmäteriet, I2014/00601.

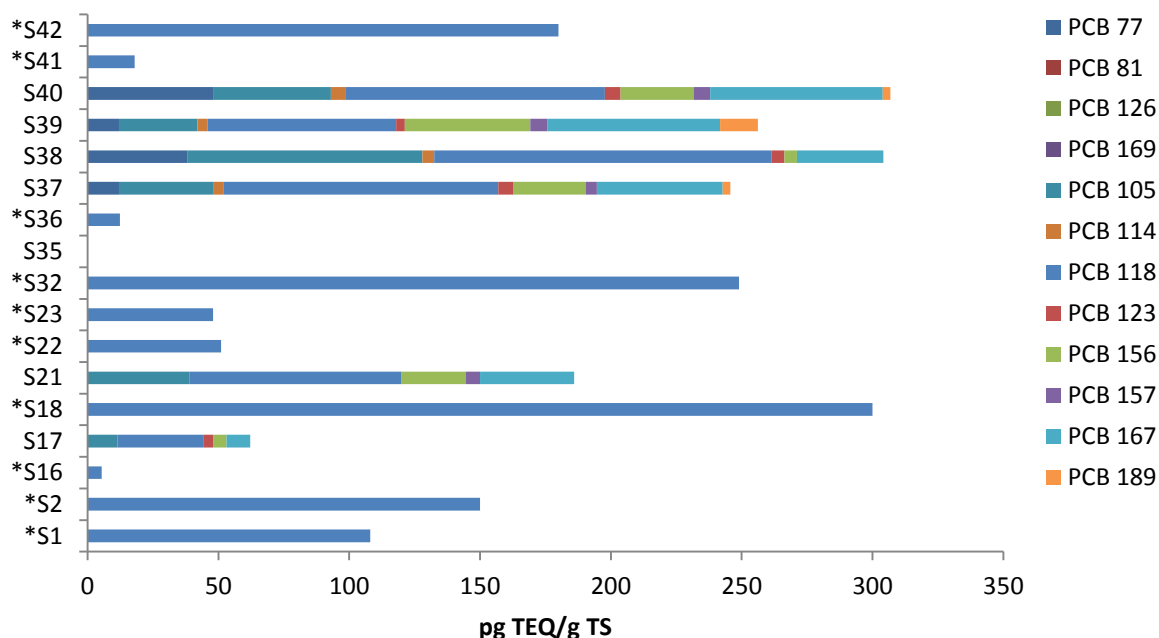


Figur 5. Total koncentration (TEQ) av PCDD/F i sediment uppdelad på olika kongengrupper. Helden- och streckad linje visar det kanadesiska- respektive holländska riktvärdet för PCDD/F i sediment. Fyra lokaler (S19, S27, S28 samt S29) uppvisade så kraftiga avvikelser att de redovisas separat.



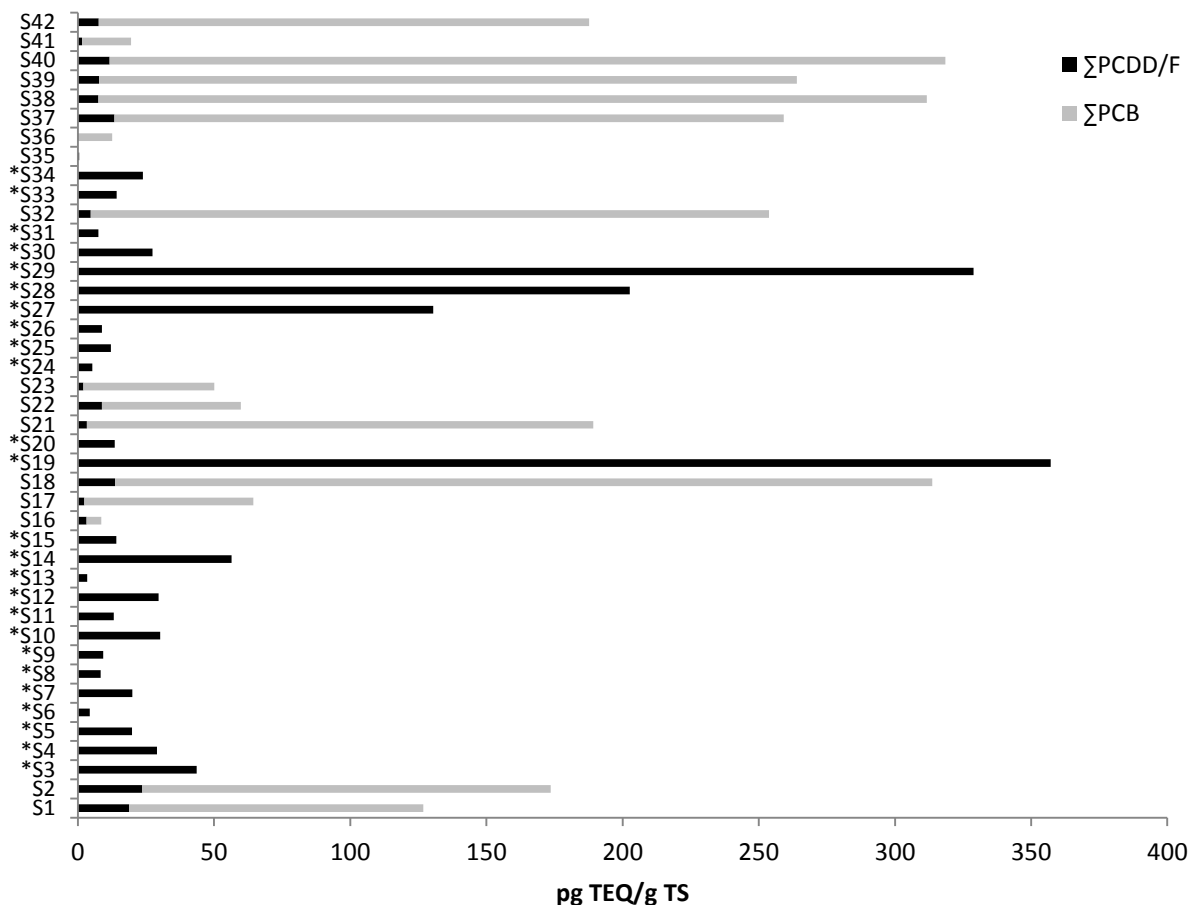
Figur 6. Total koncentration (TEQ) av PCDD/F i sediment uppdelad på olika kongengrupper vid lokalerna S19 (Marmaverken) samt S27, S28 och S29 (Norrundet). Den streckade linjen visar det holländska riktvärdet för PCDD/F i sediment.

Koncentrationen av dl-PCB i sediment har analyserats vid totalt 17 lokaler, varav 9 dock endast undersökts med avseende på PCB 118. De totala koncentrationerna (TEQ) av dl-PCB, samt i hur stor utsträckning varje kongen bidrar, visas i figur 7. PCB 118 utgjorde den enskilt största delen av toxiciteten även i de prov där andra kongener har analyserats.



Figur 7. Total koncentration (TEQ) av dl-PCB i sediment uppdelad på olika kongener. Vid S35 nådde ingen kongens koncentration över detektionsgränsen. Vid vissa lokaler, markerade med *, har endast koncentrationen av PCB 118 undersökts.

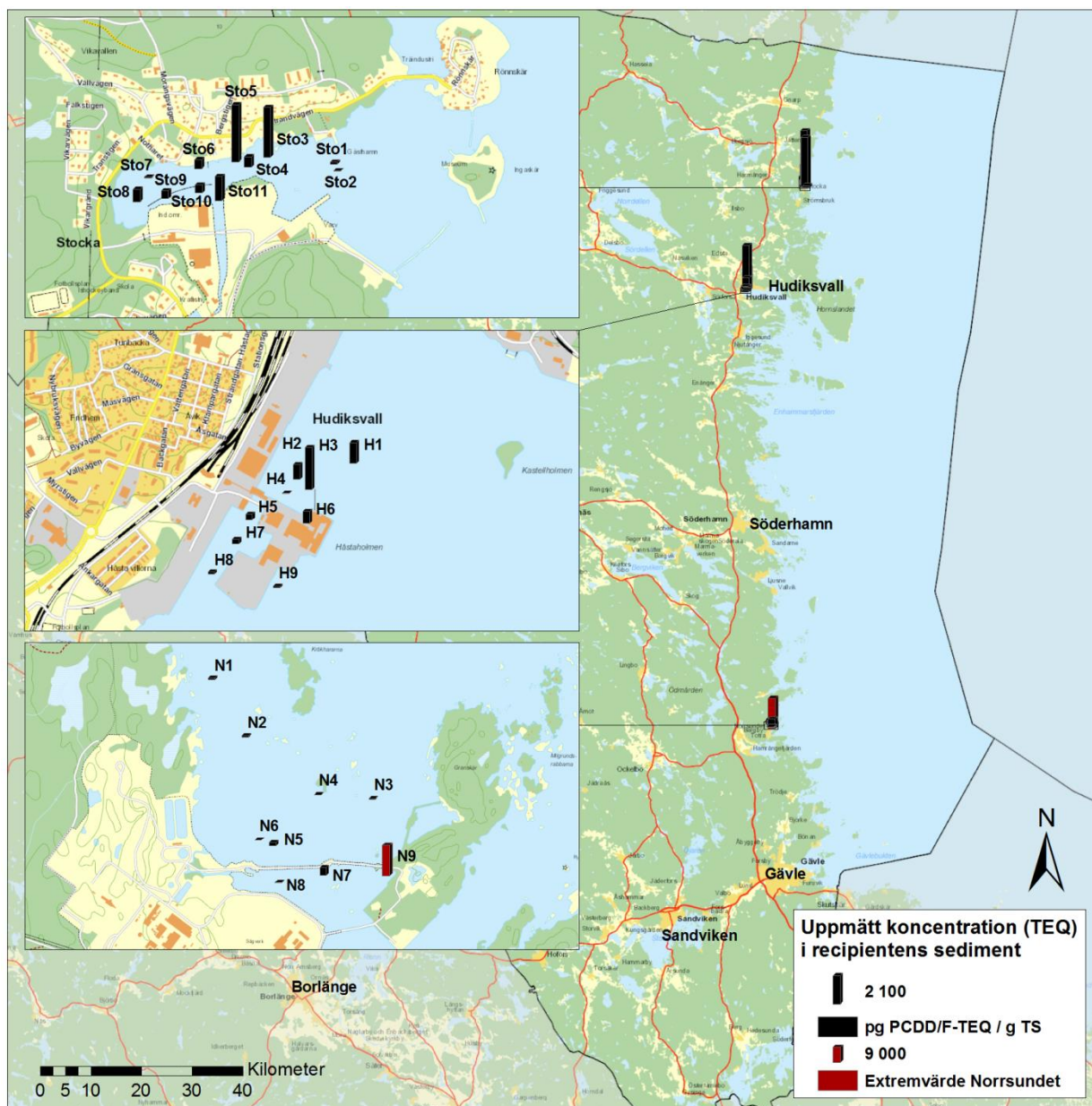
Den sammanlagda toxiciteten för både PCDD/F och dl-PCB visas i figur 8. Bidraget från dl-PCB dominerade i de allra flesta prover där de omfattats av analysen. Endast ett av proverna i figuren, S35, överskred ej det föreslagna svenska gränsvärdet på 0,9 pg TEQ/g TS (tabell 5). Provet i fråga har dock inte analyserats med avseende på dl-PCB, vilket av trenden att döma sannolikt skulle ha medfört ett överskridande även i detta fall. Inte heller i de prover som uppvisar de högsta halterna av PCDD/F har koncentrationen av dl-PCB undersökts.



Figur 8. Sammanlagd koncentration (TEQ) av PCDD/F och dl-PCB i sediment. Vid vissa lokaler, markerade med *, har endast en ämnesgrupp undersökts.

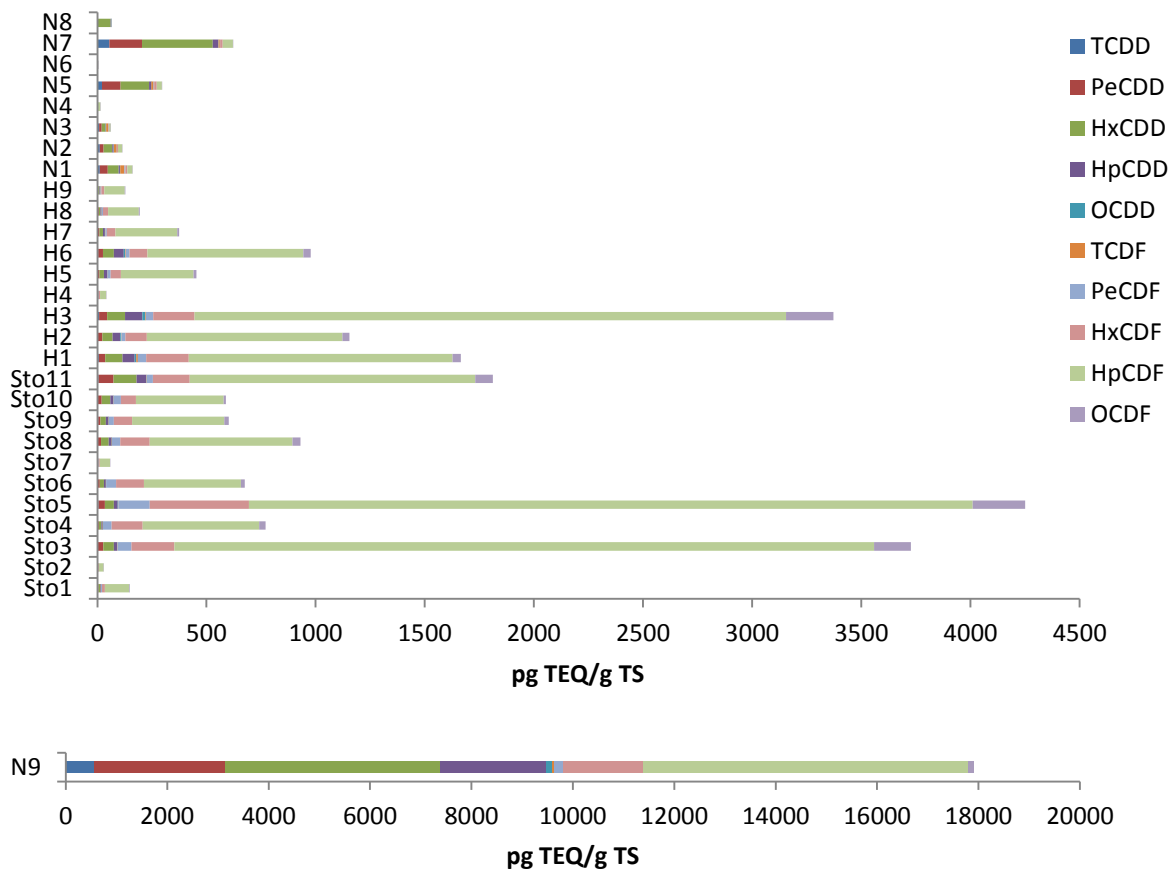
4.1.1.1 Recipientundersökningar

I figur 9 visas en geografisk översikt över de tre undersökta områdenas position i länet samt mer detaljerade positioner och koncentrationer för de olika proverna. De högsta halterna (TEQ) har generellt uppmätts i sedimenten utanför Håstaholmen, och även om nästintill samtliga prover uppvisat mycket höga halter så varierar koncentrationerna kraftigt mellan närliggande platser. Vid Stocka sågs en minskning av TEQ-halterna mot vikens yttre delar, vilket även observerades vid Norrsundet även om trenden där inte är lika tydlig. Norrsundet, som uppvisat de klart högsta TEQ-halterna bland de vanliga sedimentundersökningarna (se kapitel 4.1.1), hade förutom ett extremt avvikande prov istället de lägsta halterna av de tre recipienterna som studerats i recipientundersökningarna. Det avvikande provet, N9, har tagits cirka 40 meter norr om den plats där klorfenolpreparat från sågverkets doppningsverksamhet tidigare tömdes i vattnet (Örne & Ledin, 2012) och har cirka 5 gånger så hög toxicitet som de högsta uppmätta halterna utanför Håstaholmen (H3) och Stocka (Sto5). Området där provet tagits är till stora delar invallat och sedimenten kan därför antas utsättas för en väldigt liten påverkan från omgivande hav.



Figur 9. Koncentrationer uppmätta vid fiberbanksundersökningar utförda vid tre recipienter i Gävleborgs län. Data från Länsstyrelsen Gävleborg, Rosén m.fl. (2008), Danielsson & Ledin (2011) samt Örne & Ledin (2012). En svart- respektive röd stapel av samma storlek som de i teckenförklaringen motsvarar 1700 respektive 9000 pg TEQ/g TS. © Lantmäteriet, I2014/00601.

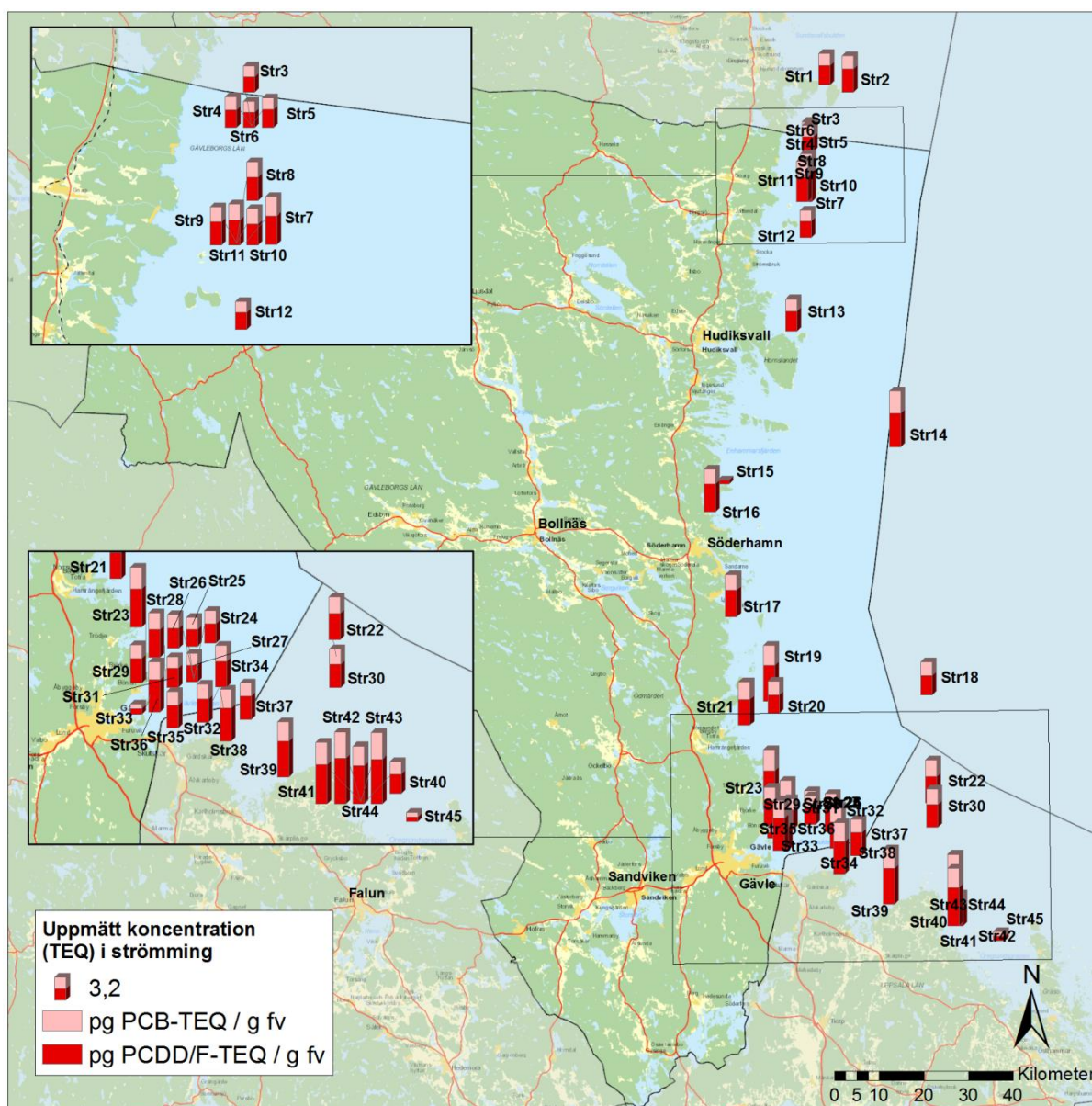
I figur 10 visas den totala toxiciteten (TEQ) i varje prov från fiberbanksundersökningarna samt i hur stor utsträckning de olika kongenerna bidrog till denna toxicitet. På grund av den extremt förhöjda halten redovisas N9 separat i figuren, då visualiseringen av skillnaden mellan övriga prover annars skulle försämrast. Den med marginal högsta toxiciteten, undantaget N9, återfanns i H3 och orsakades till övervägande del av HpCDF, men även andra prover från Håstaholmen samt Stocka uppvisade mycket höga halter och ett liknande kongenmönster. Toxiciteten hos dessa prover dominerades av furaner med olika kloreringsgrader medan toxiciteten hos proverna från Norrunda istället utgjordes av en större andel lågklorerade dioxiner.



Figur 10. Total koncentration (TEQ) av PCDD/F i sediment uppdelad på olika kongengrupper vid fiberbanksundersökningarna. På grund av den mycket höga toxiciteten redovisas N9 separat.

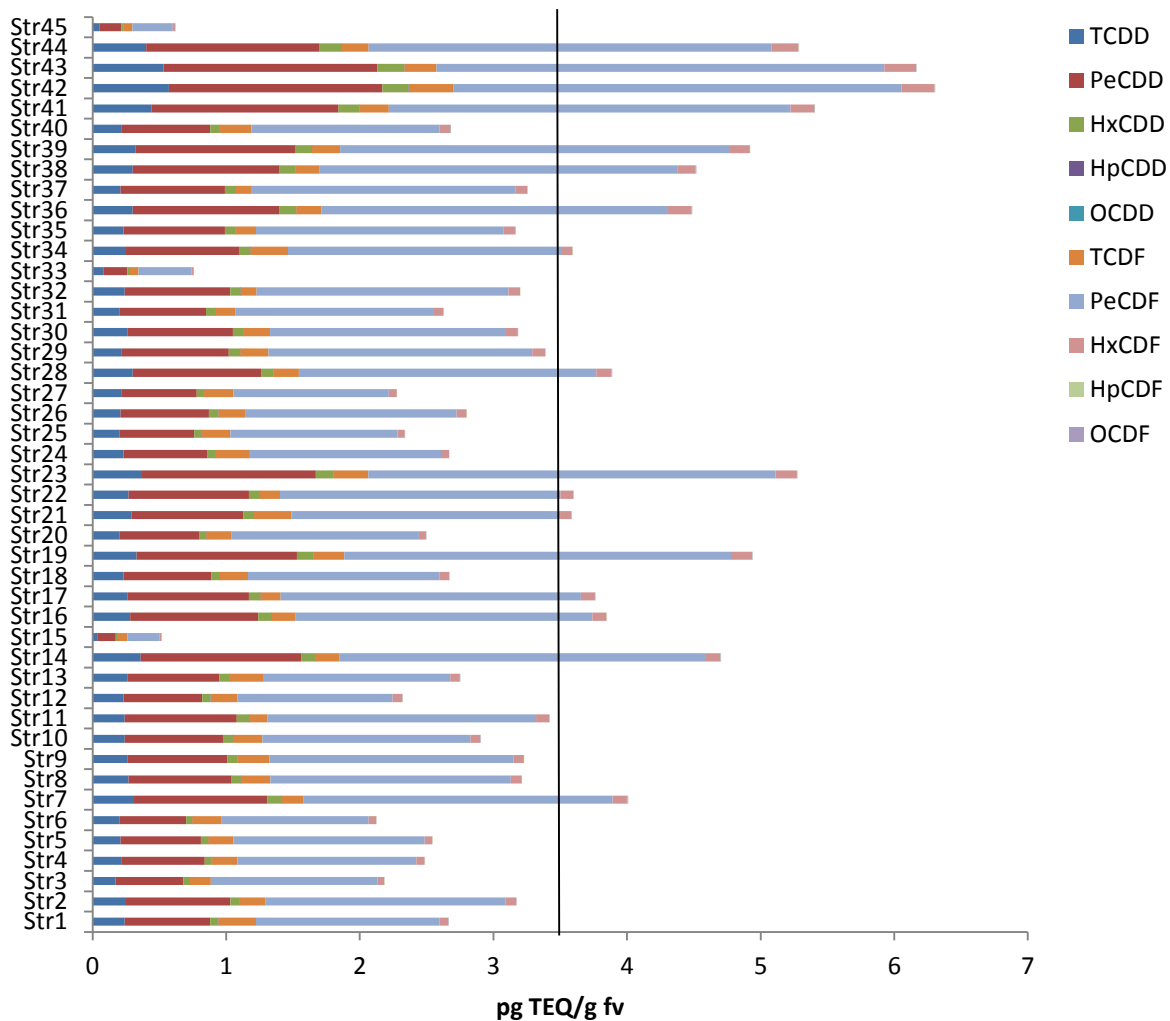
4.1.2 Strömmingsdata

En geografisk datasammanställning av strömmingsprover, med koncentrationer uttryckta som TEQ, visas i figur 11. De flesta provtagningar uppvisade relativt likartade koncentrationer, med undantag för Str15 (Långvindsfjärden), Str33 (Gävlebukten) och Str45 (Öregrundsgrepen, Uppsala län) där koncentrationerna var lägre. Str15 utgjordes av ett medelvärde från provpar som inom ett separat provtagningsprogram inhämtats årligen under perioden 2008-2010. Provtagnings- och analysmetodiken kan därför skilja sig mot övriga prover. Str41-Str44, som ligger väl samlade i Öregrundsgrepen och uppvisade några av de högsta halterna, är prover tagna under perioden 1997-2000. Samtliga prover med avvikande halter ligger geografiskt nära en eller flera lokaler som uppvisar mer genomsnittliga koncentrationer.



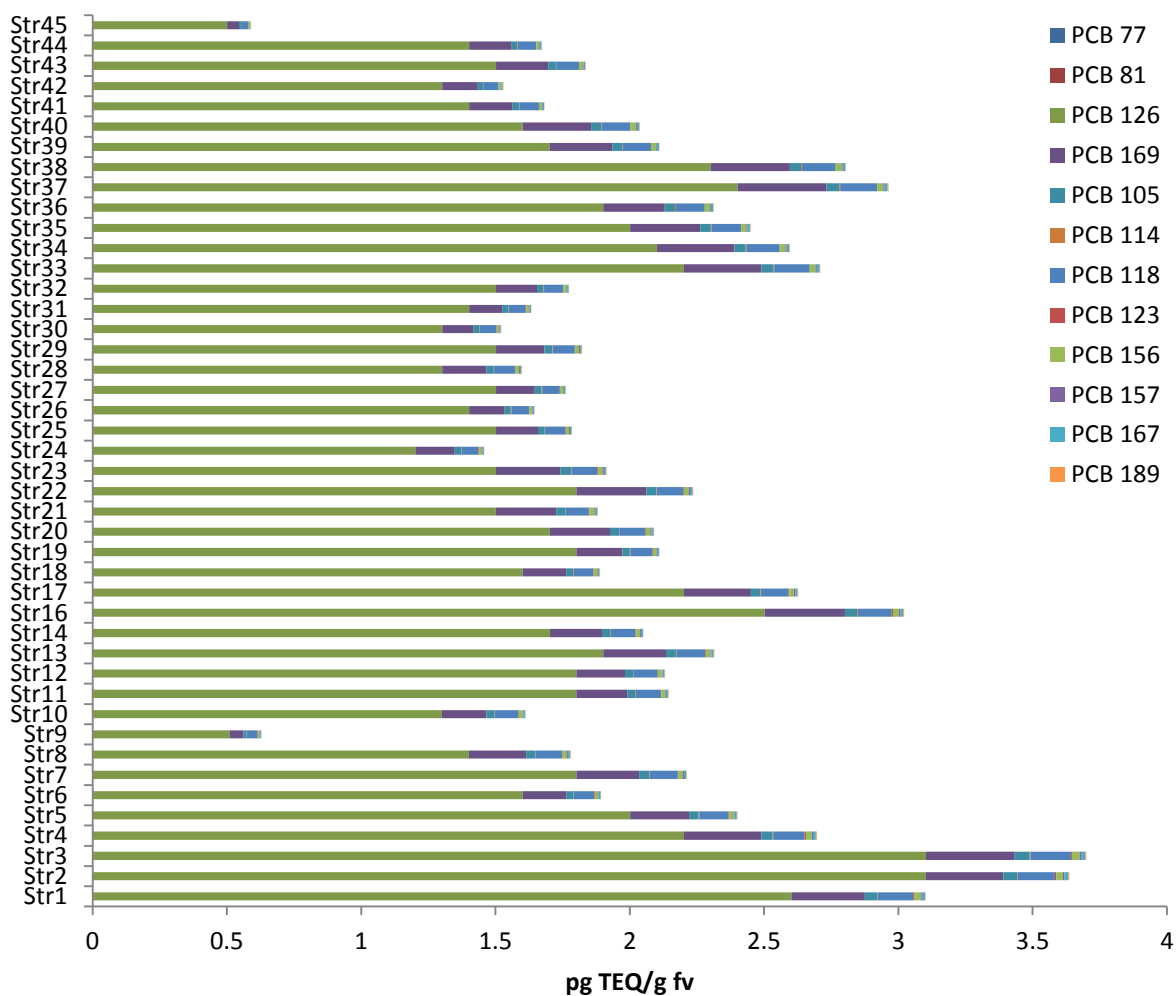
Figur 11. Resultat av strömmingsprovtagningar utförda i Gävleborgs län. Data från Bignert m.fl. (2005), Bignert m.fl. (2009) och IVL (2014). Den röda delen av staplarna representerar koncentrationen (TEQ) av PCDD/F och den ljusare delen representerar koncentrationen (TEQ) av dl-PCB. Ett prov har endast analyserats med avseende på dioxinlika PCB. En stapel av samma storlek som den i teckenförklaringen (röd samt rosa del) motsvarar 7 pg TEQ/g fv. © Lantmäteriet, I2014/00601.

I figur 12 visas de totala koncentrationerna (TEQ) av PCDD/F samt i hur stor utsträckning de olika kongengrupperna bidrog till toxiciteten. De fyra prover med högst toxicitet, Str41-Str44, är som tidigare nämnts tagna under perioden 1997-2000, vilket är betydligt tidigare än övriga provtagningar. Proverna Str22, Str30 samt Str37-Str45 är tagna inom Uppsala län. För 17 av proverna översteg de uppmätta halterna EUs gränsvärde för PCDD/F i livsmedel (tabell 4), representerat som en heldragen linje i figuren. Inga markanta avvikelser i kongensammansättning kan skönjas visuellt.



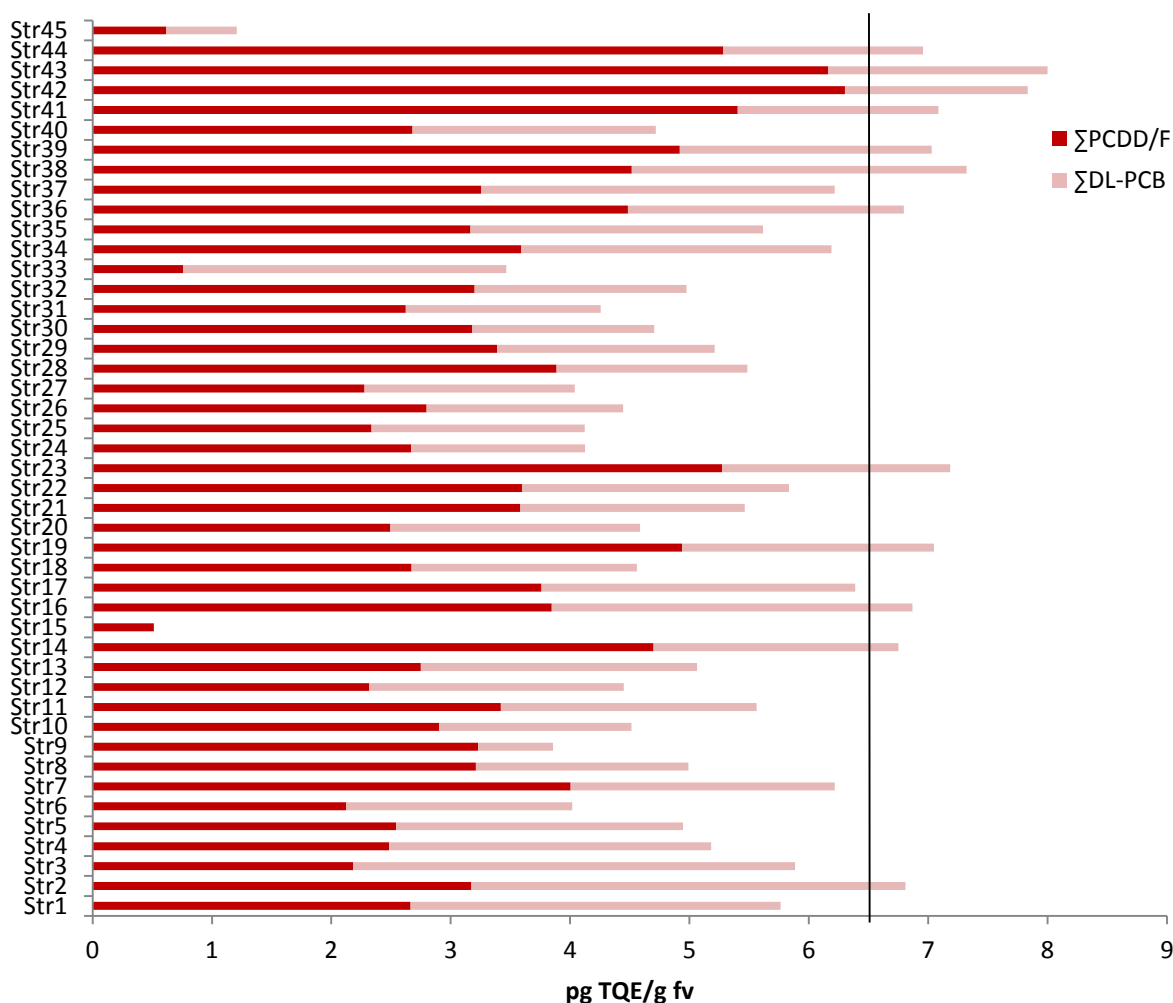
Figur 12. Total koncentration (TEQ) av PCDD/F i strömming uppdelad på olika kongengrupper. Den heldragna linjen visar det av EU fastställda gränsvärdet för PCDD/F i livsmedel.

Samtliga strömmingsprover förutom Str15 har även analyserats med avseende på dioxinlika PCB. De uppmätta koncentrationerna (TEQ), uppdelade på kongener, visas i figur 13. Kongenen PCB 126 dominerade i samtliga prover, vilket till stor del förklaras av det jämförelsevis höga TEF-värdet för denna kongen (se tabell 3). De högsta TEQ-halterna återfanns till viss del i andra prover än de som uppvisade högst halter av PCDD/F, exempelvis uppvisar Str1-Str4 relativt låga halter av PCDD/F men bland de högsta halterna av dl-PCB (jämför figur 12).



Figur 13. Total koncentration (TEQ) av dl-PCB i strömming uppdelad på olika kongener. Str15 hade ej analyserats med avseende på dl-PCB och är därför inte inkluderad i figuren.

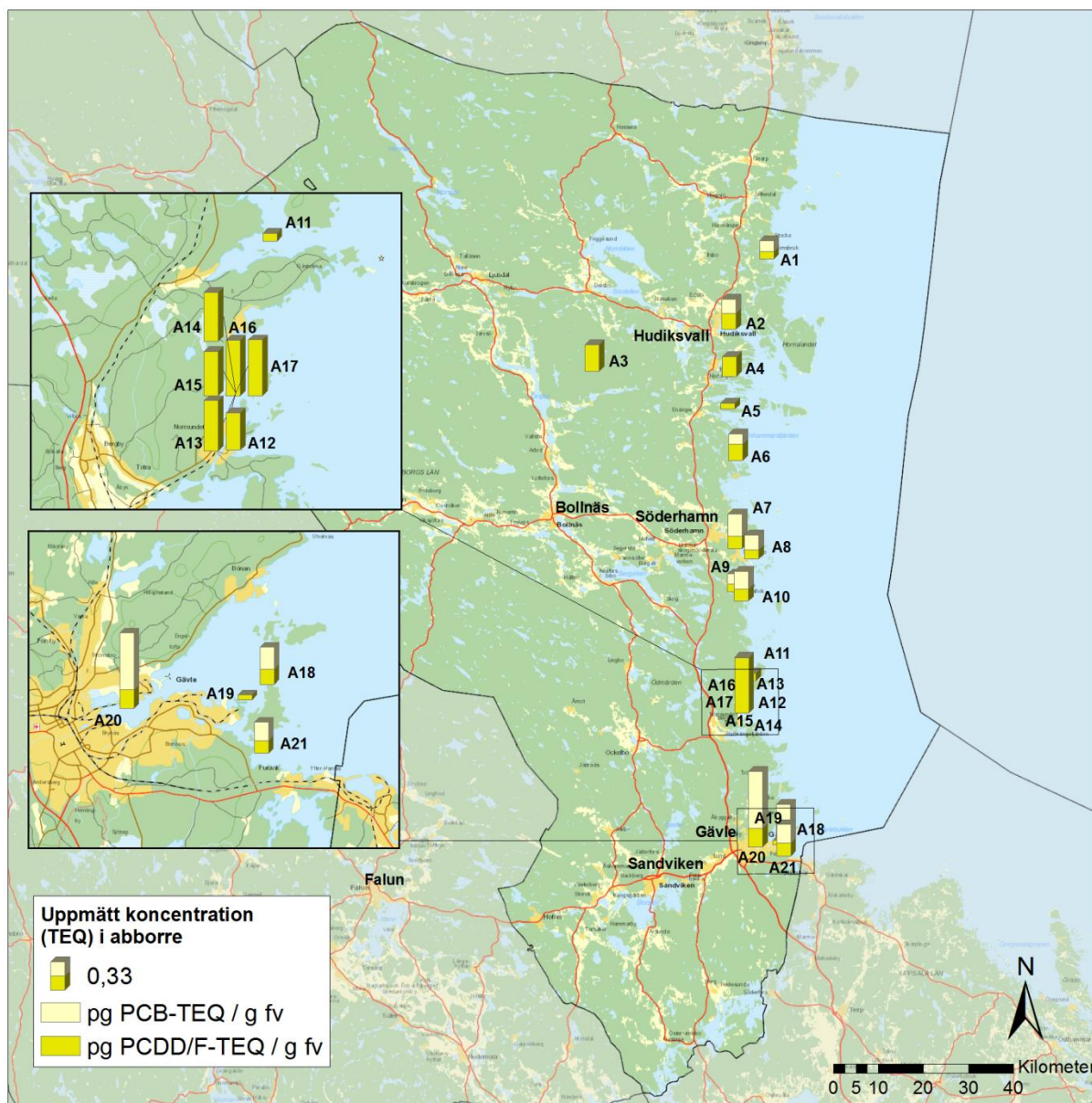
Den sammanlagda toxiciteten av dioxiner och dl-PCB i strömmingsproverna dominerades i de flesta fall av PCDD/F, se figur 14. EUs fastställda miljökvalitetsnorm för summan av PCDD/F och dioxinlika PCB i fisk (tabell 5), representerat av en heldragen linje i figuren, överskreds för 12 prover. Dessa återfanns inte i ett avgränsat område utan var geografiskt utspridda längs kusten.



Figur 14. Sammanlagd koncentration (TEQ) av PCDD/F och dl-PCB i strömming. Den heldragna linjen visar den av EU fastställda miljö kvalitetsnormen för PCDD/F och dl-PCB i fisk. Str15 hade ej analyserats med avseende på dl-PCB.

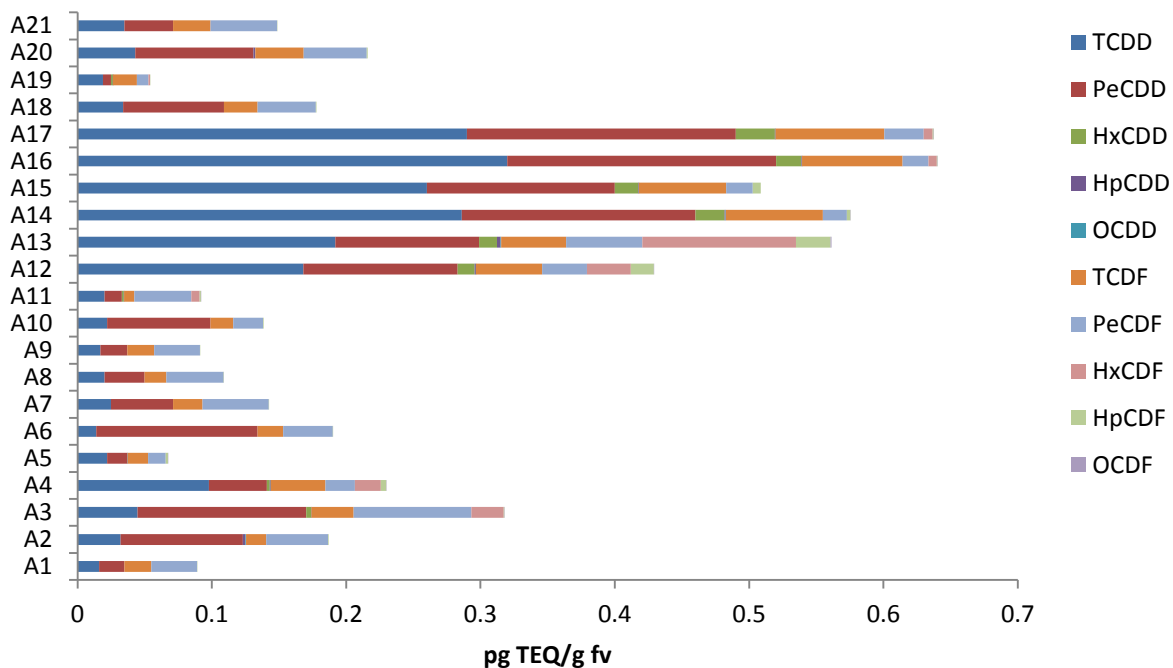
4.1.3 Abborrdata

En geografisk datasammanställning av abborrprover, med koncentrationer uttryckta som TEQ, visas i figur 15. I figuren kan ses att halterna generellt var högre närmare tätorter och industrier, särskilt utanför Norrsundet (A12-A17) där samtliga prover uppvisade markant högre halter av PCDD/F än vid såväl den närliggande referenslokalen (A11) som övriga lokaler i länet. Även i Stensjön (A3) har en relativt hög koncentration uppmätts, vilket är anmärkningsvärt då denna lokal inte kan förväntas ha varit påverkad av lokala källor. Provtagningar i denna lokal har dock utförts inom ett separat provtagningsprogram och metodiken kan därför skilja sig jämfört med övriga insamlade data. För dl-PCB återfanns de högsta halterna i Gävlebukten (A18, A20-A21), Sandarnefjärden (A7-A8) samt vid Vallvik (A10). För ett antal lokaler (A3-A5 och A11-A17) fanns dock inga analyser av dl-PCB.



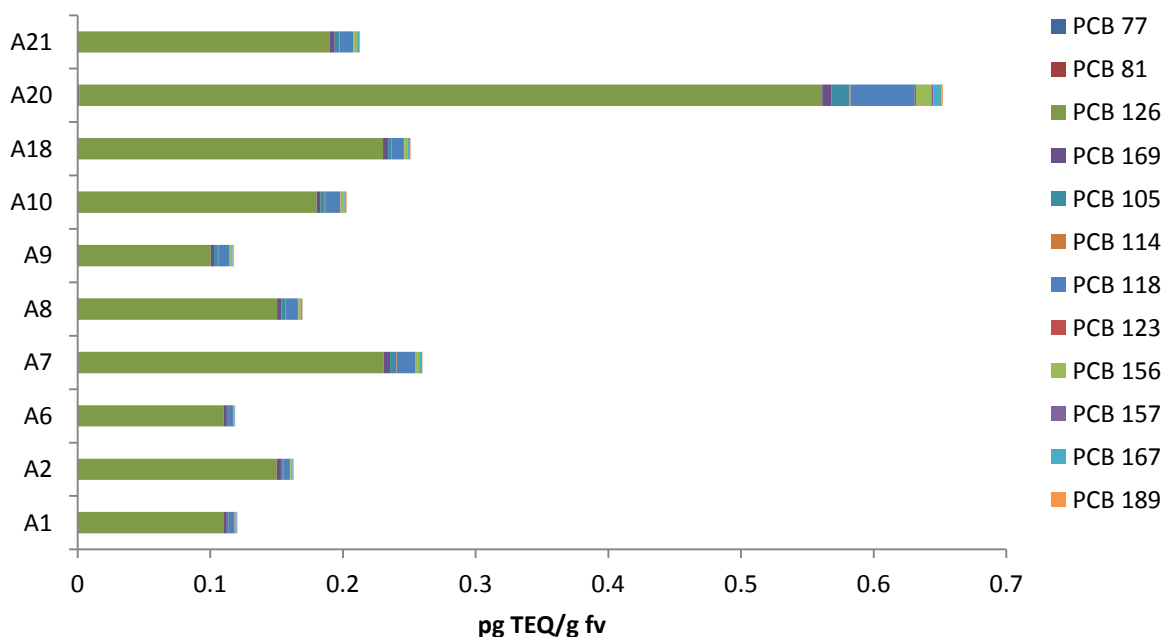
Figur 15. Resultat av abborrprovtagningar utförda i Gävleborgs län. Data från Malmaeus m.fl. (2012), Gustavsson & Danielsson (2011) samt IVL (2014). Den mörkgula delen av staplarna representerar koncentrationen (TEQ) av PCDD/F och den ljusare delen representerar koncentrationen (TEQ) av dl-PCB. Vissa prover har endast analyserats med avseende på PCDD/F. En stapel av samma storlek som den i teckenförklaringen (mörk- samt ljusgul del) motsvarar 0,33 pg TEQ/g fw. © Lantmäteriet, I2014/00601.

I figur 16 visas de totala koncentrationerna (TEQ) i abborre, samt i hur stor utsträckning de olika kongenerna bidrog till toxiciteten. Proverna från Norrsundet särskiljer sig med betydligt högre totala halter och en i många fall mindre andel av PeCDF. Halter över EUs gränsvärde för livsmedel (tabell 4) har inte uppmätts i något av de analyserade proverna.



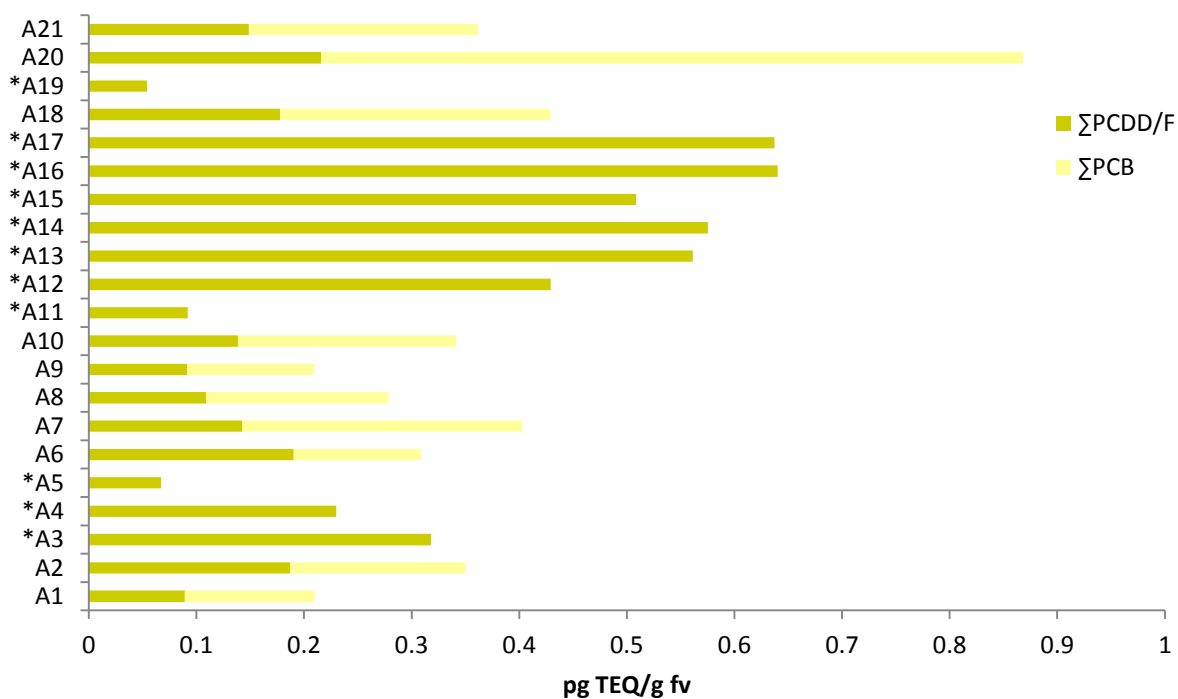
Figur 16. Total koncentration (TEQ) av PCDD/F i abborre uppdelad på olika kongengrupper. A12-A17 är prover tagna utanför Norrsundet

Av de 21 abborrproverna har 10 även analyserats med avseende på dl-PCB. TEQ-koncentrationerna för dessa, uppdelat på de olika kongenerna av PCB, visas i figur 17. I figuren kan en tydlig dominans av PCB 126 ses i samtliga prover, vilket på samma sätt som för strömmingsproverna till stor del kan förklaras av det relativt höga TEF-värdet för denna kongen. A20 från Gävlebukten särskiljer sig med en betydligt större totalhalt än övriga prover. Proverna från Norrsundet, där de högsta halterna av PCDD/F i abborre uppmättes, har dock inte analyserats med avseende på dl-PCB.



Figur 17. Total koncentration (TEQ) av dl-PCB i abborre uppdelad på olika kongener.

Den sammanlagda toxiciteten av PCDD/F och dl-PCB i abborre visas i figur 18. För hälften av proverna (A3-A5, A11-A17 samt A19) har dock endast koncentrationen av PCDD/F analyserats. För övriga prov är toxiciteten relativt jämnt fördelad mellan PCDD/F och dl-PCB, förutom vid A20 där bidraget från dl-PCB är klart övervägande. Samtliga analyserade prover ligger under EUs fastställda miljökvalitetsnorm för PCDD/F och dl-PCB (tabell 5).



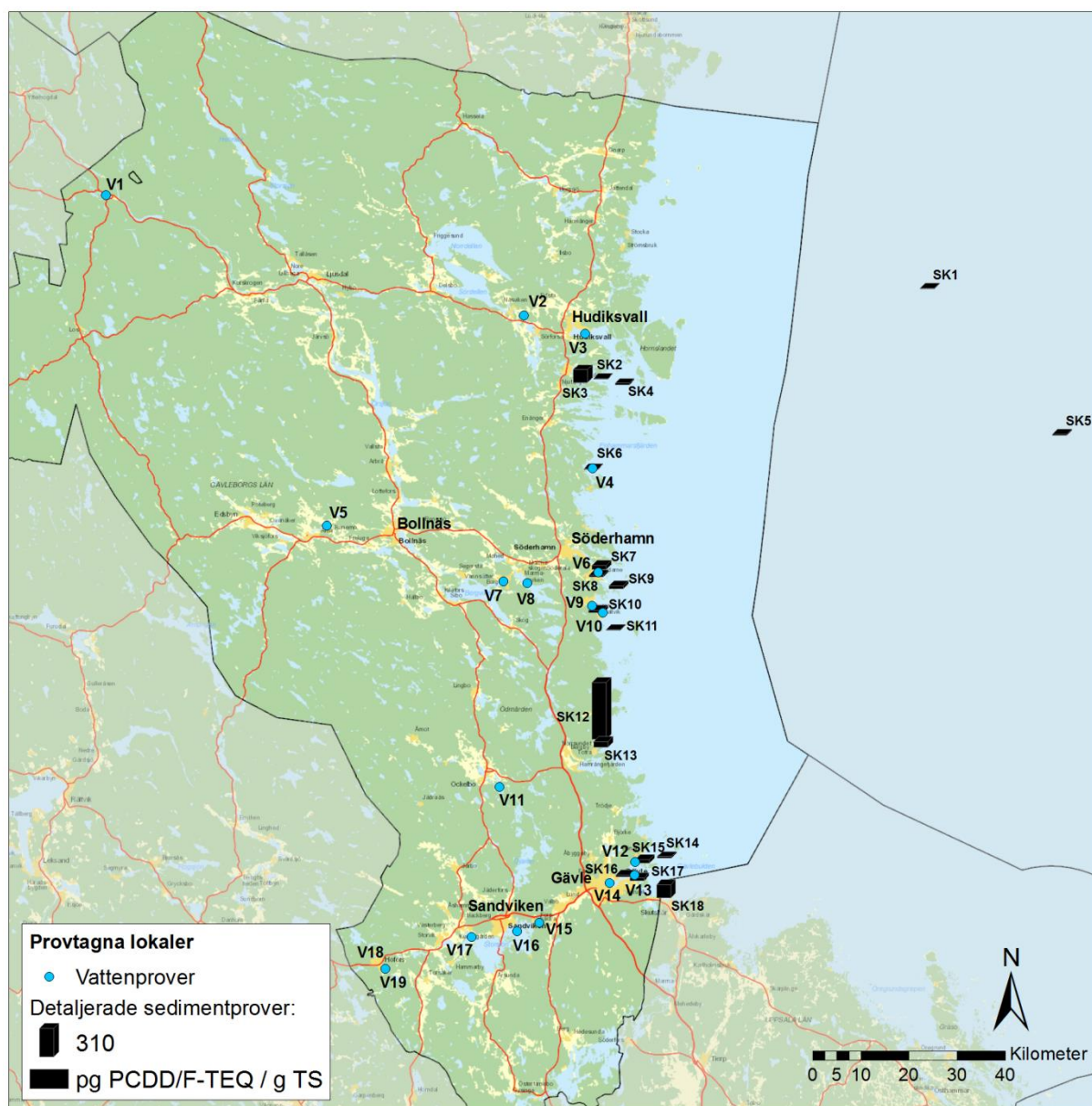
Figur 18. Sammanlagd koncentration (TEQ) av PCDD/F och dl-PCB i abborre. Vid vissa lokaler, markerade med *, har endast koncentrationen av PCDD/F undersökts.

4.1.4 Vatten- och detaljerade sedimentdata

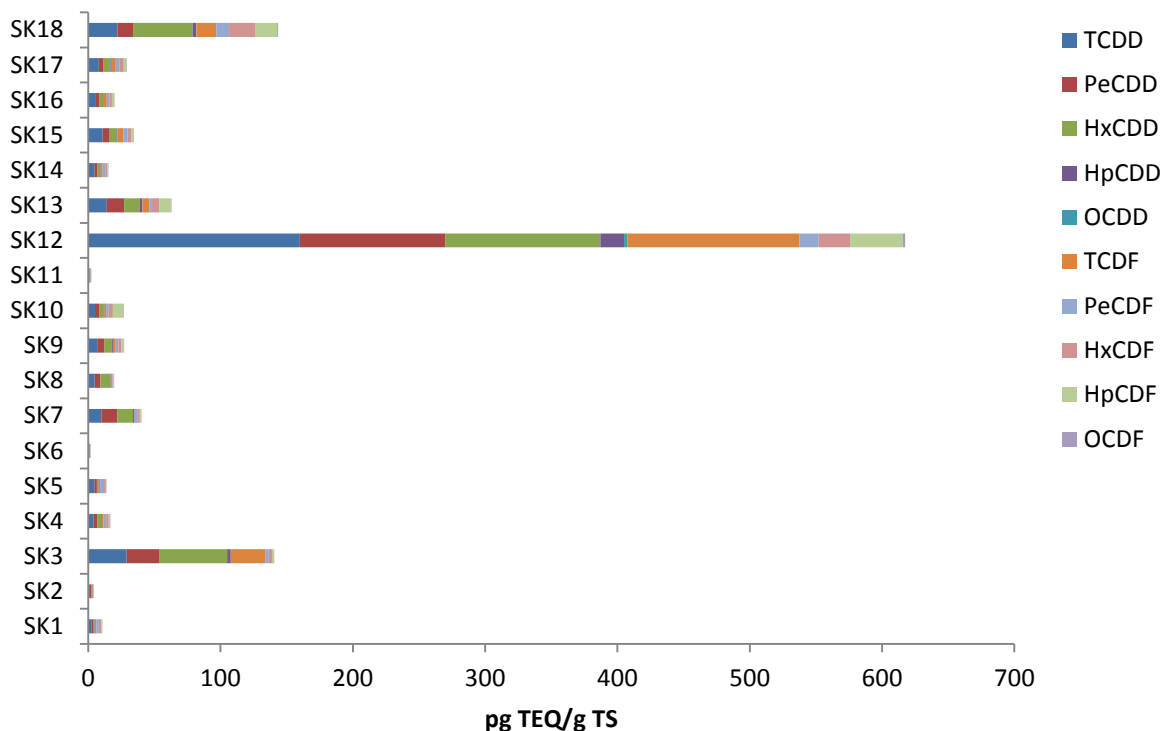
En sammanställning över de platser där ytvatten- (V1-V19) och detaljerade sedimentprovtagningar (SK1-SK18) har skett visas i figur 19. Inget av de analyserade vattenproverna innehöll halter av PCDD/F som översteg detektionsgränsen och därav visas för dessa endast lokalernas placering. Beräknad total toxicitet (TEQ) för de detaljerade sedimentproverna visas i figuren som svarta staplar. Då den av Sundqvist m.fl. (2009) använda analysmetoden inte kunnat särskilja mellan vissa toxiska- och icke-toxiska kongener är dock den beräknade toxiciteten något högre än den faktiska toxiciteten. SK12, ett av totalt två prover som i den detaljerade undersökningen tagits utanför Norrsundet, uppvisade den klart högsta toxiciteten i datasetet. Även den intilliggande SK13 uppvisade höga värden, dock var de betydligt lägre än för SK12. Vid Iggesunds bruk, SK2-SK4, ses en gradient med lägre halter längre ut i fjärden (SK2 samt SK4) än i dess inre delar (SK3).

I figur 20 visas den beräknade toxiciteten (TEQ) i proverna grupperat efter kongenernas kloreringsgrad. Skillnaden i toxicitet var markant mellan de mest- och minst påverkade lokalerna, men vid samtliga lokaler översteg den beräknade toxiciteten de gränsvärden för sediment som presenteras i tabell 4. På grund av sameluens mellan några toxiska- och icke-toxiska kongener kan dessa toxiciteter dock vara överskattade. De lägsta halterna uppmättes vid Långvindsfjärden (SK6) och utanför Vallvik (SK11), som därmed uppvisade något lägre toxicitet än även utsjölokalerna SK1 och SK5. Vid en visuell jämförelse med en bottenkartering genomförd av Jonsson (2011) sågs att det inte finns några områden med A-

bottnar i Långvindsfjärden, samt att provet SK11 förefaller vara taget strax utanför det område med A-bottnar som finns i området. Dessa två prover har därmed troligen hämtats från ET-bottnar, varifrån eventuella föroreningar och sediment transporteras vidare.



Figur 19. Lokaler där ytvattenprovtagningar (blå cirklar) samt detaljerade sedimentanalyser (svarta staplar) avseende PCDD/F och/eller dioxinlika PCB utförts i Gävleborgs län. Vattendata har hämtats från Löfgren & Gottby (2012) samt IVL (2014) och sedimentdata har hämtats från Sundqvist m.fl. (2009). En stapel av samma storlek som den i teckenförklaringen motsvarar sedimentkoncentrationen 310 pg TEQ/g TS. © Lantmäteriet, I2014/00601.



Figur 20. Total koncentration (TEQ) av PCDD/F i prover som genomgått en detaljerad kongenganalys. De analyserade kongenerna har i figuren grupperats utifrån sin kloreringsgrad. SK2-SK4 är tagna utanför Iggesund, SK7-SK11 från Sandarne till Vallvik, SK12-SK13 utanför Norrsundet och SK14-SK18 i Gävlebukten.

4.2 PRINCIPALKOMPONENTANALYS

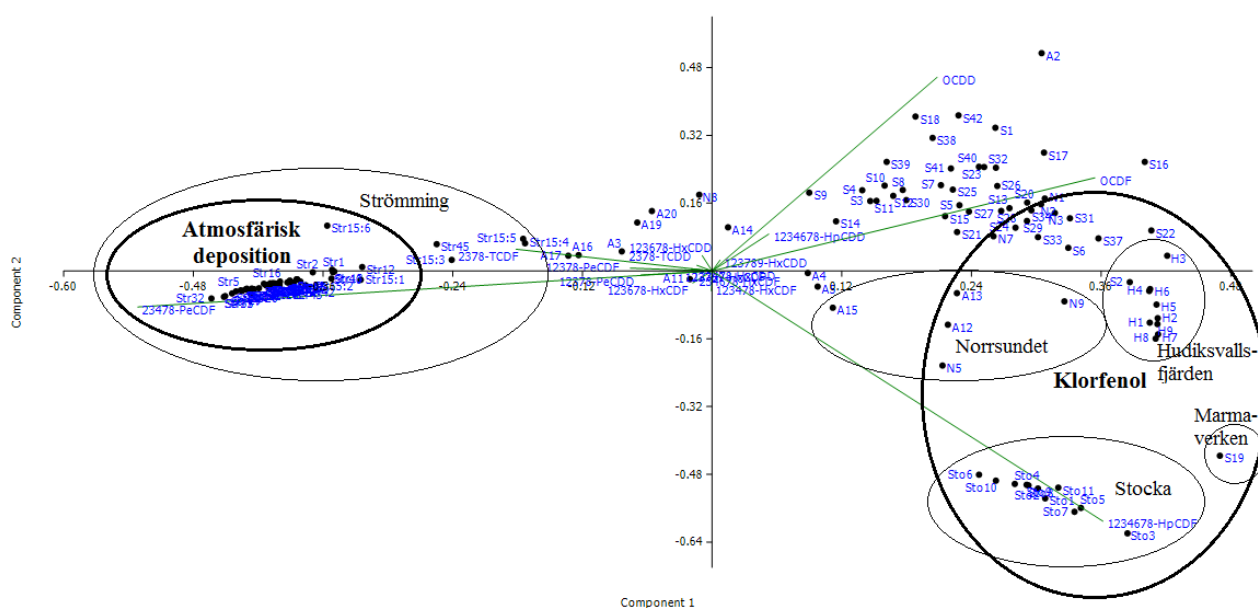
Principalkomponentanalys genomfördes separat för matriserna sediment, abborre och strömning, men även en gemensam analys av insamlade resultat från dessa tre matriser samt en för de detaljerade kongenganalyserna i sediment genomfördes. För varje matris beräknades 4 principalkomponenter (PC1-PC4), där PC1 förklarar den största andelen av variansen i datasetet. Den andel av variansen som förklarades av matrisernas olika principalkomponenter visas i tabell 12. Andelen som inte förklarades av någon av de 4 principalkomponenterna redovisas som en residual. I PCA-diagrammen har områden som bedömts vara relevanta för källidentifikation markerats, i många fall tillsammans med en specificering av det geografiska ursprunget hos olika provkluster eller starkt avvikande prover. Dessa markeringar visar endast på indikationer som framkommit i PCA-analysen och ska inte tolkas som att samtliga prover inom markeringen påverkas av en viss källtyp.

Tabell 12. Andel av den totala variansen (%) hos de analyserade dataseten som förklaras av respektive principalkomponent.

Matris	PC1 (%)	PC2 (%)	PC3 (%)	PC4 (%)	Residual (%)
Samtliga	58,7	23,5	10,1	4,9	2,8
Sediment	63,0	30,8	4,6	0,7	0,9
Detaljerad sed.	73,9	17,6	4,1	2,7	1,7
Strömning	66,4	24,7	5,7	2,5	0,7
Abborre	45,9	38,0	8,0	4,3	3,9

PCA-analysen av samtliga insamlade resultat genomfördes för att finna eventuella variationer i kongensammansättning mellan olika matriser. En sådan åtskillnad är dock inte nödvändigtvis en indikation om olika påverkanskällor utan snarare ett tecken på olika egenskaper gällande upptag och sorption av olika dioxinkongener.

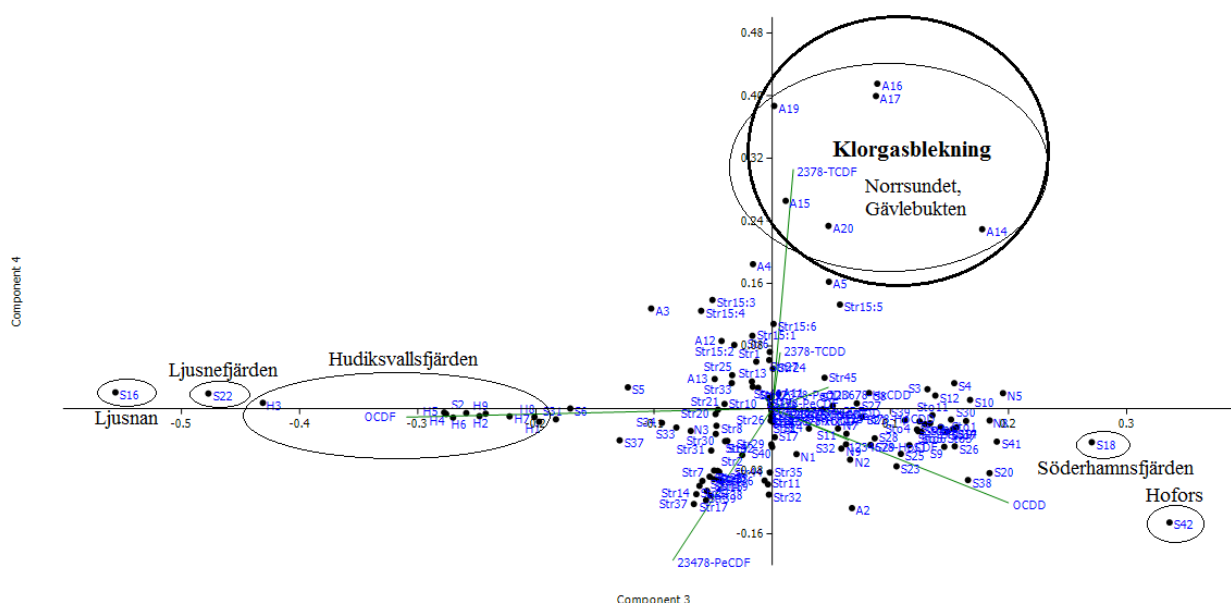
Analysen påvisade en tydlig separation längs den första principalkomponenten mellan framför allt strömmingsproverna och proverna från sediment samt abborre, men även abborr- och sedimentproverna skiljer sig i många fall, se figur 21. Samtliga strömmingsprover, undantaget Str15 och Str45, är placerade i en tät klunga vilket visar på en likartad kongensammansättning. Spridningen är större hos proverna från abborre och sediment. De kongener som förklarar spridningen visas som en biplot i figuren. Strömmingsproverna karakteriseras av en högre andel 2,3,4,7,8-PeCDF medan sedimentproverna samt vissa abborrprover karakteriseras av högre halter av antingen OCDD och OCDF eller 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF och OCDF. A12, A13 och A15, samtliga tagna utanför Norrsundet, har tillsammans med bland annat fiberbanksproverna H1-H9 en tydlig profil mot 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF och OCDF. Abborrproverna uppvisar generellt mycket skilda kongenprofiler och samtliga sedimentprover återfinns i diagrammets högra halva. Sto1-Sto11 avviker tillsammans med S19 från samtliga andra prover och uppvisar en större andel av 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. De mest likartade proverna är N5, H1-H9 samt abborrproverna tagna utanför Norrsundet.



Figur 21. PC1 och PC2 för PCA-analysen av samtliga insamlade analysresultat. Strömmingsprover visas som Str1-Str45, abborrprover som A2-A20 och sedimentprover som S1-S42, H1-H9, Sto1-Sto11 eller N1-N9. Vissa prover och kongener har exkluderats från analysen då alltför många mätningar var under detektionsgränsen. Ringar och text i fetare stil visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna medan smalare ringar och text visar geografiska samband eller vissa matriser.

Längs PC3 och PC4 (figur 22) finns ingen tydlig åtskillnad mellan olika matriser även om många av sedimentproverna återfinns i den fjärde kvadranten, vilken karakteriseras av en större andel OCDD. De flesta proverna, oavsett matris, befinner sig dock relativt nära origo och påverkas därmed endast i liten utsträckning av de karakteriserande kongenerna i figuren.

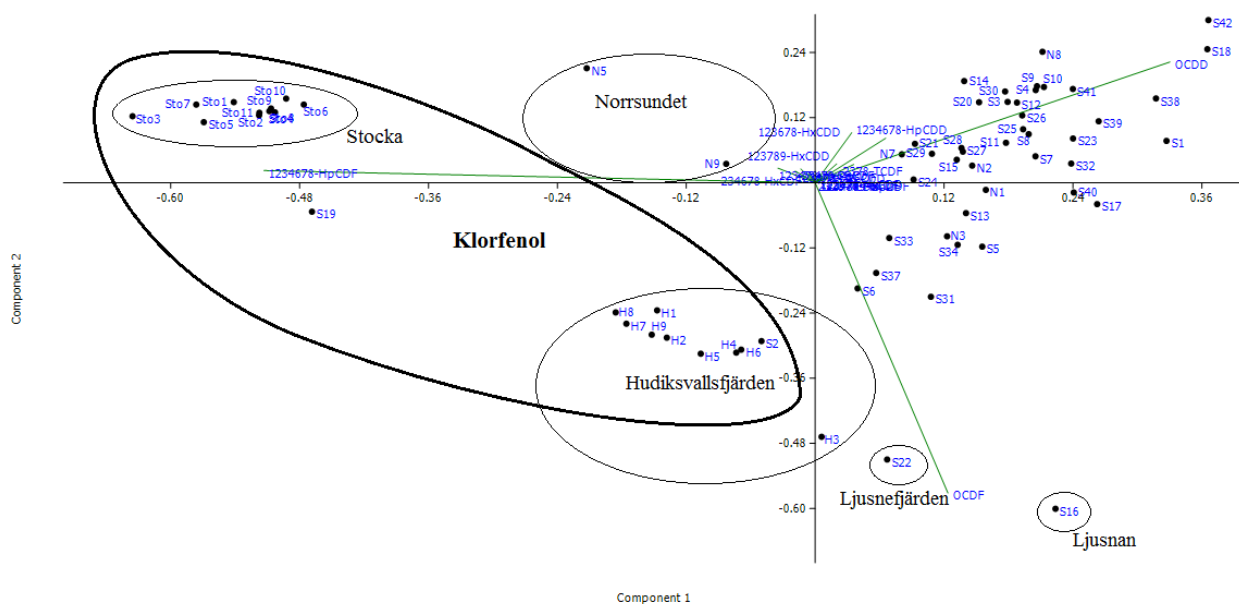
Undantaget är framför allt S16, S22, S2 och H1-H9 med en större andel av OCDF, samt vissa abborrprover, framför allt A16, A17 och A19 men även A4, A5, A14, A15 och A20, vilka karakteriseras av en större andel 2,3,7,8-TCDF.



Figur 22. PC3 och PC4 för PCA-analysen av samtliga insamlade analysresultat. Strömmingsprover visas som Str1-Str45, abborrprover som A2-A20 och sedimentprover som S1-S42, H1-H9, Sto1-Sto11 eller N1-N9. Vissa prover och kongener har exkluderats från analysen då alltför många mätningar var under detektionsgränsen. Ringar och text i fetare stil visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna medan smalare ringar och text visar geografiska samband hos de avvikande proverna.

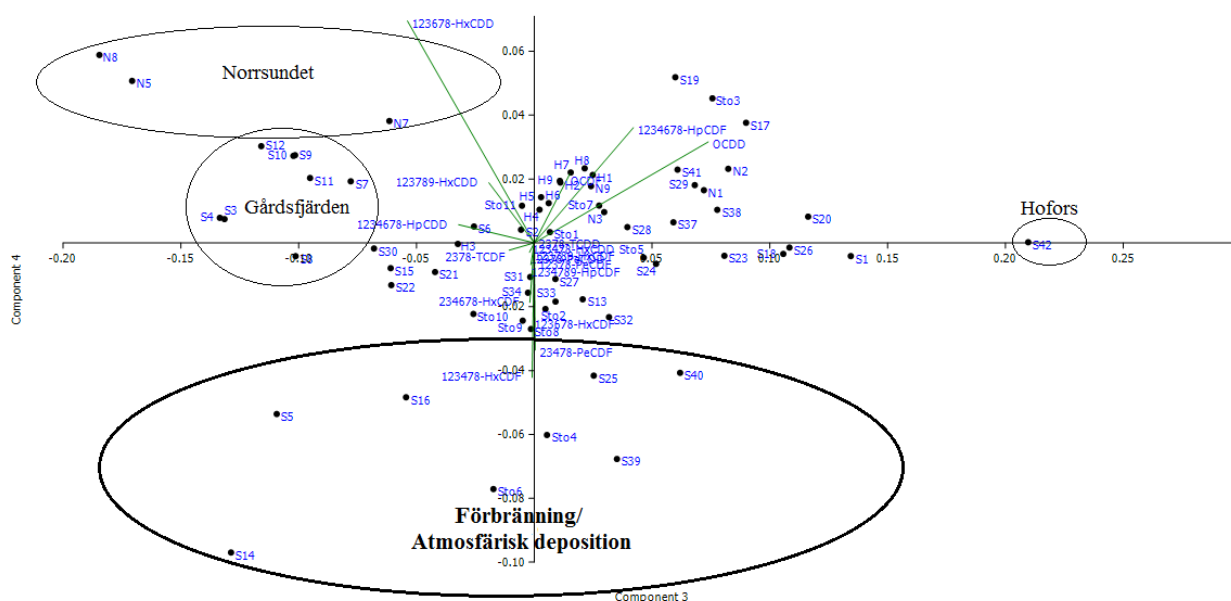
4.2.1 Sediment

PCA-analysen av sedimentkoncentrationerna resulterade i att proverna från två av fiberbanksprovtagningarna, H1-H9 från Håstaholmen och Sto1-Sto3 från Stocka, separerades från de flesta övriga proverna och hamnade i den andra- respektive tredje kvadranten, se figur 23. Även några andra sedimentprover, S2, S16, S19, S22 och N5, uppvisade ett avvikande mönster. S2 var inhämtat i samma fjärd som H1-H9, och dessa prover karakteriserades av en kombination av 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF och OCDF, medan Sto1-Sto11 samt S19 uppvisade en klar övervikt av 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. H3, S16 och S22 uppvisade en tydlig profil av OCDF. I den andra riktningen utmärkte sig S18 och S42 något, men de flesta proverna var relativt väl samlade och avvikelserna var inte särskilt stora. Den karakteriserande kongenen var framför allt OCDD.



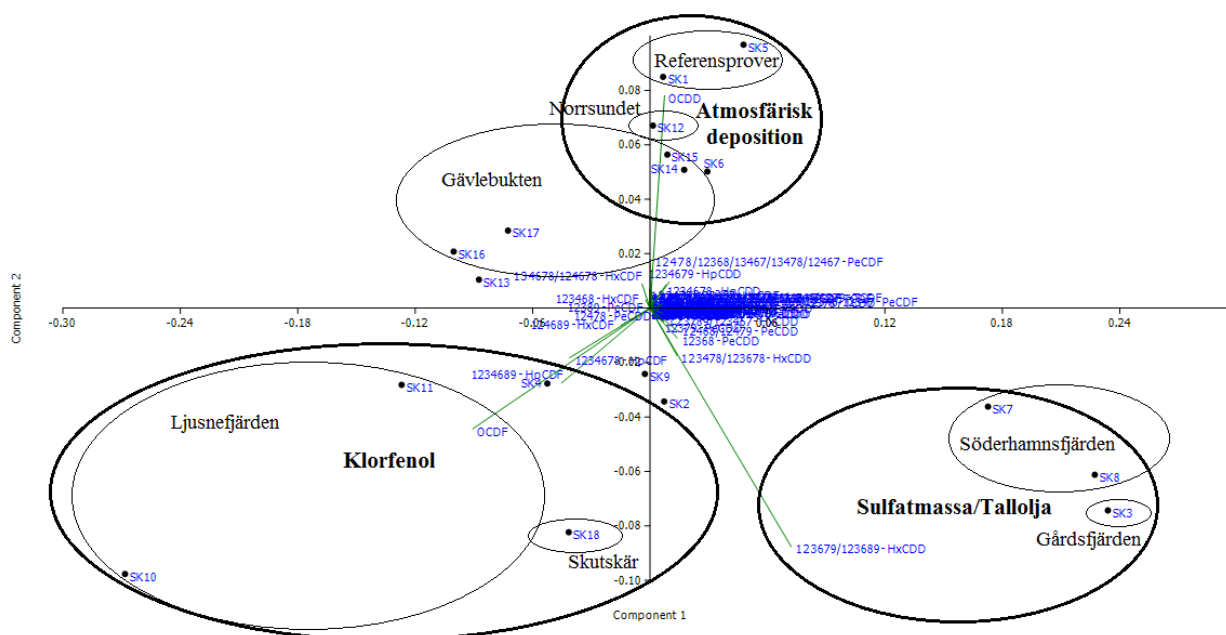
Figur 23. PC1 och PC2 för PCA-analysen av insamlade analysresultat för sediment. H1-H9, N1-N9 och Sto1-Sto11 är provtagningar utförda i recipientundersökningar och S1-S42 är övriga sedimentprovtagningar i länet. Vissa prover har exkluderats från analysen då alltför många mätningar var under detektionsgränsen. Ringar och text i fetare stil visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna medan smalare ringar och text visar geografiska samband hos de avvikande proverna.

I figur 24 visas sedimentprovernas spridning längs PC3 och PC4. Till vänster i diagrammet återfinns bland annat proverna från fjärden utanför Iggesund (S3-S12) samt några fiberbanksprover från Norrsundet (N5, N7 och N8). En förskjutning i denna riktning karakteriserades av en större andel 1,2,3,6,7,8-HxCDD och till viss del också 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. Proverna till höger i digrammet karakteriserades istället av större andelar av 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF och OCDD. De starkaste sådana tendenserna sågs i S1, S17, S19, S20, S42 och Sto3. Proverna i diagrammets nedre delar, främst S5, S14, S16, S39, S25, S40 samt Sto4 och Sto6, karakteriserades istället av 1,2,3,4,7,8-HxCDF och 2,3,4,7,8-PeCDF.



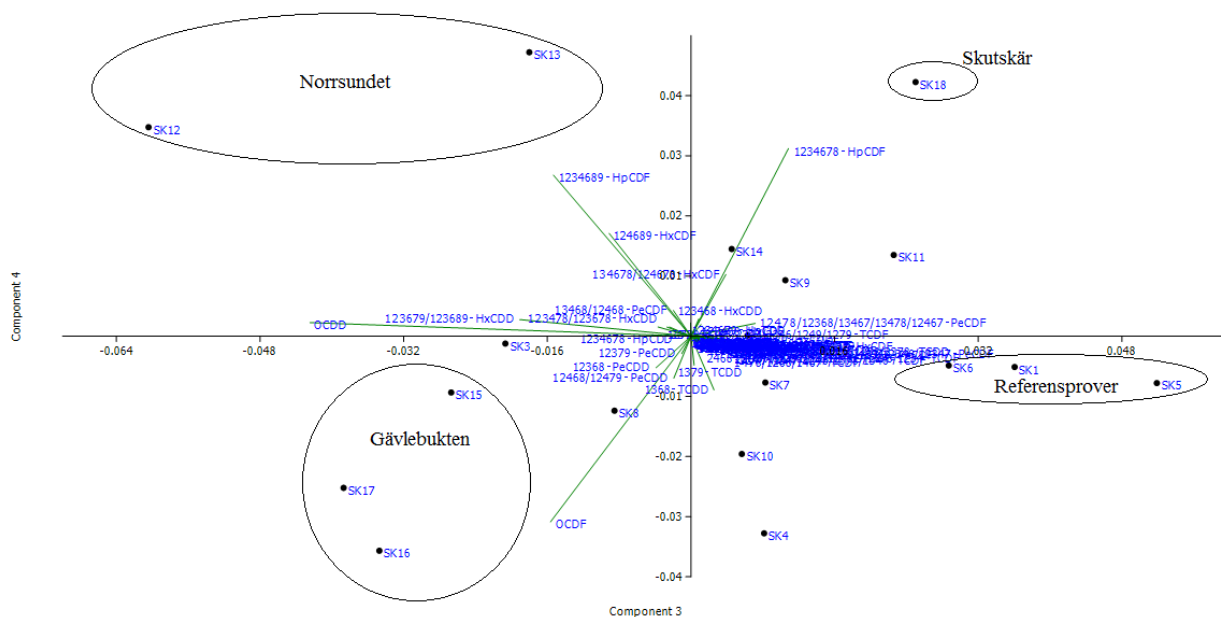
Figur 24. PC3 och PC4 för PCA-analysen av insamlade analysresultat för sediment. H1-H9, N1-N9 och Sto1-Sto11 är provtagningar utförda i recipientundersökningar och S1-S42 är övriga sedimentprovtagningar i länet. Vissa prover har exkluderats från analysen då alltför många mätningar var under detektionsgränsen. Ringar och text i fetare stil visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna medan smalare ringar och text visar geografiska samband hos de avvikande proverna.

Även de detaljerat analyserade sedimentproverna från Sundqvist m.fl. (2009) undersöktes med hjälp av PCA för att söka finna geografiska trender och samband. På grund av det stora antalet analyserade kongener gjordes denna analys separat, varför antalet prover i analysen var någon begränsat. Provernas spridning längs PC1 och PC2 visas i figur 25. I diagrammets övre del återfinns prover som uppvisade en större andel OCDD. I gruppen ingick SK1, SK5 och SK6 som var belägna långt från kända punktkällor, SK14 och SK15 som hämtats i de yttre delarna av Gävlebukten samt S12 som härstammade från fjärden utanför Norrsundets massafabrik. SK3, SK7 och SK8 uppvisade likheter i kongenfördelning och samlades i den del av diagrammet som främst karakteriserades av de icke-toxiska kongenerna 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-HxCDD. SK10 uppvisade en kraftig förskjutning mot främst OCDF, 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF och 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Samma trend, om än inte lika stark, gällde även för SK2, SK4, SK9, SK11 och SK18.



Figur 25. PC1 och PC2 för PCA-analysen av insamlade detaljerade kongenanalyser för sediment (SK1-SK18). Ringar och text i fetare stil visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna medan smalare ringar och text visar geografiska samband hos de avvikande proverna.

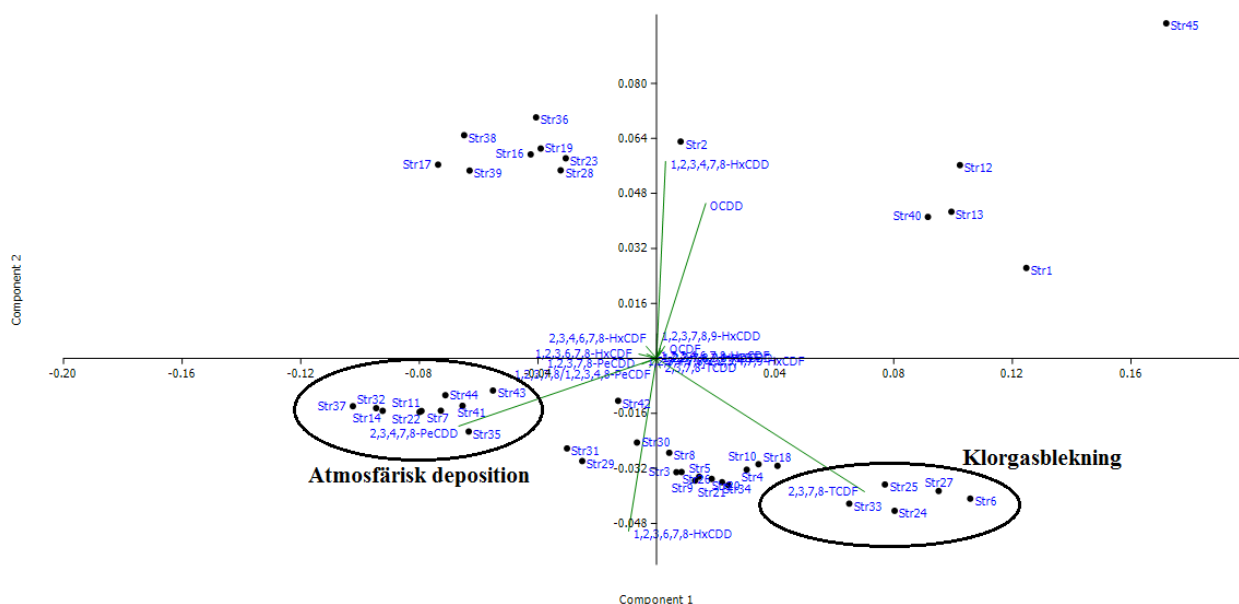
Längs PC3 och PC4, figur 26, var spridningen mellan proverna stor. SK3, SK8, SK15, SK16 och SK17 uppvisade, i varierande grad, större andelar av OCDD, 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-HxCDD, OCDF samt vissa icke-toxiska PeCDD. SK1, SK5 och SK6, som samtliga hämtats från förväntat opåverkade lokaler, samlades i diagrammets högra del. SK12, SK13 och SK18 uppvisade avvikande sammansättningar och återfinns i egna områden av diagrammet. SK13 innehöll en större andel av 1,2,4,6,8,9-HxCDF samt 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF medan SK18 uppvisade en förhöjd andel 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF.



Figur 26. PC3 och PC4 för PCA-analysen av insamlade detaljerade kongenanalyser för sediment (SK1-SK18). Ringar och text i fetare stil visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna medan smalare ringar och text visar geografiska samband hos de avvikande proverna.

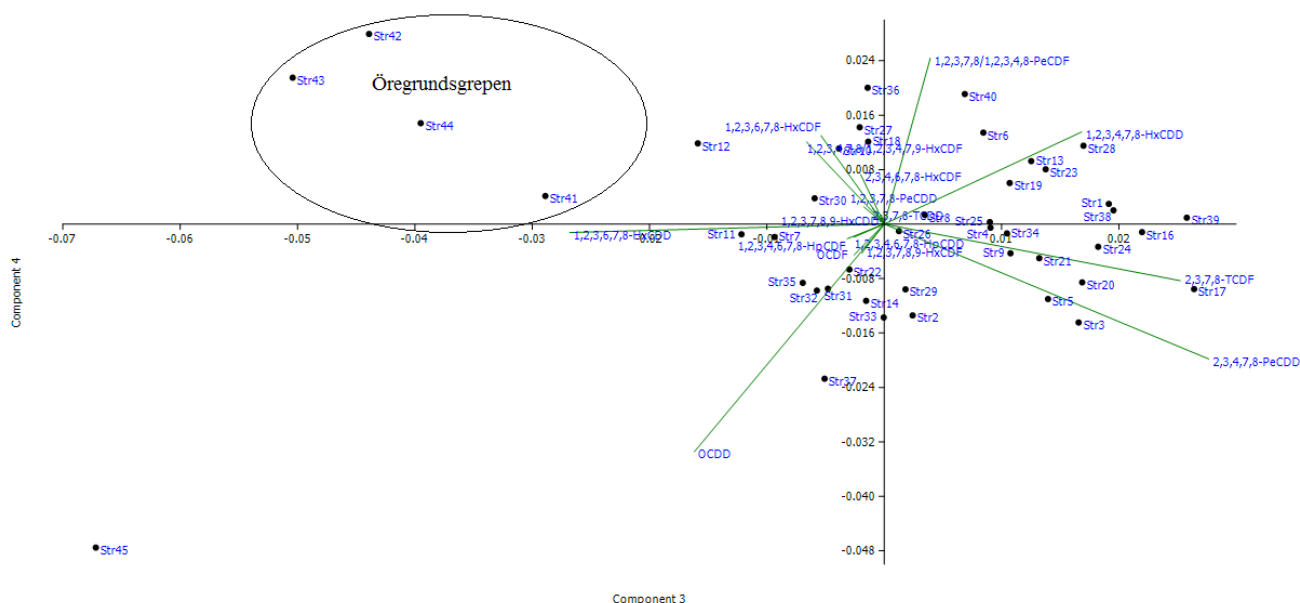
4.2.2 Strömming

I PCA-analysen av enbart strömmingsprover inkluderades inte Str15, då den annorlunda provtagnings- och analysmetodiken bedömdes kunna förvränga resultaten på grund av det relativt låga antalet prover. Övriga strömmingsprovers spridning längs PC1 och PC2 visas i figur 27. I figuren kan ses att proverna till stor del samlats i kluster, men att spridningen i diagrammets högra del var stor. Det prov som främst avvek var Str45, som vid en jämförelse med figur 14 kan ses ha en betydligt lägre uppmätt totalkoncentration (TEQ) än övriga prover. Även Str1, Str12, Str13 och Str40, som ligger i samma del av diagrammet, har en total toxicitet under genomsnittet. I övrigt innehöll klustren i stor utsträckning en blandning av prover från olika områden längs kusten. De nordligt fångade strömmingarna karakteriserades dock i många fall främst av 1,2,3,6,7,8-HxCDD i kombination med 2,3,7,8-TCDF eller 2,3,4,7,8-PeCDD och återfinns i diagrammets nedre delar, men detta gäller även prover som inhämtats från andra delar av länets kust. Ett kluster kan också ses i den andra kvadranten, där prover som karakteriseras av 1,2,3,4,7,8-HxCDD och OCDD samlats.



Figur 27. PC1 och PC2 för PCA-analysen av insamlade analysresultat för strömming (Str1-Str45). Vissa kongener har exkluderats från analysen då alltför många mätningar var under detektionsgränsen. Ringar och text visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna.

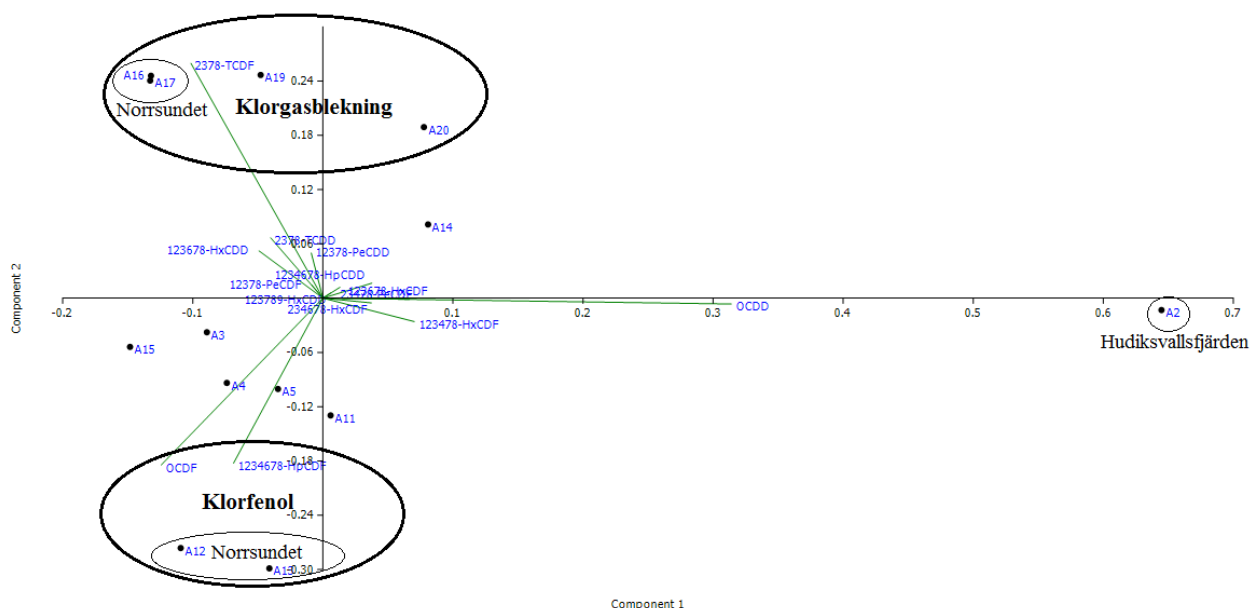
I figur 28 visas strömmingsprovernas spridning längs PC3 och PC4. Där kan ses att Str45 avviker från samtliga andra prover och återfinns i diagrammets nedre vänstra del. Som tidigare konstaterats var den uppmätta totala toxiciteten i detta prov betydligt lägre än vid övriga provtagningar (jämför figur 14). I övrigt var de flesta proverna väl samlade i diagrammets centrala delar, dock undantaget Str41-Str44. Dessa fyra prover grupperade sig istället i ett område som främst karakteriserades av 1,2,3,6,7,8-HxCDD. Även Str1, Str13 och Str40 särskilde sig i olika stor utsträckning, med ett större inslag av 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDD och 1,2,3,4,7,8-HxCDD.



Figur 28. PC3 och PC4 för PCA-analysen av insamlade analysresultat för strömming. Vissa kongener har exkluderats från analysen då alltför många mätningar var under detektionsgränsen. Ringar och text visar geografiska samband hos de avvikande proverna.

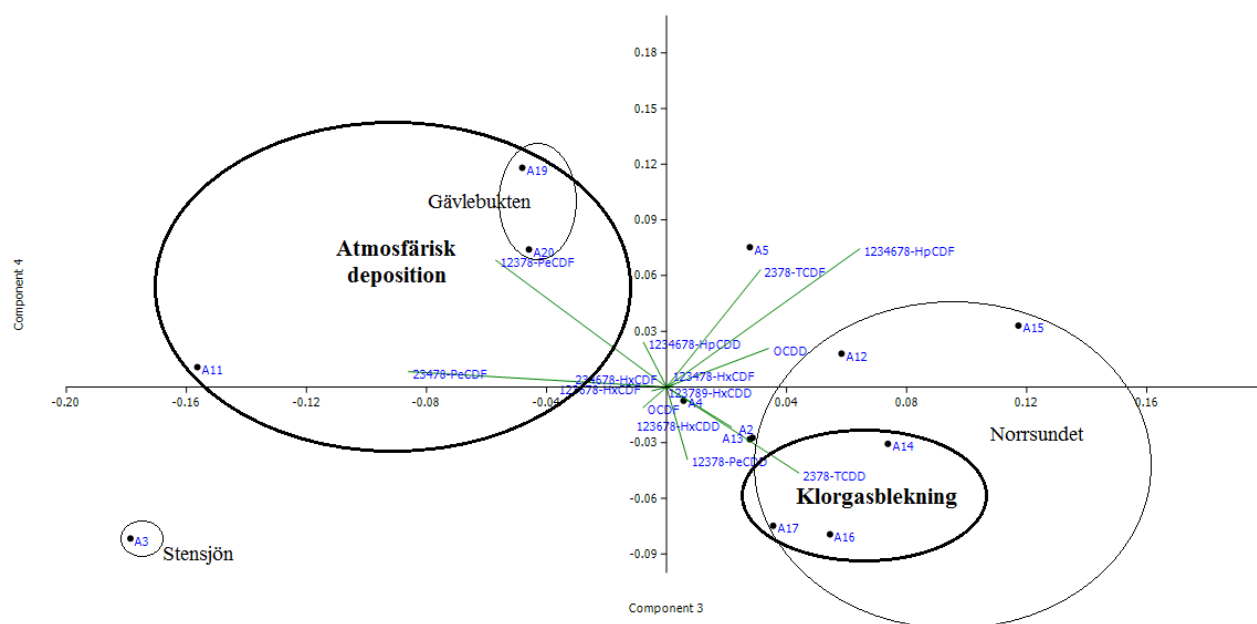
4.2.3 Abborre

För många av abborrproverna översteg endast några få kongener analysernas detektionsgränser. Detta medförde att ett flertal prover (A1, A6-A10, A18 och A21) samt några kongener (1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDF och 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) exkluderades i den genomförda PCA-analysen, varför antalet prover i nedanstående figurer är relativt begränsat. I figur 29 visas spridningen längs PC1 och PC2 och där kan ses att A2 avvek markant från övriga prover, med en större andel av framför allt OCDD. A16, A17 och A19 uppvisade istället en större andel 2,3,7,8-TCDF medan framför allt A12 och A13 innehöll mer 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF och OCDF.



Figur 29. PC1 och PC2 för PCA-analysen av insamlade analysresultat för abborre (A2-A20). Vissa prover och kongener har exkluderats från analysen då alltför många mätningar var under detektionsgränsen. Ringar och text i fetare stil visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna medan smalare ringar och text visar geografiska samband hos de avvikande proverna.

I figur 30 visas fördelningen av abborrprover längs PC3 och PC4. A11 och A3 uppvisade de största avvikelserna, vilken för A11 förklarades av en större andel 2,3,4,7,8-PeCDF. För A3 fanns inget synbart positivt samband mellan avvikelserna och någon specifik kongen, däremot en negativ korrelation med halterna av 2,3,7,8-TCDF och 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Proverna A14, A16 och A17, och till viss del också A2 och A13 uppvisade en påverkan från framför allt 2,3,7,8-TCDD samt i mindre utsträckning även från 1,2,3,7,8-PeCDD och 1,2,3,6,7,8-HxCDD. A12 och A15 hade istället en större andel av 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF och OCDD, samt i viss utsträckning också 2,3,7,8-TCDD och 2,3,7,8-TCDF. A5 uppvisade en liknande sammansättning men med en större andel 2,3,7,8-TCDF och 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF samt en mindre påverkan från 2,3,7,8-TCDD och OCDD. A19 och A20 karakteriserades av 1,2,3,7,8-PeCDF.

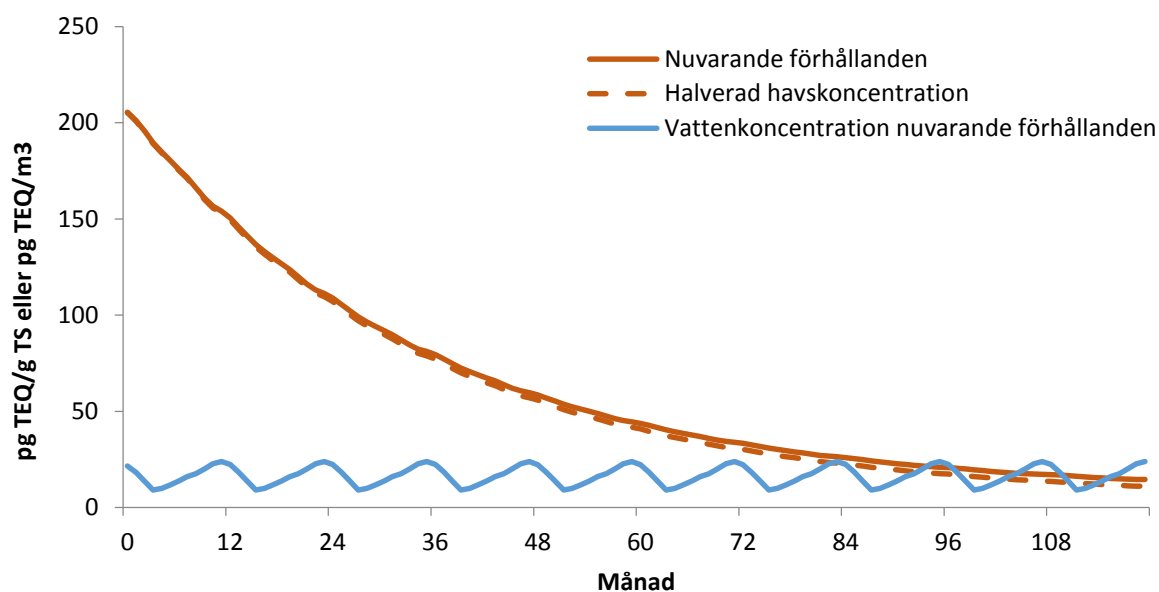


Figur 30. PC3 och PC4 för PCA-analysen av insamlade analysresultat för abborre. Vissa prover och kongener har exkluderats från analysen då alltför många mätningar var under detektionsgränsen. Ringar och text i fetare stil visar de av kongensammansättningen indikerade påverkanskällorna medan smalare ringar och text visar geografiska samband hos de avvikande proverna.

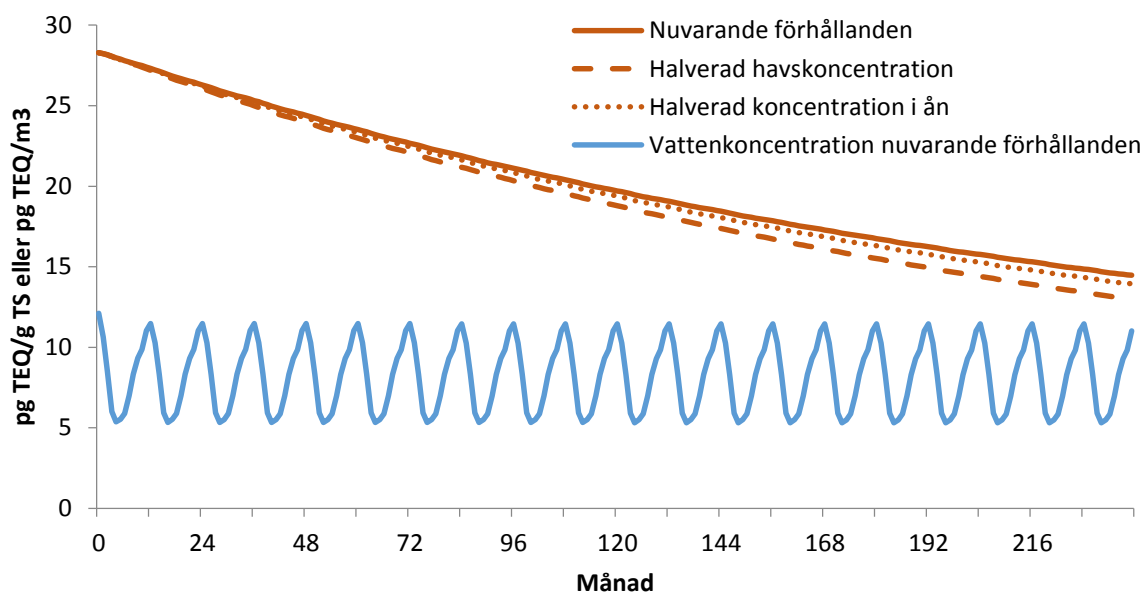
4.3 MASSBALANSMODELLERING

Massbalansmodelleringen för PCDD/F i Norrsundet och Gårdsfjärden visade, i enlighet med genomförda studier av sedimentkärnor längs Östersjökusten, att koncentrationerna i A-sedimenten minskar över tid. Koncentrationerna uppvisade i modelleringen ett exponentiellt avtagande, där förändringshastigheten avtog allteftersom halterna minskade. Koncentrationsändringen i sedimenten skedde betydligt snabbare i Norrsundet, figur 31, än i Gårdsfjärden, figur 32. Minskningen hos den senare var nästan linjär sett över den modellerade 20-årsperioden. För Norrsundet modellerades förändringen över en 10-årsperiod.

Vid en undersökning av A-sedimentens respons på en halverad koncentration i det utanförliggande havet upptäcktes inga markanta skillnader för något av områdena, även om differensen blev allt större med tiden. En längre simuleringsperiod visade också att den slutgiltiga koncentrationen blev lägre då koncentrationen i havet minskade; för Norrsundet konvergerade systemet mot 6,8 pg TEQ/g TS respektive 3,8 pg TEQ/g TS för normala- respektive halverade havskoncentrationer och för Gårdsfjärden var motsvarande halter 1,25 pg TEQ/g TS respektive 0,8 pg TEQ/g TS. Resultaten för Norrsundet presenteras i figur 31. För Gårdsfjärden undersöktes även responsen på en halverad koncentration i Iggesundsån med liknande resultat; jämviktskoncentrationen i sedimenten blev då 1,1 pg TEQ/g TS. Resultaten för Gårdsfjärden presenteras i figur 32. I figurerna visas även koncentrationen av PCDD/F i fjärdarnas vattenmassa, baserad på de normala inflödeskoncentrationerna, vilken fluktuerade under året men inte uppvisade någon stigande eller avtagande trend.



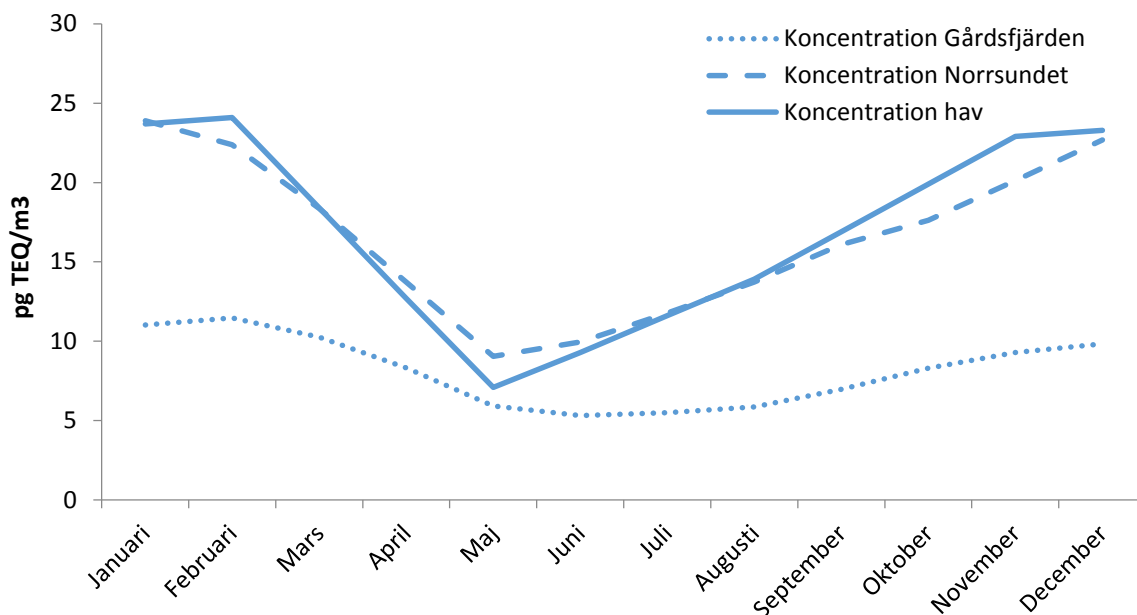
Figur 31. Modellerade koncentrationer av PCDD/F i Norrsundets A-sediment under en 10-årsperiod, vid nuvarande förhållanden samt vid en halverad havskoncentration. Den blå linjen visar den modellerade PCDD/F-koncentrationen i fjärdens vattenmassa.



Figur 32. Modellerade koncentrationer av PCDD/F i Gårdsfjärdens A-sediment under en 20-årsperiod, vid nuvarande förhållanden samt vid halverade koncentrationer i omkringliggande hav och i Iggesundsån. Den blå linjen visar den modellerade PCDD/F-koncentrationen i fjärdens vattenmassa.

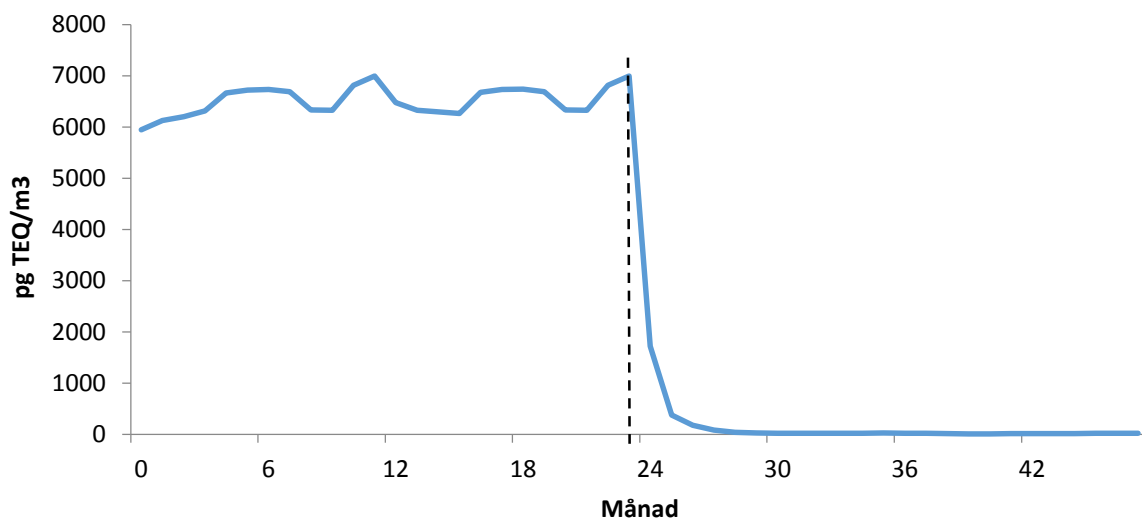
En undersökning av responsen på halverade inflödeskoncentrationer gjordes även för fjärdens koncentration av PCDD/F i vatten. I Norrsundet resulterade en halverad koncentration i omgivande hav i en i medeltal 44 % lägre modellerad koncentration i fjärden sett över ett år. Motsvarande siffra för Gårdsfjärden var 37 %, medan en halverad koncentration i Iggesundsån resulterade i 13 % lägre genomsnittlig modellerad koncentration hos fjärdens vattenmassa. En årsjämförelse av de modellerade vattenkoncentrationerna och den ursprungliga havskoncentrationen från Karlsson m.fl. (2010) visas i figur 33. I figuren kan ses

att koncentrationskurvan för Norrsundet uppvisade stora likheter med koncentrationen i det omgivande havet. Koncentrationen av PCDD/F i Gårdsfjärden var mer jämn under året och låg under samtliga månader lägre än koncentrationen i det omgivande havet, med den största skillnaden under vintern.

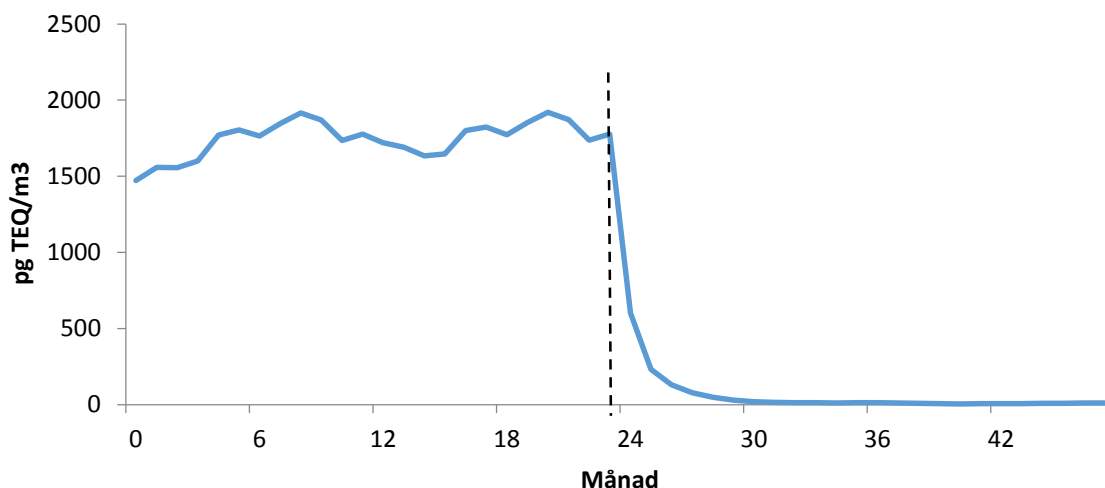


Figur 33. Jämförelse av modellerade vattenkoncentrationer av PCDD/F i Norrsundet och Gårdsfjärden med de angivna koncentrationerna i utanförliggande hav under en ettårsperiod.

Då ett punktutsläpp motsvarande 3,29 g TEQ/år inkluderades i massbalansmodellen förändrades halterna i både vattenmassa och sediment kraftigt jämfört med föregående resultat; PCDD/F-koncentrationen i vatten uppgick i Norrsundet till i medeltal 6550 pg TEQ/m³ och i Gårdsfjärden till 1770 pg TEQ/m³. Motsvarande jämviktskoncentrationer i A-sedimenten blev för Norrsundet drygt 3000 pg TEQ/g TS och för Gårdsfjärden 250 pg TEQ/g TS. När punktutsläppet stoppades föll den modellerade halten av PCDD/F i vatten mycket snabbt och hade under perioden 1-2 år efter utsläppsstoppet minskat med i medeltal 99,7 % i Norrsundet och 99,5 % i Gårdsfjärden, se figur 34 och figur 35. PCDD/F-koncentrationen i A-sedimenten uppvisade som tidigare ett logaritmiskt avtagande och föll därmed inte lika drastiskt som halten i vattenmassan.

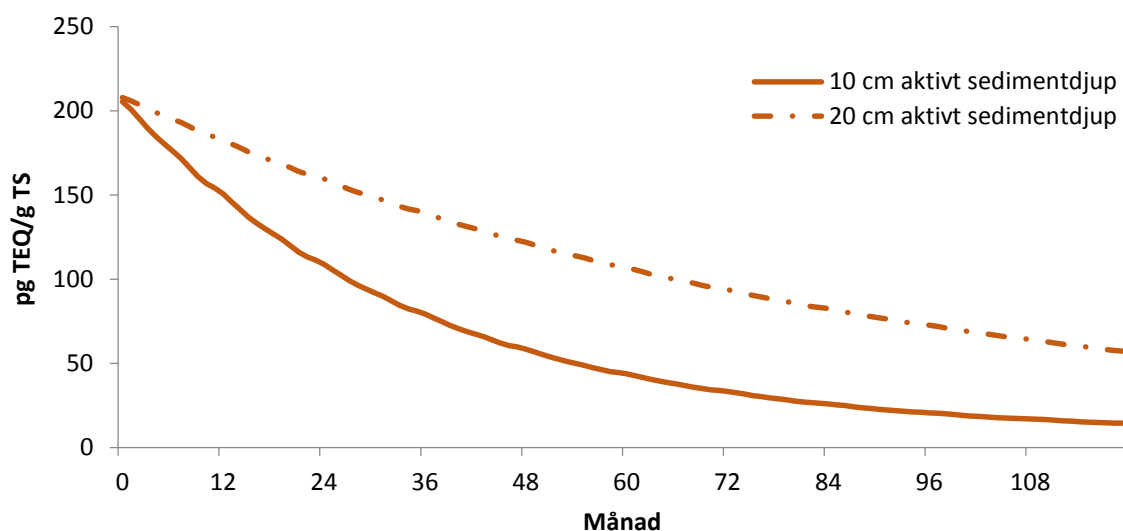


Figur 34. Modellerad vattenkoncentration av PCDD/F i Norrsundet då punktutsläppet upphörde (streckad linje).

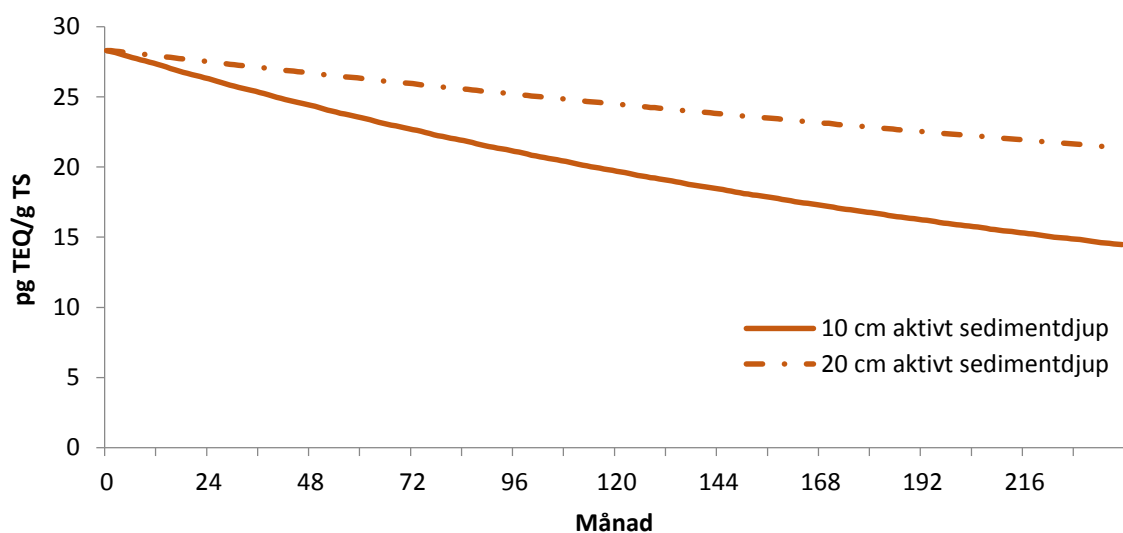


Figur 35. Modellerad vattenkoncentration av PCDD/F i Gårdsfjärden då punktutsläppet upphörde (streckad linje).

Simuleringen av den invasiva arten *Marenzellerias* påverkan på sedimentens återhämtning visade på en tydlig effekt i båda de undersökta områdena, se figur 36 och figur 37. I båda fallen minskade sedimentens PCDD/F-koncentrationer långsammare när det aktiva sedimentdjupet ökades från 10 cm till 20 cm. I Norrsundet, där PCDD/F-koncentrationen i sediment med 10 cm aktivt djup minskade med 93 % under en 10-årsperiod, blev minskningen med 20 cm aktivt djup 72 % under samma period. I Gårdsfjärden minskade sedimentkoncentrationen av PCDD/F med 49 % under 20 år då det aktiva sedimentdjupet var 10 cm. När det aktiva djupet angavs till 20 cm blev minskningen istället 24 % under samma period.



Figur 36. Modellerade koncentrationer av PCDD/F i Norrsundets A-sediment under en 10-årsperiod, vid 10- och 20 cm aktivt sedimentdjup.



Figur 37. Modellerade koncentrationer av PCDD/F i Gårdsfjärdens A-sediment under en 20-årsperiod, vid 10- och 20 cm aktivt sedimentdjup.

4.4 MODELLKÄNSLIGHET

De beräknade PCDD/F-koncentrationerna i sediment och vattenmassa, C_{Ased} , respektive $C_{fjärd}$, i Norrsundet och Gårdsfjärden med de ursprungliga parametervärdena och 15 respektive 8 års simuleringstid återfinns i tabell 13. Den relativa avvikelsen, RA, då olika modellparametrar modifierades beräknades sedan för Norrsundet, se tabell 14, och Gårdsfjärden, se tabell 15. RA var, med vissa undantag, större för C_{Ased} än för $C_{fjärd}$ – särskilt för modellen över Norrsundet. De största avvikelserna uppstod i modellen över Norrsundet, när sedimentens vattenhalt samt max- och medeldjup, D_{max} och D_{medel} , justerades. Det höga RA-värdet för vattenhalten är dock till viss del missvisande då den 10-procentiga ökningen i detta fall innebar att sedimentens vattenhalt sattes till 99 %, vilket drastiskt minskade den mängd PCDD/F som kunde lagras i sedimenten så till den grad att jämvikt snabbt uppnåddes och koncentrationsminskningen därmed avstannade helt.

Tabell 13. Beräknade PCDD/F-koncentrationer i Norrsundets och Gårdsfjärdens A-sediment och vattenmassa efter 15 respektive 8 års simuleringstid då de ursprungliga parametervärdena använts.

Område	C _{Ased} [pg TEQ/g TS]	C _{fjärd} [pg TEQ/m ³]
Norrsundet	21,0	23,9
Gårdsfjärden	16,8	11,0

Tabell 14. Känslighet hos modellen för Norrsundet med 10 % avvikelse i olika parametrar, uttryckt som relativ avvikelse (RA) i variablerna C_{Ased} och C_{fjärd}, efter en simulerad tidsperiod av 15 år.

Justerad parameter	C _{Ased} [pg TEQ/g TS]	C _{fjärd} [pg TEQ/m ³]	RA(C _{Ased}) [%]	RA(C _{fjärd}) [%]
A _t	22,0	24,0	4,8	0,3
D _{max}	12,8	24,1	-38,9	0,9
D _{medel}	30,7	23,5	46,5	-1,6
Salinitet	20,2	23,9	-3,8	-0,1
Vattenhalt	10,8	24,0	-48,4	0,5
Deposition	21,0	24,1	0,4	0,8
Landhöjning	21,0	23,9	0,0	0,0
Löslighet PCDD/F	20,8	23,9	-0,6	0,2
Initial C _{Ased}	22,3	23,9	6,4	0,0
Initial C _{fjärd}	21,0	23,9	0,0	0,0
C _{hav}	21,6	26,1	3,2	9,3
C _{vattendrag}	-	-	-	-
Q _{vattendrag}	-	-	-	-

Tabell 15. Känslighet hos modellen för Gårdsfjärden med 10 % avvikelse i olika parametrar, uttryckt som relativ avvikelse (RA) i variablerna C_{Ased} och C_{fjärd}, efter en simulerad tidsperiod av 8 år.

Justerad parameter	C _{Ased} [pg TEQ/g TS]	C _{fjärd} [pg TEQ/m ³]	RA(C _{Ased}) [%]	RA(C _{fjärd}) [%]
A _t	17,0	11,1	1,5	0,4
D _{max}	16,8	11,5	0,7	4,5
D _{medel}	17,0	10,3	1,3	-6,4
Salinitet	16,7	10,9	-0,5	-0,9
Vattenhalt	13,1	11,0	-22,0	-0,1
Deposition	16,8	11,1	0,2	0,8
Landhöjning	16,8	11,0	0,0	0,0
Löslighet PCDD/F	16,7	11,1	-0,3	0,9
Initial C _{Ased}	18,1	11,0	8,0	0,1
Initial C _{fjärd}	16,8	11,0	0,0	0,0
C _{hav}	17,0	11,9	1,5	7,6
C _{vattendrag}	16,8	11,2	0,3	1,5
Q _{vattendrag}	16,3	10,8	-2,9	-1,9

5. DISKUSSION

5.1 GEOGRAFISKA TOXICITETSSAMBAND

I enlighet med vad som kunde förväntas uppvisades de högsta PCDD/F-koncentrationerna i sedimentprover tagna utanför några av de historiska skogsindustrier som varit verksamma längs Gävleborgskusten, men koncentrationerna uppvisade i vissa fall kraftiga lokala variationer (figur 4 och figur 9). Det tydligaste exemplet står att finna vid Norrsundet där koncentrationen inne i fjärden varierade mellan ca 27 pg TEQ/g TS i S30, vilket i sig kan ses som en mycket hög koncentration, och 18 000 pg TEQ/g TS i fiberbanksprovet N9. Koncentrationerna är därmed mer än 600 gånger högre i N9, som dock uppvisade en kraftigt avvikande koncentration även bland fiberbanksproverna. Om en jämförelse istället görs med referensproverna S24 och S25, där koncentrationen uppmättes till 5 pg TEQ/g TS respektive 12 pg TEQ/g TS, är koncentrationen 3600 respektive 1500 gånger högre vid N9. De extremt höga halterna beror troligen på att provet tagits intill en tidigare tömningsplats för klorfenolpreparat från sågverkets impregneringsverksamhet. Det faktum att det provtagna sedimentdjupet vid N9 var 0-0,2 m (Örne & Ledin, 2012) indikerar också att begravnings i sedimenten sker relativt långsamt i det aktuella området. Detta är till en del anmärkningsvärt då området innanför invallningen borde vara relativt skyddat från vågerosion, men kan exempelvis bero på aktiviteten hos bottenfauna eller att de morfometriska förhållandena inte möjliggör någon ytterligare sedimentation.

Förhöjda PCDD/F-koncentrationer i sediment förekom dock inte bara utanför Norrsundet utan har även påträffats utanför ett flertal andra historiska skogsindustrier i länet. Majoriteten, exempelvis Stocka sågverk, Håstaholmens sågverk och Iggesunds bruk, är belägna längs kusten men mycket höga koncentrationer har även uppmätts i sedimenten i sjön Marmen intill Marmaverkens industriområde. Någon trend med ökande koncentrationer närmare den misstänkta föroreningskällan kunde endast observeras vid Iggesunds bruk (S3-S12), vilket för denna plats ger en tydlig indikation om att föroreningarna härstammar från tidigare utsläpp från verksamheten. Bland proverna tagna utanför Håstaholmen påvisades de högsta halterna i området norr om sågverksfastigheten, se figur 9. Detta tyder på att majoriteten av föroreningarna spritts till denna del av fjärden, men de uppmätta halterna söder om fastigheten visade att en tydlig påverkan skett även i detta område. Vad gäller sedimenten i Marmen, S19, visade de höga uppmätta koncentrationerna att sedimenten är tydligt påverkade av mänsklig aktivitet, troligen från numera nedlagda verksamheter på Marmaverkens industriområde. Den mycket höga toxiciteten orsakad av HpCDF, se figur 6, är dock anmärkningsvärd och behöver verifieras genom ytterligare provtagningar.

Generellt kan den största påverkan ses kring områden där det tidigare bedrivits sågverksamhet med klorfenolimpregnering snarare än kring pappersmassabruk. Detta stöds även av en undersökning utförd av Wiberg m.fl. (2013), som vid en källspårning fann att sedimenten i Östersjöns norra delar visade tydliga spår av bland annat klorfenolanvändning men endast ett litet inslag av klorblekning från pappersindustrin. Resultaten tyder på att sågverken kan ha haft en större betydelse för dioxinsituationen än vad som tidigare varit känt, alternativt att den kvardröjande effekten av pappersmassabrukens utsläpp försvinner i snabbare takt.

Koncentrationerna av dl-PCB i sediment var relativt höga på många av de platser i länet där dessa inkluderats i analysen, se figur 4. En konsekvent hög total toxicitet uppmättes i proverna tagna längs Gavleån upp till de östra delarna av Storsjön, S37-S40. Dessa prover var dock tillsammans med S17 och S21 de enda som analyserats med avseende på samtliga dl-PCB, medan övriga analyser endast omfattade indikatorkongenen PCB 118, se figur 7. En

jämförelse av koncentrationen PCB 118 i proverna S40 och S41, tagna i den östra- respektive västra delen av Storsjön, visar att koncentrationen är cirka 5 gånger högre i S40 än i S41. Detta tyder på att S40 påverkas av en lokal källa som inte når den uppströms liggande lokalen S41, men det bör även noteras att proverna är tagna med ungefär ett års mellanrum och att andra orsaker också kan föreligga. Vid en liknande jämförelse mellan S21, S22 och S23 uppvisas den högsta koncentrationen av PCB 118 i S21 - den närmast land belägna lokalen. En påverkan från landbaserade verksamheter kan därmed misstänkas också i detta fall, även om koncentrationerna inte skilde sig lika markant. För att dessa trender ska kunna bekräftas bör dock samtidiga provtagningar med säkerställt likvärdiga analysmetoder genomföras.

För koncentrationen av PCDD/F och dl-PCB i strömming kunde inga tydliga geografiska samband ses mellan lokal och halt. De låga koncentrationer som uppmättes i Str15 och Str45 avviker kraftigt från mönstret och skiljer sig också markant från andra närliggande provtagningar, se figur 11. Metodiken och tidsperioden för provtagningarna inkluderade i Str15 skiljer sig från samtliga övriga strömmingsprover och avvikelsen kan därför vara ett resultat av detta. Det är dock noterbart att provtagningsområdet Långvindsfjärden vid en kartläggning av Jonsson (2011) visade sig bestå enbart av ET-bottnar, vilket sannolikt innebär att sedimentkoncentrationerna i området är mycket låga. Kompletterande strömmingsprovtagningar i området kan därför vara nödvändiga för att undersöka de rådande förhållandena på platsen. Orsaken till avvikelsen hos Str45 kan inte förklaras med skillnader i provtagningsmetodik, men skillnaden mot de närliggande proverna Str41-Str44 är stor. Även Str40, tagen i samma område, visar dock på koncentrationer under gränsvärdet för PCDD/F i livsmedel.

Bristen på geografiska samband bland strömmingsproverna kan ses som en indikation på att påverkan från lokalt förorenade områden är mycket liten och att eventuella skillnader i PCDD/F-koncentration snarare beror på slump och individuell variation inom strömmingsbeståndet. Detta är i linje med studier av bland annat Bignert m.fl. (2009) och Wiberg m.fl. (2013), som båda jämförde koncentrationen i strömming från utsjöområden med strömming fångad nära känt kontaminerade platser i kustområden. Ingen av dessa två studier kunde konstatera några koncentrationsskillnader kopplade till var strömmingen fångats.

Om sedimentproverna jämförs med resultaten från abborrprovtagningarna kan vissa geografiska samband med förhöjda sedimentkoncentrationer ses. De relativt höga koncentrationerna av PCDD/F i abborre som fångats utanför Norrsundet, A12-A17, (figur 16) indikerar att fisken utsatts för en lokal påverkan från de förorenade sedimenten i området. Denna indikation stärks av att provet A11 från den intilliggande referenslokalen Axmarfjärden uppvisade markant lägre koncentrationer, vilket även var fallet bland sedimentanalyserna. Liknande samband kan ses även på andra platser, exempelvis då A4 från Gårdsfjärden jämförs med referensprovet A5 och i Gävlebukten där A20 uppvisar en högre koncentration av dl-PCB än A18 och A21. En sådan korrelation mellan sediment- och abborrkoncentrationer stöds bland annat av en undersökning utförd av Sobek m.fl. (2014), som påvisade ett samband mellan PCDD/F-koncentration i sediment, bottenvatten och juvenil abborre. Detta är enligt vad som kan förväntas, då stationära arter rimligen utsätts för en långvarig exponering mot de aktuella föroreningarna medan exponeringen för migrerande arter blir mer spridd över olika miljöer med varierande föroreningsnivåer.

De höga koncentrationerna som uppmätts i A3, som är en referenslokal, avviker kraftigt från vad som kan klassas som väntat i ett så ostört område. Detta prov skiljer sig dock på ett flertal sätt från övriga abborrprovtagningar; bland annat är lokalen en del av ett nationellt

miljöövervakningsprogram och provtas med årliga enkelprover istället för de samlingsprover som tagits vid övriga lokaler. Analysmetodiken kan också skilja sig från den som använts för att analysera koncentrationen av PCDD/F i kustabborrarna, då proverna från A3 även analyseras med avseende på ett flertal andra miljögifter och metaller.

De stora skillnaderna i PCDD/F-koncentration mellan strömming och abborre var väntade då de hydrofoba dioxinerna har en tendens att anrikas i fettvävnad. Strömmingens höga fetthalt medför därför en större ansamling av hydrofoba ämnen, inklusive PCDD/F, än vad som är fallet för den magrare kustabborren. På samma vis innehåller östersjölax, med en fetthalt i samma storleksordning som hos strömming, också högre halter av dioxiner. Genomförda studier har dock generellt fokuserat på strömming och det finns endast ett fåtal analyser av PCDD/F i lax utförda längs Norrlandskusten.

5.2 KÄLLSPÅRNING MED PRINCIPALKOMPONENTANALYS

Den i PCA-analysen tydliga uppdelningen mellan olika matriser (figur 21) visade att det finns markanta skillnader i kongensammansättningen mellan sediment och fisk. Skillnaden var särskilt stor för strömming, där samtliga prover uppvisade en större andel av 2,3,4,7,8-PeCDF och återfanns klart separerade från övriga matriser. Abborrproverna uppvisade däremot en större spridning längs PC1, där vissa hade en kongensammansättning som var relativt lik den hos strömmingsproverna medan andra uppvisade större likheter med sedimentproverna. Mekanismerna kring dioxinernas transport mellan matriserna är dock inte kända, och olika matriser sorberar olika dioxinkongener i varierande utsträckning. Det är därför inte möjligt att utifrån denna analys dra några slutsatser angående påverkansbilden, trots att åtskillnaden framstår som mycket tydlig i figur 21.

Det är dock intressant att några av abborrproverna tagna utanför Norrsundet, A12, A13 samt till viss del A15 uppvisade en kongensammansättning som mer liknade den hos prover från Norrsundet, Håstaholmen och Stocka än vad som var fallet för övriga abborrprover. Detta tillsammans med de högre koncentrationer som uppmättes i abborrproverna från Norrsundet stämmer överens med det av Sobek m.fl. (2014) påvisade sambandet där stationära arter som juvenil abborre påverkas av lokala föroreningar. Kopplingen motsägs dock till viss del av att A16 och A17, som också tagits vid Norrsundet, uppvisade ett skilt kongenmönster med relativt stora likheter med strömmingsproverna. Då data om abborrarnas ålder saknades kan det dock i dessa fall röra sig om äldre abborrar som migrerat in i området.

5.2.1 Sediment

PCA-analysen av sedimentproverna resulterade i ett antal prover som utmärkte sig genom större andelar av vissa kongener. I en del fall gav dessa kongenmönster även en relativt tydlig indikation om vad som skulle kunna vara den bakomliggande källtypen, men för somliga prover var mönstret svårare att uttyda. Vid vissa platser fanns också närliggande, i stor utsträckning nedlagda, industrier vars potentiella utsläpp överensstämde med det registrerade kongenmönstret. En sammanställning över de sedimentprover som utmärkte sig i PCA-analysen, vilka kongener som orsakade denna avvikelse samt möjliga källor presenteras i tabell 16. För att få så stor nytta som möjligt av den tillgängliga informationen analyseras resultaten från de olika sedimentprovtagningarna (figur 23, figur 24, figur 25 och figur 26) här tillsammans.

Tabell 16. Indikatorkongener, korresponderande källtyper och trolig källa för de sedimentprover som utmärkte sig i PCA-analysen.

Prover	Indikatorkongen	Indikatorkälla	Möjligt ursprung
Sto1-Sto11	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; OCDF	Klorfenol	Stocka sågverk
Sto4, Sto6	1,2,3,4,7,8-HxCDF	Sulfatmassa- produktion	Okänt
S1	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; OCDD	Klorfenol, atmosfär	Böle såg och kvarn
S2, H1-H9	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; OCDF	Klorfenol	Håstaholmens sågverk
S3, S4, S7-S12	1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	Sulfatmassa- produktion, klorfenol, atmosfär	Iggesunds bruk
SK3	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-HxCDD (ej toxiska)	Sulfatmassa- produktion, tallolja	Iggesunds bruk
S16	OCDF	Klorfenol, klorgasblekning	Okänt
S19	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	Klorfenol	Marmaverkens industriområde
S20	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; OCDD	Klorfenol, atmosfär	Marmaverkens industriområde, ev. Bergviks sulfit
S18	OCDD	Atmosfär, klorfenol	Atmosfär
SK7, SK8	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-HxCDD (ej toxiska)	Sulfatmassa- produktion, tallolja	Sandarne sulfatmassabruk, talloljdestillation
S22	OCDF	Klorfenol, klorgasblekning	Gamla träindustrier i Ljusnefjärden
SK10, SK11	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF; OCDF	Klorfenol	Gamla träindustrier i Ljusnefjärden
N5, N7, N8	1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	Sulfatmassa- produktion, klorfenol, atmosfär	Norrsundets massabruk, och Norrsundets sågverk
S39, S40	1,2,3,4,7,8-HxCDF	Okänt	Okänt, kanske stålverk
S42	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; OCDD	Klorfenol, atmosfär	Okänt, kanske stålverk
SK18	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-HxCDD (ej toxiska); HpCDF; OCDF	Sulfatmassa- produktion, klorfenol	Skutskärs sulfatmassabruk, Skutskärs sågverk
SK1,5,6,12, 14,15	OCDD	Atmosfär, klorfenol	Atmosfär

Proverna H1-H9 och S2 var samtliga hämtade i Hudiksvallsfjärden och uppvisade i PCA-analysen, se figur 23, en likartad kongensammansättning som indikerar en påverkan från klorfenolanvändning, troligen tetraklorfenol. Detta var att vänta från proverna H1-H9 som var tagna alldeles utanför det nedlagda Håstaholmens sågverk, där det finns kända föroreningar av dioxiner. Att samma kongener var förhöjda även vid S2 visar att föroreningarna troligen också spritt sig längre ut i fjärden och inte bara påverkar sedimenten belägna allra närmast fastigheten, även om de totala halterna vid S2 var betydligt lägre. Lokalen S1 som uppvisade ett liknande kongenmönster, se figur 24, är belägen strax nedströms om före detta Böle såg och kvarn; en verksamhet som använt sig av virkesimpregnering med klorfenol. Det finns

även kända fiberbankar från det tidigare Forså bruk i området. Någon klar orsak till den förhöjda andelen OCDD går dock inte att finna.

Även Sto1-Sto11 uppvisade ett kongenmönster typiskt för klorfenolanvändning, se figur 23, vilket var förväntat då en intilliggande fastighet, som tidigare hyst Stocka sågverk, även den har kända dioxinföreningar till följd av användning av klorfenoler. Huruvida utsläppen skett i form av läckage från förorenad mark eller via direkta utsläpp till recipienterna var dock inte möjligt att avgöra. Någon tydlig orsak till de förhöjda halter av 1,2,3,4,7,8-HxCDF som uppmättes vid Sto4 och Sto6 har inte kunnat hittas men avvikelserna skedde längs PC4, som har den lägsta förklaringsgraden av de redovisade principalkomponenterna, och den behöver därför inte vara av betydelse.

I figur 24 och figur 25 kan det ses stora likheter i sammansättning hos proverna S3-S4, S7-S12 och SK3, som samtliga härstammade från Gårdsfjärden. Detta indikerar att proverna uppvisar en påverkan från samma föroreningskälla, vilken skulle kunna vara sulfatmassabruket i Iggesund. Det är dock värt att notera att proverna S3-S4 och S7-S12 påvisade förhöjda halter av toxiska kongener medan SK3 visade att det var icke-toxiska kongener som förekom i höga nivåer. Då S3-S4 och S7-S12 inte analyserats med avseende på icke-toxiska kongener är det dock svårt att dra några slutsatser utifrån detta, men sulfatmassabruk idag släpper generellt ut ytterst små mängder av toxiska dioxiner.

Förskjutningen mot 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF hos S19 (Marmaverken) i figur 23 och figur 24 är förväntad då tidigare verksamheter i området innefattat bland annat sågverk med känd användning av klorfenolpreparat. Den liknande sammansättningen hos S20 i figur 24 kan ses som en indikation om att en spridning skett via kanalen från Marmaverken snarare än att platsen är påverkad av lokala utsläpp, då lokalen inte ligger intill någon källa som överensstämmer väl med kongensammansättningen. Den nedlagda pappersmassafabriken Bergviks sulfat, belägen intill S20, har dock kända föreningar av dioxin men bör ge upphov till ett annat kongenmönster. För inlandslokalen S16 hittades inga närliggande källor som skulle kunna förklara den förhöjda andelen OCDF.

För proverna tagna vid Sandarne i Söderhamnsfjärdens utlopp uppvisades ett skilt kongenmönster mellan S18 respektive SK7 och SK8. Den förhöjda andelen av OCDD i S18 var inte möjlig att koppla till någon närliggande verksamhet utan kan närmast kopplas till atmosfärisk deposition, medan SK7 och SK8 uppvisar ett mönster med förhöjda halter av icke-toxiska HxCDD-kongener, vilket är typiskt för produktion av sulfatmassa och tallolja. Detta stämmer väl överens med såväl det historiska sulfatmassabruket som med det nuvarande talloljedestilleriet i Sandarne, men dessa kongener utgör alltså inget hot mot vattenkvaliteten.

Proverna tagna utanför Ljusnefjärden, S22 samt SK10 och SK11, uppvisar däremot ett överensstämmande mönster med förhöjda halter av högklorerade furaner. Tendensen var starkare hos SK10 än hos SK11, vilket är att vänta då SK10 var belägen närmare land, i fjärden mellan Ljusne och Vallviks bruk, medan SK11 tagits på mer öppet vatten sydost om Vallviks bruk. Resultaten tyder på att de gamla sågverken, belägna i Ljusne, har en större betydelse för toxiciteten än pappersmassabruket i Vallvik trots att proverna tagits betydligt närmare bruket. Detta skulle kunna förklaras av att dioxinemissioner från massabruk ofta skett direkt med avloppsvatten från blekningsprocessen medan emissionerna från sågverk främst skett via läckage från klorfenolkontaminerad mark. Då dioxinemissionerna från massabruket minskat drastiskt sedan klorgasblekningen upphörde i början av 1990-talet kan delar av dessa

föroreningar ha hunnit begravas i sedimenten, medan ett eventuellt läckage från förorenade sågverksfastigheter kan pågå än idag och därmed ge ett fortsatt bidrag till koncentrationen i sediment.

N5, N8 och till viss del N7 uppvisade ett mönster av relativt högklorerade dioxiner, se figur 24. Dessa tre prover var tillsammans med N9 de som har insamlats närmast verksamheterna i Norrsundet och avvikelserna kan därmed vara ett resultat av att den lokala påverkan var som starkast där, även om den starkt påverkade lokalen N9 dock inte följde samma mönster. Verksamheterna i området har omfattat såväl pappersmassatillverkning som sågverk med klorfenolimpregnering och kongensammansättningen kan därmed vara ett resultat av en kombinerad påverkan.

De tre inlandslokalerna S39, S40 och S42 uppvisade förhöjda andelar av kongener som inte var möjliga att direkt koppla till någon närliggande verksamhet. Till skillnad från länets kustområden, där skogsindustrier dominerat under en lång tid, präglas området kring dessa tre lokaler främst av stålindustrier. Då ingen information om specifika kongener för denna typ av verksamheter kunnat hittas är det inte möjligt att fastställa om, och isåfall i vilken utsträckning, koncentrationerna påverkats av sådana verksamheter. S39 och S40 utskilde sig längs PC4, vars låga förklaringsgrad tyder på att avvikelserna hos dessa kongener kan vara av relativt liten betydelse.

SK18, beläget strax utanför länsgränsen, uppvisade större andel av såväl de icke-toxiska 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-HxCDD som klorfenolindikatorerna HpCDF och OCDF. Provet har tagits utanför ett område med ett verksamt pappersmassabruk där det tidigare även förekommit sågverksamhet med impregnering i pentaklorfenolpreparat. Resultatet från PCA-analysen indikerar att båda dessa verksamheter påverkat provets dioxininnehåll.

Proverna SK1, SK5, SK6, SK12, SK14 och SK15 karakteriserades främst av högre halter av OCDD (figur 25), en kongen som indikerar att atmosfärisk deposition är en viktig källa till dioxin. Detta är i många fall rimligt då SK1 och SK5 var hämtade vid utsjölokaler och SK6, SK14 och SK15 var hämtade i relativt öppna områden en bit från land, där vattenutbytet med omgivande hav kan tänkas ha varit stort. Inget av dessa prover har heller någon känd punktkälla i sin omedelbara närhet. Även för SK12, som hämtats i fjärden utanför Norrsundets massafabrik, kan det relativt stora avståndet till land tänkas minska betydelsen av de lokala utsläppen så att den atmosfäriska depositionen istället får ökad betydelse.

5.2.2 Strömning

PCA-analysen av strömmingsprover (figur 27 och figur 28) påvisade inget generellt samband mellan geografisk närhet och likartad kongensammansättning, men många av de nordligare strömmingsproverna (Str3, Str4, Str5, Str8, Str9, Str10) karakteriseras av en större andel 1,2,3,6,7,8-HxCDD. De prover som avviker åt höger i diagrammet har samtliga lägre totalhalter (TEQ) än genomsnittet, och avvikelserna kan därmed misstänkas vara en effekt av detta. Det faktum att provernas kongensammansättning varierade kraftigt inom olika geografiska områden indikerar dock att det inte finns någon korrelation mellan lokala punktkällor och dioxinförekomsten i strömning, vilket stämmer överens med såväl resultaten från den geografiska sammanställningen som med vad bland annat Bignert m.fl. (2009) och Wiberg m.fl. (2013) observerat. Den mest troliga förklaringen till detta är att strömningens migrerande beteende medför att den inte påverkas av platsspecifika koncentrationer i någon större utsträckning, utan snarare av den genomsnittliga föroreningsbilden i Östersjön. I figur 28 separeras emellertid Str41-Str44 från övriga prover genom en större andel av 1,2,3,6,7,8-

HxCDD och till viss del också av OCDF. Dessa provtagningar utfördes dock under perioden 1997-2000 och är därmed äldre än resterande strömmingsprover som har tagits under perioden 2005-2010.

5.2.3 Abborre

Abborren är en mer stationär art än strömming, särskilt som juvenil men även då den blivit äldre, vilket gör att den i större utsträckning än strömmingen kan påverkas av lokala variationer i föroreningskoncentrationer. Den förväntat likartade exponeringen för abborrar fångade i samma område visas dock inte i spridningen längs PCA-analysens första två principalkomponenter (figur 29) där proverna A12-A17, tagna utanför Norrsundet, kan ses karakteriseras av olika kongener. De karakteriserande kongenerna var dock vad som kan förväntas i det aktuella området; A12 och A13 uppvisade en större andel högklorerade furaner, det vill säga indikatorer på klorfenolanvändning, medan A16 och A17 (tillsammans med A19 och i viss mån A20) karakteriserades av större andel av 2,3,7,8-TCDF och i viss utsträckning även andra lågklorerade föreningar. Denna kongenbild tyder på en påverkan från klorblekning. På grund av relativt få utförda abborrprovtagningar och de låga halterna, som fick till följd att många kongener ej nådde över detektionsgränsen, kunde endast ett fåtal prover inkluderas i PCA-analysen samtidigt som ett flertal kongener också behövde exkluderas. Detta kan ha haft en inverkan på utfallet, och den stora avvikelsen för A2 (Hudiksvallsfjärden), karakteriserad av OCDD och 1,2,3,4,7,8-HxCDF, kan också tänkas vara ett resultat av det lilla dataunderlaget.

Längs PC3 och PC4 (figur 30) är proverna från Norrsundet (A12-A17) samlade i diagrammets högra delar, som karakteriseras av 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF samt i mindre utsträckning 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD och OCDD. Detta kan tolkas som en lokal påverkan där dock kongener förknippade med atmosfärisk spridning också har betydelse. Det närbelägna provet A11 karakteriserades istället av 2,3,4,7,8-PeCDD som förknippas med atmosfärisk deposition. Placeringen av A5 i PCA-diagrammet tyder även den på en viss påverkan från klorblekning vilket, med tanke på lokalens geografiska läge i den relativt opåverkade Hålsängesfjärden, är osannolikt och därför troligen beror på brister i dataunderlaget. Inte heller karakteriseringen för A3, A19 och A20 ger några direkta indikationer om den huvudsakliga källan till föroreningarna.

5.3 MASSBALANSMODELLERING

Massbalansmodelleringen indikerade att de nuvarande förhållandena beträffande vatten- och sedimentkoncentrationer skiljer sig från varandra; medan vattenkoncentrationerna inte uppvisade några långsiktiga förändringar visades fortsatt nedåtgående trender i sedimenten (figur 31 och figur 32). De sjunkande sedimentkoncentrationerna tyder på att det där fortsatt pågår en återhämtning från tidigare utsläpp. Figurerna indikerar också att återhämtningen varierade kraftigt mellan Norrsundet och Gårdsfjärden. Den snabba koncentrationsminskningen i Norrsundet kan dock delvis förklaras av de inledningsvis höga sedimentkoncentrationerna, där återhämtningshastigheten sedan avtog allteftersom koncentrationerna blev lägre. En annan orsak till differensen var en stor skillnad i såväl andel A-bottnar som sedimentationshastighet mellan kustområdena; Norrsundet hade en fyra gånger så hög beräknad sedimentationshastighet vilket påskyndar utflödet av PCDD/F ur systemet.

De ovan nämnda resultaten får dock betraktas som osäkra då modellen endast ger en generaliserad bild av kustområdet och inte tar hänsyn till lokala variationer. Sådana avvikelser kan exempelvis uppstå på grund av att lokala A-bottnar nära strandlinjen, som återfinns i skyddade områden, kan vara fyllda med sediment till en nivå där erosionen kommer åt att föra

bort nya sedimenterande partiklar. Om sådana områden innehåller kraftigt förorenade sediment från tidigare verksamheter sker ingen begravnin g av föroreningarna, som därmed kommer fortsätta finnas vid sedimentdjup där de riskerar att återföras till vattenmassan eller tas upp av bottenlevande organismer. I övrigt baserades beräkningarna av andelen A-bottnar på den morfometri som tidigare tagits fram genom modellering i ArcGIS, och har därmed inte fastställts genom kartering i fält. Det är därför möjligt att det kan ta längre tid för de faktiska koncentrationerna att nå ned till de nivåer som predikteras av modellen.

De skillnader i koncentrationen av PCDD/F i vatten som uppvisades mellan Norrsundet och Gårdsfjärden i figur 33 kan förklaras av att koncentrationerna i Norrsundet, som saknar tillflöden från land, var starkt influerade av det omgivande havet. Koncentrationerna i Gårdsfjärden påverkades, förutom av utbytet med havet, även av inflödet från Iggesundsån som med de uppskattade dioxinkoncentrationerna bidrog till en utspädning av mängden PCDD/F i fjärden. Gårdsfjärden har också en mindre öppenhet, och därmed ett mindre vattenutbyte med havet, än Norrsundet vilket innebär att den i mindre utsträckning påverkas av PCDD/F-koncentrationen i havsvattnet. Överlag stämde vattenutbytets starka inverkan på modellresultatet väl överens med vad som konstaterades av Karlsson m.fl. (2010), som dock också konstaterade att inkluderandet av de sedimentologiska processerna förbättrade modellens prediktionskapacitet med cirka 5 %.

Den lilla förändring av sedimentkoncentrationerna som uppstod när koncentrationen av PCDD/F i havsvatten och Iggesundsån halverades visar vidare på att vattenkoncentrationen är av relativt liten betydelse för återhämtningstakten i sediment. Dock blir den viktigare allteftersom sedimentkoncentrationerna minskar och systemet närmar sig jämvikt. Modellens beräknade jämviktskoncentrationer tyder också på att en minskad koncentration i vattenmassan är nödvändig för att halterna av PCDD/F i sediment ska understiga det kanadensiska gränsvärdet för PCDD/F (tabell 4) och det föreslagna svenska gränsvärdet för PCDD/F och dl-PCB (tabell 5). På grund av den långsamma responsen i ett system av Östersjöns storlek kan en sådan minskning redan vara i antågande; Armitage m.fl. (2009) konstaterade exempelvis att PCDD/F-koncentrationerna i Bottenhavets vatten under de kommande 40 åren troligen skulle halveras från dåvarande nivåer, enbart genom de utsläppsminskningar som skett under perioden 1986-2006. En fortsatt reduktion av de atmosfäriska utsläppen har dessutom potential att påskynda denna sänkning markant (Armitage m.fl., 2009).

Vad gäller koncentrationen av PCDD/F i fjärdarnas vattenmassa visade modellen på en mycket snabb återhämtning till nivåer av samma storleksordning som i det omkringliggande havet när det simulerade punktutsläppet upphörde (figur 34 och figur 35). Resultaten i figur 33 tyder även på att förhöjda halter av PCDD/F i sediment inte medför någon ökad påverkan på koncentrationerna i vattnet, utan att omblandningen med omgivande hav neutraliserar effekten av ett eventuellt läckage från sedimenten. Lokala utsläpp tycks därmed främst påverka vattenmassan under den tid som utsläppet sker medan effekten kan kvarstå länge i sedimenten. Figur 34 och figur 35 visar dock att påverkan på vattenmassan kan vara betydande så länge utsläppet pågår, åtminstone då det rör sig om utsläpp till relativt väl avgränsade kustområden.

För Norrsundet och Gårdsfjärden innebär detta att den direkta dioxinexponering som vattenlevande organismer utsattes för innan utsläppen reducerades troligen var kraftigt förhöjd, men bör ha minskat drastiskt snart efter det att massafabrikerna förändrat sina produktionsmetoder. Exponeringen via sediment kan dock ha kvarstått under en längre tid,

även om modellresultaten inte visade på att läckage från sedimenten nämnvärt påverkat koncentrationen av PCDD/F i vattenmassan. En exponering kan istället tänkas ha skett via bottenlevande organismer som konsumeras av till exempel fisk.

Simuleringen av påverkan från den invasiva arten *Marenzelleria* visade på markant försämrad återhämtning avseende PCDD/F i A-sedimenten vid båda de undersökta områdena, se figur 36 och figur 37. Detta indikerar att den ökade bioturbationen har en kraftig inverkan på den mängd föroreningar som begravs i A-sedimenten. De djupare sedimentlagren, som är äldre och ofta kraftigare förorenade än yngre och grundare sediment, kan genom bioturbationen åter förflyttas mot ytan och därmed finnas kvar i systemet under en betydligt längre tid än vad som annars hade varit fallet. En ökad utbredning av *Marenzelleria* riskerar därför att leda till att problemet med förorenade sediment, dioxiner såväl som andra starkt partikelbundna ämnen, kvarstår under en betydligt längre tid än vad som annars skulle vara fallet. Baserat på tidigare resultat (figur 31 och figur 32) skulle den ökade bioturbationen dock inte medföra någon nämnvärd ökning av PCDD/F-koncentrationerna i vattenmassan.

Den modellerade effekten av en fortsatt utbredning av *Marenzelleria* ligger i linje med vad som konstaterats i studier av bland annat Josefsson m.fl. (2010), Hedman m.fl. (2011) och Granberg m.fl. (2008); spridningen bidrar till en ökad bioturbation och påföljande remobilisering av föroreningar som tidigare legat begravda i sedimenten, även från sedimentdjup där föroreningarna tidigare ansetts vara säkert begravda (Josefsson m.fl., 2010). I modellen har hänsyn inte tagits till att PCDD/F-koncentrationerna på sådana djup är betydligt högre, vilket troligen skulle generera en ytterligare förstärkt remobilisering och därmed en minskad återhämtningstakt.

Vid tolkning av samtliga ovan diskuterade simuleringsresultat är det dock viktigt att ha i åtanke att en modell inte kan vara mer tillförlitlig än de indata som används i beräkningarna. Då det för detta arbete inte funnits möjlighet att genomföra några nya undersökningar har indata insamlats från ett flertal olika källor och utöver detta har även ett antal antaganden och uppskattningar varit nödvändiga. De ursprungliga sedimentkoncentrationerna som angivits i modellen är exempelvis beräknade medelvärden från prover som tagits vid olika tidpunkter, och de behöver inte heller nödvändigtvis vara representativa för förhållandena i hela de undersökta kustområdena.

Osäkerheter uppstod också kring det av modellen beräknade tillskottet av PCDD/F från landhöjningen, som under vissa perioder var större än utbytet med omgivande hav och därmed utgjorde det största enskilda flödet av PCDD/F. Detta bidrag bedömdes vara orimligt stort och justerades därför ned manuellt till nivåer som angetts av Karlsson m.fl. (2010). På detta vis kunde bidraget från landhöjningen fortfarande inkluderas i modellen, men från att ha varit ett av de dominerande tillskotten blev dess betydelse mer sekundär. Denna manipulation av modellen genererade en markant skillnad i återhämtning, men det modifierade tillskottet är sannolikt av en mer rimlig storleksordning än det ursprungligt beräknade om landhöjningens mycket långsamma rörelse tas i beaktande.

Ett annat exempel på osäkerheter är de PCDD/F-koncentrationer i utanförliggande hav och inflödande vattendrag som användes i modellens beräkningar; de förstnämnda antogs vara exakt desamma som vad Karlsson m.fl. (2010) uppmätte utanför Kallrigafjärden och de sistnämnda approximerades baserat på resultaten från samma undersökning. Då modelleringsresultaten visar att dessa variabler är av stor vikt för såväl de beräknade vattenkoncentrationerna som för de slutgiltiga jämviktskoncentrationerna i sedimenten vore

det önskvärt att använda platsspecifika data för dessa parametrar. I detta fall kan dock antagandet om en likartad havskoncentration klassas som rimligt då de geografiska avstånden inte är alltför stora. Den modellerade effekten av en spridning av *Marenzelleria* bygger också på grovt förenklade förhållanden eftersom endast det aktiva sedimentdjupet justerats, medan en förändrad sammansättning hos bottenfaunan påverkar bioturbationen på många fler sätt. Resultaten bör därför ses som en indikation snarare än en definitiv skillnad.

5.4 MÖJLIGA ÅTGÄRDER OCH BEHANDLINGSMETODER

Dioxinproblematiken i Östersjön kan bemötas genom två typer av åtgärder: förebyggande insatser för att minska emissionerna av PCDD/F samt behandling av områden och ekosystem som påverkats av sådana utsläpp. Förebyggande åtgärder är att föredra eftersom dessa på sikt löser problemet och inom många verksamhetsområden har stora framsteg gjorts under de senaste decennierna. Inom vissa verksamhetstyper, exempelvis förbränning, kvarstår dock utsläppen - särskilt i länder där det inte investerats lika mycket i reningsteknik som det generellt har gjorts i Sverige. För att slutgiltigt komma tillrätta med problematiken behöver rening eller förändringar i verksamheterna införas även i dessa områden, men det finns även stora mängder PCDD/F lagrade i förorenade sediment och markområden i Sverige. För dessa områden behöver strategier utarbetas för hur föroreningarna kan hanteras på bästa sätt.

Längs Gävleborgskusten kretsar problemen med höga PCDD/F-koncentrationer kring såväl strömming som områden med förorenade sediment, och beroende av prioriteringar kan därför de möjliga åtgärderna till viss del variera. Problematiken med förhöjda sedimentkoncentrationer utanför områden med historiskt höga dioxinutsläpp kvarstår på många platser, även om koncentrationerna i många fall minskat markant efter att utsläppen reducerats. Att döma av modellresultaten för Norrsundet och Gårdsfjärden (figur 31 och figur 32) pågår minskningen av sedimentkoncentrationerna fortfarande, även om återhämningshastigheten avtar alltmer, och mängden tillgänglig PCDD/F i sedimenten kommer därför sannolikt att fortsätta minska kring kustens förorenade områden även om inga åtgärder genomförs.

Den modellerade minskningen stöds även av provtagningar gjorda i fält, exempelvis konstaterade Wiberg m.fl. (2013) tydligt avtagande trender i samtliga områden som undersöktes i studien, och visar på att de minskade emissionerna haft effekt. Wiberg m.fl. (2013) påvisar dock också att tidigare modelleringsstudier, utförda av Wiberg m.fl. (2009) och Armitage m.fl., (2009), överskattat återhämningshastigheten i sedimenten. Minskningen, som sker till följd av att föroreningarna begravs i djupare sedimentlager, behöver heller inte nödvändigtvis vara jämnt fördelad inom fjärdarna och det finns därför en risk att områden med lokalt mycket höga koncentrationer kan förekomma under en betydligt längre tid.

På grund av dessa faktorer behöver möjligheten- och nyttan av att reducera PCDD/F-koncentrationerna i förorenade områden i Gävleborgs län bedömas utifrån de lokala förutsättningarna och situationen vid varje aktuellt område. En sådan bedömning bör baseras på exempelvis föroreningskoncentrationer och sedimentationshastighet, så att insatserna prioriteras till områden innehållande stora mängder PCDD/F som kommer finnas biotillgängligt under lång tid. Om det bedöms vara nödvändigt att erhålla en snabb minskning av mängden PCDD/F kan en sanering därefter genomföras genom exempelvis muddring eller så kallad ”capping”, vilka diskuteras i kapitel 2.6. Metodvalet bör även det baseras på de platsspecifika förhållandena, exempelvis areal och volym som behöver saneras samt hur stor påverkan en eventuell sanering har på ekosystemet. För att göra en bedömning av detta bör sedimentprovtagningar genomföras för att kartlägga områden med höga koncentrationer samt

eventuella fiberbankar, vilka beroende på föroreningsgrad kan vara av särskilt intresse för saneringsåtgärder.

Modellresultaten indikerar dock att de nuvarande dioxinkoncentrationerna i Östersjöns vattenmassa ger en jämviktskoncentration i sedimenten som överstiger såväl det svenska föreslagna gränsvärdet för PCDD/F och dl-PCB (tabell 5) som det kanadensiska gränsvärdet för PCDD/F (tabell 4). Lokala saneringsåtgärder i förorenade områden är därför troligen inte tillräckligt för att erhålla sedimentkoncentrationer som långsiktigt underskrider gränsvärdena. Detta stöds också av att den absoluta majoriteten av sedimentprovtagningarna i länet, och samtliga prover som tagits i Östersjöns sediment, uppvisat koncentrationer av PCDD/F som överstiger ovan nämnda gränsvärden – även då det gäller prover som tagits i referenslokaler.

För att reducera sedimentkoncentrationerna till nivåer under gränsvärdena behöver därför sannolikt även en reduktion av koncentrationen i Östersjöns vattenmassa ske. Detta kan till viss del åstadkommas genom sanering av förorenade sediment och markområden varifrån det kan ske ett läckage till vattenmassan, men sett till hela Östersjön utgör bidraget från denna typ av källor en ytterst liten andel. Minskade utsläpp av PCDD/F från pågående verksamheter, där utsläpp till atmosfären idag står för en klart övervägande andel i Östersjöområdet, är därför av stor vikt (se bland annat Assefa m.fl., 2014; Verta m.fl., 2007; Armitage m.fl., 2009; Andersson m.fl., 2012; samt Malmaeus m.fl., 2012).

En sanering av förorenade sediment kan dock generera positiva effekter för det akvatiska systemet även om sedimentkoncentrationerna skulle överskrida gränsvärdena också efter utförandet; återhämtningstiden skulle kunna förkortas och de minskade dioxinkoncentrationerna skulle också vara gynnsamma för de lokala ekosystemen (Sobek m.fl., 2014; Wiberg m.fl., 2013), även om de riskerar att påverkas negativt under saneringsarbetet. Sanering av förorenade sediment kan därför vara positivt även för andra matriser, särskilt hos bottenlevande organismer men till viss del även hos fisk, även om modellresultaten inte tyder på att minskade sedimentkoncentrationer också leder till minskade koncentrationer i vattenmassan. Hur PCDD/F-koncentrationen i fisk skulle påverkas av saneringsåtgärder är dock osäkert; ytterligare studier beträffande PCDD/Fs spridningsvägar från sediment till fisk behöver genomföras för att en kvantifiering av en sådan effekt ska vara möjlig. Det är dock sannolikt att lokala insatser för sanering av sediment främst skulle beröra stationära arter, exempelvis abborre, medan migrerande arter som strömming och lax inte skulle påverkas i lika stor utsträckning (eller inte alls). Därmed skulle ingen förbättring ske hos de mest påverkade arterna, för vilka det finns exportrestriktioner samt kostråd beträffande en begränsad konsumtion.

På ovan nämnda grunder förefaller en implementering av lokala saneringsåtgärder inte vara någon lämplig metod för att reducera koncentrationerna av PCDD/F i exempelvis strömming och lax; kostnaderna, ekonomiska såväl som miljömässiga, som medföljer vid en sanering är alltför stora sett till den osäkra förbättring som insatsen kan generera. Om målsättningen däremot är att erhålla en snabb förbättring av förutsättningarna för de lokala ekosystemen kan, som tidigare nämnts, denna typ av åtgärd vara motiverad. Den bör dock främst vara aktuell i de fall då sedimentationshastigheten bedöms vara så låg att en naturlig begravnings av föroreningarna tar alltför lång tid. Då behovet av att sanera ett område med förorenade sediment undersöks bör beslutet baseras på den samlade föroreningsbilden på platsen för att på det viset erhålla största möjliga nytta med insatsen.

De områden som bör prioriteras vid en eventuell sanering är således sådana som uppvisar höga föroreningskoncentrationer i ytsedimenten samt områden som kan generera ett särskilt stort läckage till vattenmassan. Det kan också vara fördelaktigt att genomföra någon typ av åtgärder på förorenade sediment belägna på brant sluttande botten, vilket i många fall gäller fiberbankar, då dessa områden riskerar att utsättas för skred som kan resuspendera och sprida tidigare begravda föroreningar över stora områden (Apler m.fl., 2014). I vissa fall kan en sanering anses vara motiverad enbart baserat på den uppmätta koncentrationen av PCDD/F, om det rör sig om extremt hög toxicitet. Detta kan exempelvis vara fallet vid punkten N9 i Norrsundet, där den uppmätta toxiciteten i ytsedimenten kan klassas som mycket farlig för organismer och även ger en indikation om att begravningen sker mycket långsamt. Som alltid bör dock individuella bedömningar göras där åtgärdens kostnader och risker vägs mot dess potentiella fördelar.

5.5 OSÄKERHETER OCH MODELLKÄNSLIGHET

Inom detta arbete har data från ett flertal olika källor samlats in, jämförts och bearbetats under antagandet att samtliga undersökningar använt sig av likvärdiga metoder för insamling och analys av prover. Det är ingen självklarhet att så är fallet, och systematiska avvikelser i koncentrationen av en eller flera PCDD/F-kongener kan därför tänkas förekomma. Det faktum att provtagningarna genomförts under ett antal olika år kan också ha betydelse för de uppmätta koncentrationerna eftersom såväl föroreningssituationen som andra faktorer kan ha förändrats över tid. Denna typ av felaktigheter har potential att påverka samtliga resultat som erhållits under arbetet, men den potentiella påverkan kan tänkas vara störst för PCA-analysen som är beroende av koncentrationen av individuella kongener. Det hade även varit önskvärt med en större mängd data för att förbättra säkerheten i såväl PCA-analys som modellering.

På grund av de låga PCDD/F-koncentrationerna i framför allt abborre utelämnades flera kongener och prover från PCA-analysen. Detta försämrade möjligheterna att identifiera påverkanskällor, i synnerhet då det totala antalet abborrprover var relativt få. Det hade för samtliga matriser även varit önskvärt att fler prover hade genomgått en mer utförlig kongenundersökning eftersom de 17 toxiska kongenerna kan vara otillräckliga för en korrekt påverkansanalys. Resultaten från PCA-analysen ska överlag ses som indikationer snarare än definitiva konstateranden om vilka källtyper som bidragit till bildning av PCDD/F i respektive område.

Massbalansmodellen som använts i detta arbete är kalibrerad och utvärderad för Kallrigafjärden av Karlsson m.fl. (2010), som fann att den i det fallet fungerade väl för att beskriva dioxinomsättningen. Modellens struktur kan således antas vara utan några allvarligare fel. För att lösa de använda ekvationerna krävs dock att data avseende ett antal parametrar matas in i modellen, vilka i majoriteten av fallen inte har funnits tillgängliga för de områden som undersökts i denna studie. Uppskattningar, beräkningar och antaganden beträffande dessa okända parametrar utgör därmed en potentiell källa till fel i modelleringsresultatet. För att undersöka modellens känslighet för fel i sådana osäkra parametrar studerades den relativa avvikelsen i modellresultaten då parametrarna i tur och ordning förändrades med 10 % från sitt ursprungliga värde.

Överlag var den relativa avvikelsen hos sedimentkoncentrationerna större i modellen för Norrsundet än motsvarande avvikelser i modellen för Gårdsfjärden (tabell 14 och tabell 15), vilket kan anses vara förvånande då de två modellerna har samma struktur. För koncentrationen i vattenmassan kunde dock ingen liknande trend ses. Den stora skillnaden i RA som orsakades av $D_{\max}$ och D_{medel} är särskilt anmärkningsvärd då förhållandena i princip

verkar vara inverterade; för Norrsundet genererade parametrarna en stor avvikelse i $C_{A_{sed}}$ men var obetydliga för $C_{fjärd}$, medan förhållandet var det omvända för Gårdsfjärden. Detta visar att många parametrar har en potential att påverka modellen och att resultaten bör värderas utifrån detta. Gemensamt för båda modellerna var dock att en förändring av sedimentens vattenhalt resulterade i en stor relativ avvikelse hos $C_{A_{sed}}$. För båda modellerna gav C_{hav} också den största relativa avvikelsen i $C_{fjärd}$.

Modellens känslighet för avvikelser i djupparametrarna genererar en särskild osäkerhet eftersom dessa parametrar tagits fram genom beräkningar utgående från djupkurvor, och de egentliga djupförhållandena kan därför till en del avvika från vad som beräknats. Vad gäller sedimentens vattenhalt och PCDD/F-koncentration bygger de använda parametervärdena på empiriska data och kan därmed antas vara relativt tillförlitliga, vilket är positivt för modellens stabilitet. Det hade dock varit önskvärt att ha en kartläggning av A-bottnarnas utbredning i områdena för att säkerställa att rätt prover inkluderats i modellen. För PCDD/F-koncentrationen i utanförliggande hav, C_{hav} , har inga egna mätningar gjorts, men skillnaden mot de av Karlsson m.fl. (2010) uppmätta koncentrationerna bör vara relativt liten.

5.6 FÖRSLAG FÖR VIDARE ARBETE

Dioxiner är en relativt väl undersökt ämnesgrupp och Östersjön är ett av världens mest studerade havsområden, men likväl återstår många osäkerheter och obesvarade frågeställningar kring dioxinproblematiken i Östersjön. För att säkerställa att det inte existerar fler källor till dioxiner än de redan kända verksamhetstyperna, vilket är en farhåga hos vissa, bör ytterligare studier göras beträffande dioxinbildning. En kvantifiering av utsläppen från småskalig förbränning är också ett exempel på information som skulle kunna vara värdefull för framtida prioriteringsordningar i arbetet med att reducera emissionerna.

För att bättre kunna möta problematiken med höga dioxinnivåer i fisk behöver också studier göras kring hur PCDD/F transporteras mellan olika matriser i akvatiska miljöer. Information om i hur stor utsträckning som fisken exponeras via vattenmassa respektive sediment är nödvändig om riktade åtgärder ska kunna planeras, och skulle även möjliggöra en implementering av dioxinflödet till fisk i modelleringen. För migrerande arter som strömming kan även en kartläggning av förflyttning och föda ge viktig kunskap för att finna lämpliga metoder för att reducera exponeringen mot dioxiner. Det vore även av intresse att vidare studera hur andra faktorer i Östersjön, exempelvis det förändrade torskbeståndet och förändringar i salthalt, påverkar tillväxten - och därmed även koncentrationen av PCDD/F - hos strömming och lax.

6. SLUTSATSER

Problemet med förhöjda koncentrationer av PCDD/F i Östersjön är komplext och orsaken står att finna i såväl historiska som pågående utsläpp. De historiska utsläppen har i stor utsträckning varit lokala, och har därmed efterlämnat kraftigt förorenade områden i närmiljön, medan de pågående utsläppen i hög grad sker i form av en diffus spridning via atmosfären. Koncentrationer som överskred ett eller flera länders gränsvärden för PCDD/F i sediment har påträffats längs stora delar av Gävleborgskusten, och en förhållandevis stor andel av den feta fisk som fångats i området innehöll nivåer av PCDD/F över EUs gränsvärde för livsmedel.

Analysen av provernas kongensammansättning gav i vissa fall indikationer om vilken verksamhetstyp som föroreningarna skulle kunna härstamma ifrån. Detta var tydligast för de starkt förorenade områdena vid Stocka och Håstaholmen, som uppvisade en förskjutning mot de kongener som ofta kopplas samman med sågverksindustrier. Vad gäller de föroreningar som påträffats i strömming upptäcktes inga tydliga kopplingar mellan geografi och kongensammansättning. Bland abborrproverna var det i viss mån möjligt att se en påverkan från lokala utsläppskällor, men det lilla antalet prover och de låga koncentrationerna gör dessa resultat osäkra. Överlag är denna typ av källanalys behäftad med stora osäkerheter och för att några slutsatser ska kunna dras behöver den styrkas av andra resultat.

Massbalansmodelleringen av förhållandena i Norrsundet och Gårdsfjärden visade att koncentrationerna av PCDD/F i vattenmassan inte påverkades av de lokalt förhöjda sedimentkoncentrationer som uppmäts i anslutning till tidigare utsläppskällor, istället var koncentrationerna i utanförliggande hav avgörande även för nivåerna i fjärden. Modellerna indikerade också att återhämtningen hos sedimenten fortfarande pågick i båda områdena, dock i betydligt snabbare takt utanför Norrsundet. Resultaten visade också att en spridning av den djupgrävande havsborstmasken *Marenzelleria* riskerar att sakta ned återhämtningen genom att tidigare begravda föroreningar åter kan föras upp till ytsedimenten.

Nytan av att genomföra eventuella lokala saneringsåtgärder beror av vad som eftersträvas med åtgärden. Majoriteten av de uppmätta PCDD/F-koncentrationerna i sedimenten i såväl inland som kust- och utsjöområdena låg över både det kanadensiska gränsvärdet för PCDD/F och det föreslagna svenska gränsvärdet för PCDD/F och dl-PCB. Detta indikerar att dagens föroreningsnivåer i Östersjön ger en jämviktskoncentration i sedimenten som överskrider gränsvärdena och att lokala saneringsåtgärder därmed inte är tillräckliga för att uppnå godkända nivåer i sedimenten. Sanering av förorenade sediment förefaller inte heller vara någon enskilt effektiv åtgärd för att reducera koncentrationen av PCDD/F i migrerande fiskarter som strömming, eller för att erhålla en generell sänkning av dioxinkoncentrationerna i Östersjön. För att uppnå detta verkar det istället vara nödvändigt att minska det fortsatta inflödet av dioxiner till Östersjön, som idag främst sker via atmosfärisk deposition.

En eventuell sanering kan dock fortfarande ge fördelar i form av en betydligt mindre exponeringsgrad för lokalt levande organismer samt genom att även andra föroreningar utöver PCDD/F behandlas. Särskilt i de kraftigt kontaminerade områdena kring Stocka, Håstaholmen och Norrsundet, speciellt området kring provet N9, kan en sanering därför vara motiverad för att livskraftiga lokala ekosystem ska kunna behållas. Detta kan också minska den mänskliga exponeringen mot dioxiner genom att koncentrationerna i mer stationära fiskarter reduceras. Det vore dock fördelaktigt att först undersöka områdenas sedimentationshastighet för att få en uppfattning om hur lång tid det skulle ta för systemet att återhämta sig utan mänsklig inblandning.

7. REFERENSER

Allaby, M. (2010). "Wave base", *A Dictionary of Ecology*, Oxford University Press, Oxford.

Andersson, H., Palm Cousins, A., Brorström-Lundén, E., Westerdahl, J., Braun, H., Bergfors, L., Pettersson, M., Wickman, T., Jamtrot, A., Parkman, H., Krupanek, J., Fridmanis, J., Toropovs, V., Verta, M. & Nielsen, U. (2012). *Major Sources and Flows of the Baltic Sea Action Plan Hazardous Substances WP4 FINAL REPORT*, COHIBA Project Consortium, IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm.

Ankarberg, E., Aune, M., Concha, G., Darnerud, P.O., Glynn, A., Lignell, S. & Törnkvist, A. (2007). *Risikvärdering av persistenta klorerade och bromerade miljöföroreningar i livsmedel*, Rapport 9/2007, Livsmedelsverket, Uppsala.

Apler, A., Nyberg, J., Jönsson, K., Hedlund, I., Heinemo, S.Å. & Kjellin, B. (2014). *Kartläggning av fiberhaltiga sediment längs Västernorrlands kust*, Rapport 2014:16, Sveriges Geologiska Undersökning, Uppsala.

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

Assefa, A.T., Sobek, A., Sundqvist, K.L., Cato, I., Jonsson, P., Tysklind, M. & Wiberg, K. (2014). "Temporal Trends of PCDD/Fs in Baltic Sea Sediment Cores Covering the 20th Century", *Environmental Science & Technology*, vol. 48 (2), ss. 947-953.

Aune, M. (2011). *Redovisning av uppdrag rörande gränsvärden för långlivade miljöföroreningar i fisk från Östersjön*, Dnr 115/2010, Livsmedelsverket, Uppsala.

Bignert, A., Olsson, M., Persson, W., Jensen, S., Zakrisson, S., Litzén, K., Eriksson, U., Häggberg, L. & Alsberg, T. (1998). "Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures", *Environmental Pollution*, vol. 99 (2), ss. 177-198.

Bignert, A., Greyerz, E., Nyberg, E., Sundqvist, K.L. & Wiberg, K. (2005). *Geografisk variation i koncentrationer av dioxiner och PCB i strömming från Bottniska viken och norra egentliga Östersjön*, Rapport 2005:23, Länsstyrelsen Gävleborg, Gävle.

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

Bignert, A., Danielsson, S., Greyerz, E. & Bergek, S. (2009). *Säsongvariation och geografisk variation i koncentrationer av dioxiner, dibenzofuraner och dioxinlika PCB:er i strömming från Bottenhavet*, Rapport 2009:7, Länsstyrelsen Gävleborg, Gävle.

Bignert, A., Danielsson, S., Nyberg, E., Asplund, L., Eriksson, U., Berger, U. & Haglund, P. (2010). *Comments Concerning the National Swedish Contaminant Monitoring Programme in Marine Biota, 2010*, Rapport 1:2010, Naturhistoriska riksmuseet, Stockholm.

Blomqvist, P., Persson, B. & Simonson, M. (2002). *Utsläpp från bränder till miljön: Utsläpp av dioxin, PAH och VOC till luften*, Rapport P21-407/02, Räddningsverket, Karlstad.

Casten, L.C. (2003). "Dioxin", I: Bortman, M., Brimblecombe, P. & Cunningham, M.A. (red.), *Environmental Encyclopedia*, vol. 1 (3), Gale, Detroit.

CCME. 2001. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polychlorinated dioxins and furans (PCDD/Fs)*, i: Canadian environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

Cook, P.M., Erickson, R.J., Spehar, R.L., Bradbury, S.P. & Ankley, G.T. (1993). *Interim report on data and methods for assessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin risks to aquatic life and associated wildlife*, Rapport EPA/600/R-93/055, United States Environmental Protection Agency, Washington DC.

Danielsson, A. & Ledin, B. (2011). *Stora Enso Pulp AB. Norrsundets bruk. Utökad Provtagning*, Rapport 07464, Grundvattenteknik AB, Falun.

de Wit, C.A. & Strandell, M. (2000). *Levels, sources and trends of dioxins and dioxin-like substances in the Swedish Environment: the Swedish Dioxin Survey*, Rapport 5047, Naturvårdsverket, Stockholm.

Elander, P. (2004). *Efterbehandlingsmetoder för förorenade sediment*, Rapport VISKAN 2003:3, Länsstyrelsen i Västra Götalands län, Göteborg.

EU. (2006). *Kommissionens förordning (EG) nr 1881/2006 av den 19 december 2006 om fastställande av gränsvärden för vissa främmande ämnen i livsmedel*, Förordning (EG) nr 1881/2006, Europeiska Kommissionen, Bryssel.

EU. (2011). *Kommissionens förordning (EU) nr 1259/2011 om ändring av förordning (EG) nr 1881/2006 vad gäller gränsvärden för dioxiner, dioxinlika PCB och icke dioxinlika PCB i livsmedel*, Förordning (EU) nr 1259/2011, Europeiska Kommissionen, Bryssel.

EU. (2013). *Europaparlamentets och rådets direktiv 2013/39/EU av den 12 augusti 2013 om ändring av direktiven 2000/60/EG och 2008/105/EG vad gäller prioriterade ämnen på vattenpolitikens område*, Direktiv 2013/39/EU, Europeiska Kommissionen, Bryssel.

Geusau, A., Schmaldienst, S., Derfler, K., Pöpke, O. & Abraham, K. (2002). "Severe 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) intoxication: kinetics and trials to enhance elimination in two patients", *Archives of Toxicology*, vol. 76 (5-6), ss. 316-325.

Gillespie, W.J. & Abbott, J.D. (1998). "Progress in reducing the TCDD/TCDF content of effluents, pulps and wastewater treatment sludges from the manufacturing of bleached chemical pulp", *Chemosphere*, vol. 37 (9), ss. 1973-1985.

Granberg, M.E., Gunnarsson, J.S., Hedman, J.E., Rosenberg, R. & Jonsson, P. (2008). "Bioturbation-driven release of organic contaminants from Baltic Sea sediments mediated by the invading polychaete *Marenzelleria neglecta*", *Environmental Science & Technology*, vol. 42 (4), ss. 1058-1065.

Gusev, A. (2013). *Atmospheric deposition of PCDD/Fs on the Baltic Sea*, HELCOM Baltic Sea Environment Fact Sheets. Tillgänglig: <http://www.helcom.fi/baltic-sea-trends/environment-fact-sheets/> [2014-04-08].

Gustavsson, N. & Danielsson, S. (2011). *Miljögifter i abborre längs norra Sveriges kust. Projekt X-151*, Rapport 9:2010, Naturhistoriska riksmuseet, Stockholm.

Hammar, L., Magnusson, M., Rosenberg, R. & Granmo, Å. (2009). *Miljöeffekter vid muddring och dumpning*, Rapport 5999, Naturvårdsverket, Stockholm.

Hammer, Ø., Harper, D.A.T. & Ryan, P.D. (2001). "PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis", *Palaeontologica Electronica*, vol. 4 (1), ss. 1-9.

Hawkins, B., Hess-Wilson, J., Rice, G., Swartout, J. & Teuschler, L.K. (2010). *Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Dioxin-Like Compounds*, Rapport EPA/100/R-10/005, United States Environmental Protection Agency, Washington DC.

Health Council of the Netherlands. (1996). *Dioxins. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxinlike polychlorinated biphenyls*. Publikation 1996/10E, Health Council of the Netherlands, Rijswijk.

Hedman, J.E., Gunnarsson, J.S., Samuelsson, G. & Gilbert, F. (2011). "Particle reworking and solute transport by the sediment-living polychaetes *Marenzelleria neglecta* and *Hedista diversicolor*", *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, vol. 407 (2), ss. 294-301.

Holmström, H. & Söderström, K. (2006). *PM Dioxin. Sammanställning och jämförelse av 6 huvudstudier med dioxinföroreningar inklusive slutsatser och rekommendationer*, Dnr 575-3321-04, Sveriges Geologiska Undersökning, Stockholm.

Holt, E., Weber, R., Stevenson, G. & Gaus, C. (2010). "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) impurities in pesticides: a neglected source of contemporary relevance", *Environmental Science & Technology*, vol. 44 (14), ss. 5409-5415.

Håkanson, L., Gyllenhammar, A. & Brolin, A. (2004). "A dynamic compartment model to predict sedimentation and suspended particulate matter in coastal areas", *Ecological Modelling*, vol. 175 (4), ss. 353-384.

Håkanson, L. & Eklund, J.M. (2007). "A dynamic mass-balance model for phosphorus fluxes and concentrations in coastal areas", *Ecological Research*, vol. 22 (2), ss. 296-320.

Håkanson, L. & Bryhn, A.C. (2008a). *Eutrophication in the Baltic Sea: present situation, nutrient transport processes, remedial strategies*, Springer, Berlin.

Håkanson, L. & Bryhn, A.C. (2008b). *Water pollution – methods and criteria to rank, model and remediate chemical threats to aquatic ecosystems*, Geotryckeriet, Uppsala.

Ivarsson, M. & Pettersson, K. (2012). *God havsmiljö 2020. Marin strategi för Nordsjön och Östersjön. Del 1: Inledande bedömning av miljötillstånd och socioekonomisk analys*, Rapport 2012:19, Havs- och vattenmyndigheten, Göteborg.

IVL. (2014). *Miljögifter i biologiskt material*, IVLs datavärdskap, IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm. Tillgänglig:
<http://ivl.se/tjanster/datavardskap/miljogifteribologisktmaterialochscreening.47df4c4e812d2da6a41680004795.html> [2014-05-13].

Jansson, B.O. & Dahlberg, K. (1999). "The Environmental Status of the Baltic Sea in the 1940s, Today and in the Future", *Ambio*, vol. 28 (4), ss. 312-319.

Jansson, S., Sundqvist, K., Hjelt, M., Liljelind, P., Sjöblom, V. & Wiberg, K. (2009). *Dioxiner i Nordmalingsfjärden och Kallholmsfjärden*, Kemiska institutionen, Umeå universitet, Umeå.

Johansson, A-K., Kindvall, I., Lindahl, A., Lindén, I., Persson, A. & Wilhelmsson, L. (2014). *Kustnära förorenade områden som kan utgöra källor till dioxin i Bottenhavet*, Rapport 2014:7, Länsstyrelsen Gävleborg, Gävle.

Jolliffe, I.T. (2002). *Principal Component Analysis*, Springer, Secaucus.

Jonsson, P. (2011). *Bottenkartering av sex fjärdar längs Gävleborgskusten*, JP Sedimentkonsult HB, Djurhamn.

Josefsson, S., Leonardsson, K., Gunnarsson, J.S. & Wiberg, K. (2010). "Bioturbation-driven release of buried PCBs and PBDEs from different depths in contaminated sediments", *Environmental Science & Technology*, vol. 44 (19), ss. 7456-7464.

Karlsson, O.M. (2013). *Dioxiner i lax från Bottniska viken 2013*, IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm.

Karlsson, O.M., Malmaeus, J.M., Josefsson, S., Wiberg, K. & Håkanson, L. (2010). "Application of a mass-balance model to predict PCDD/F turnover in a Baltic coastal estuary", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 88 (2), ss. 209-218.

Kjeller, L.O. & Rappe, C. (1995). "Time trends in levels, patterns, and profiles for Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in a Sediment Core from the Baltic Proper", *Environmental Science & Technology*, vol. 29 (2), ss. 346-355.

Knutsson, S. & Rostmark, S. (2004). "Sanera förorenade sediment med frysmuddring", *Bygg och Teknik*, vol. 96 (1), ss. 71-75.

Korpinen, S., Meski, L., Andersen, J.H. & Laamanen, M. (2012). "Human pressures and their potential impact on the Baltic Sea ecosystem", *Ecological Indicators*, vol. 15 (1), ss. 105-114.

Kulkarni, P.S., Crespo, J.G. & Afonso, C.A.M. (2008). "Dioxin sources and current remediation technologies – A review", *Environment International*, vol. 34 (1), ss. 139-153.

Leppäranta, M. & Myrberg, K. (2009). *Physical Oceanography of the Baltic Sea*, Springer/Praxis Publishing Ltd, Chichester.

Löfgren, H. & Gottby, L. (2012). *Miljögifter i Gävleborg, resultat från verifieringar 2009-2011*, Rapport 2012:4, Länsstyrelsen Gävleborg, Gävle.

Malmaeus, M., Karlsson, M. & Rahmberg, M. (2012). *Bottensedimentens roll för dioxinsituationen i industrirecipienter*, IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm.

Michalek, J.E., Pirkle, J.L., Needham, L.L., Patterson Jr, D.G., Caudill, S.P., Tripathi, R.C & Mocarelli, P. (2001). "Pharmacokinetics of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in Seveso adults and veterans of operation Ranch Hand", *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, vol. 12 (1), ss. 44-53.

Miller, A., Hedman, J.E., Nyberg, E., Haglund, P., Cousins, I.T., Wiberg, K. & Bignert, A. (2013). "Temporal trends in dioxins (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofurans) and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Baltic herring (*Clupea harengus*)", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 73 (1), ss. 220-230.

Naturvårdsverket. (2005). *Kartläggning av källor till oavsiktligt bildade ämnen*, Rapport 5462, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket (2008). *Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen*, Rapport 5799, Naturvårdsverket, Stockholm.

Nyberg, E., Bignert, A. & Faxneld, S. (2012). *Miljögifter i biota. Havet 2012*, Havsmiljöinstitutet, Göteborg.

Pandelova, M., Henkelmann, B., Roots, O., Simm, M., Järv, L., Benefate, E. & Schramm, K.W. (2008). "Levels of PCDD/F and dioxin-like PCB in Baltic fish of different age and gender", *Chemosphere*, vol. 71 (2), ss. 369-378.

Peltonen, H., Kiljunen, M., Kiviranta, H., Vuorinen, P.J., Verta, M. & Karjalainen, J. (2007). "Predicting Effects of Exploitation Rate on Weight-at-Age, Population Dynamics, and Bioaccumulation of PCDD/Fs and PCBs in Herring (*Clupea harengus* L.) in the Northern Baltic Sea", *Environmental Science & Technology*, vol. 41 (6), ss. 1849-1855.

Persson, Y. (2007). *Chlorinated Organic Pollutants in Soil and Groundwater at Chlorophenol-Contaminated Sawmill Sites*. Diss. Umeå Universitet, Umeå.

Pilesjö, P., Persson, J. & Håkanson, L. (1991). *Digital bathymetric information for calculations of coast morphometrical parameters and surface water retention time*, Rapport 3916, Naturvårdsverket, Stockholm.

Pirkle, J.L., Wolfe, W.H., Patterson, D.G., Needham, L.L., Michalek, J.E., Miner, J.C., Peterson, M.R. & Philips, D.L. (1988). "Estimates of the half-life of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in Vietnam veterans of operation ranch hand", *Journal of Toxicology and Environmental Health*, vol. 27 (2), ss. 165-171.

Quaß, U., Fermann, M. & Bröker, G. (2004). "The European Dioxin Air Emission Inventory Project—Final Results", *Chemosphere*, vol. 54 (9), ss. 1319-1327.

Rosén, B., Tiberg, C., Engelke, F., Larsson, L., Nordbäck, J., Rihm, T. & Åkerlund, E. (2008). *Stocka sågverksområde, Nordanstigs kommun. Undersökningar och bedömning av föroreningsituationen. Kompletteringar 2008*, Dnr 2-0502-0106, Statens Geotekniska Institut, Linköping.

Ryan, J.J., Levesque, D., Panopio, L.G., Sun, W.F., Masuda, Y. & Kuroki, H. (1993). "Elimination of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) from human blood in the Yusho and Yu-Cheng rice oil poisonings", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 24 (4), ss. 504-512.

Räsänen, M. (2012). *Stora Enso Pulp AB, Norrsundets bruk. Uppföljande undersökning av fiskens hälsotillstånd och fortplantning i recipienten efter nedläggning av fabriken*, Rapport 275B1227.10-E001, Pöyry Sweden AB, Gävle.

Schechter, A., Birnbaum, L., Ryan, J.J. & Constable, J.D. (2006). "Dioxins: An overview", *Environmental Research*, vol. 101 (3), ss. 419-428.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. & Imboden, D.M. (2003). *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.

SMHI. 2014. *Vattenwebb*. Sveriges meteorologiska och hydrologiska institut, Norrköping. Tillgänglig: <http://vattenwebb.smhi.se/> [2014-06-25].

Sobek, A., Wiberg, K., Sundqvist, K., Cornelissen, G. & Jonsson, P. (2012). *Dioxiner i Bottehavet och Bottenviken – pågående utsläpp eller historiska synder*, Rapport 2012:7, Länsstyrelsen Gävleborg, Gävle.

Sobek, A., Arp, H.P.H., Wiberg, K., Hedman, J. & Cornelissen, G. (2013). "Aerosol-Water Distribution of PCDD/Fs and PCBs in the Baltic Sea Region", *Environmental Science & Technology*, vol. 47 (2), ss. 781-789.

Sobek, A., Wiberg, K., Sundqvist, K.L., Haglund, P., Jonsson, P. & Cornelissen, G. (2014). "Coastal sediments in the Gulf of Bothnia as a source of dissolved PCDD/Fs and PCBs to water and fish", *Science of the Total Environment*, vol. 487 (1), ss. 463-470.

Stanmore, B.R. (2004). "The formation of dioxins in combustion systems", *Combustion and Flame*, vol. 136 (3), ss. 398-427.

Sterner, O. (2003). *Förgiftningar och miljöhot*, Studentlitteratur, Lund.

Sundqvist, K.L. (2009). *Sources of dioxins and other POPs to the marine environment*. Diss. Umeå Universitet, Umeå.

Sundqvist, K.L., Tysklind, M., Cato, I., Bignert, A. & Wiberg, K. (2009). "Levels and homologue profiles of PCDD/Fs in sediments along the Swedish coast of the Baltic Sea", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 16 (4), ss. 396-409.

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

Sundqvist, K.L. & Wiberg, K. (2013). *Karakterisering av PCB och PCDD/F i Östersjöns ytsediment*, Rapport 6581, Naturvårdsverket, Stockholm.

Takasuga, T., Kumar, K.S., Noma, Y. & Sakai, S. (2005). "Chemical Characterization of Polychlorinated Biphenyls, -Dibenzo-p-Dioxins, and -Dibenzofurans in Technical Kanechlor PCB Formulations in Japan", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 49 (3), ss. 385-395.

UNEP. (2009). *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) as amended in 2009*. United Nations Environment Programme, Nairobi.

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fielder, H., Håkansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Trischter, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N. & Peterson, R.E. (2005). "The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxin and dioxin-like compounds", *Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology*, vol. 93 (2), ss. 223-241.

Verta, M., Salo, S., Korhonen, M., Assmuth, T., Kiviranta, H., Koistinen, J., Ruokojärvi, P., Isosaari, P., Bergqvist, P.A., Tysklind, M., Cato, I., Vikelsöe, J. & Larsen, M.M. (2007). "Dioxin concentrations in sediments of the Baltic Sea – A survey of existing data", *Chemosphere*, vol. 67 (9), ss. 1762-1775.

Wiberg, K., McLachlan, M.S., Jonsson, P. & Johansson, N. (2009). *Sources, transport, reservoirs and fate of dioxins, PCBs and HCB in the Baltic Sea environment*, Rapport 5912, Naturvårdsverket, Stockholm.

Wiberg, K., Assefa, A.T., Sundqvist, K.L., Cousins, I.T., Johansson, J., McLachlan, M.S., Sobek, A., Cornelissen, G., Miller, A., Hedman, J., Bignert, A., Peltonen, H., Kiljunen, M., Shatalov, V. & Cato, I. (2013). *Managing the dioxin problem in the Baltic region with focus on sources to air and fish*, Rapport 6566, Naturvårdsverket, Stockholm.

Wikström-Blomqvist, E. & Jermer, J. (2009). *Betydelse av pentaklorfenolbehandlat trä för spridning av dioxiner i miljön*, Rapport 5911, Naturvårdsverket, Stockholm.

Åsgård, B. (2011). *Redovisning av uppdrag rörande gränsvärden för långlivade miljöföroreningar i fisk från Östersjöområdet*, Dnr 10-1-09, Fiskeriverket, Göteborg.

Örne, M. & Ledin, B. (2012). *Stora Enso Timber AB Kopparfors sågverk. Översiktlig miljöteknisk markundersökning*, Rapport 11580-0, Grundvattenteknik AB, Falun.

BILAGA A - PROVFÖRTECKNING

Tabell A1. Förteckning över årtal, område, provtyp och datakällor för insamlad data inom samtliga matriser.

Prov	Årtal	Område	Provtyp	Källa
V1	2009	Kårböle (Referens)	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V2	2009	Rolfstaån	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V3	2009	Hudiksvallsfjärden	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V4	2009	Långvindsfjärden (referens)	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V5	2009	Norrsjön	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V6	2009	Sandarnefjärden	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V7	2009	Bergviken	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V8	2009	Marmen	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V9	2009	Ljusnefjärden	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V10	2009	Vallviksfjärden	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V11	2009	Ycklaren	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V12	2007	Yttre delarna av inre fjärden	Passiv provtagning	IVL (2014)
V13	2009	Yttre Fjärden	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V14	2007	Utlopp, Testeboåns delta	Passiv provtagning	IVL (2014)
V15	2007	Utlopp Storsjön (nedanför nedre säljet, Gavleån)	Passiv provtagning	IVL (2014)
V16	2009	Storsjön, västra Västerfjärden	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V17	2009	Storsjön, östra	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
V18	2007	Inlopp Lill-Gösken	Passiv provtagning	IVL (2014)
V19	2009	Lill-Gösken	Passiv provtagning	Löfgren & Gottby (2012)
S1	2011	Rolfstaån	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S2	2011	Huddiksvallsfjärden	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S3	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S4	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S5	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S6	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S7	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S8	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S9	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S10	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S11	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S12	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S13	2009	Gårdsfjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S14	2009	Norbergsfjärden (referens)	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S15	2009	Norbergsfjärden (referens)	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S16	2010	Växsjön	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S17	2010	Varpen	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)

S18	2011	Sandarnefjärden	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S19	2012	Marmen	Ytsediment	IVL(2014)
S20	2012	Smalsjön	Ytsediment	IVL(2014)
S21	2010	Ljusnan	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S22	2011	Ljusnefjärden	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S23	2011	Vallviksfjärden	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S24	2009	Axmarfjärden (referens)	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S25	2009	Axmarfjärden (referens)	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S26	2009	Norrsundet	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S27	2009	Norrsundet	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S28	2009	Norrsundet	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S29	2009	Norrsundet	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S30	2009	Norrsundet	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S31	2011	Yttre fjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S32	2011	Yttre fjärden	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S33	2011	Yttre fjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S34	2011	Yttre fjärden	Ytsediment	Malmaeus m.fl. (2012)
S35	2010	Jädraån	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S36	2011	Avan	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S37	2010	Inre fjärden	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S38	2010	Gavleån	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S39	2010	Gavleån	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S40	2010	Storsjön	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S41	2011	Storsjön, västra Kungsgården	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
S42	2011	Lill-Gösken	Ytsediment	Löfgren & Gottby (2012)
SK1	2003-2007	Utsjöreferens	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK2	2003-2007	Gårdsfjärden	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK3	2003-2007	Gårdsfjärden	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK4	2003-2007	Gårdsfjärden	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK5	2003-2007	Utsjöreferens	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK6	2003-2007	Långvindsfjärden (referens)	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK7	2003-2007	Söderhamnsfjärden	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK8	2003-2007	Söderhamnsfjärden	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK9	2003-2007	Sandarne	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK10	2003-2007	Ljusnefjärden	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK11	2003-2007	Vallvik	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK12	2003-2007	Norrsundet	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK13	2003-2007	Norrsundet	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK14	2003-2007	Gävlebukten	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK15	2003-2007	Gävlebukten	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK16	2003-2007	Gävlebukten	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK17	2003-2007	Gävlebukten	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
SK18	2003-2007	Skutskär	Ytsediment	Sundqvist m.fl. (2009)
Str1	2004	Västernorrlands län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str2	2004	Västernorrlands län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)

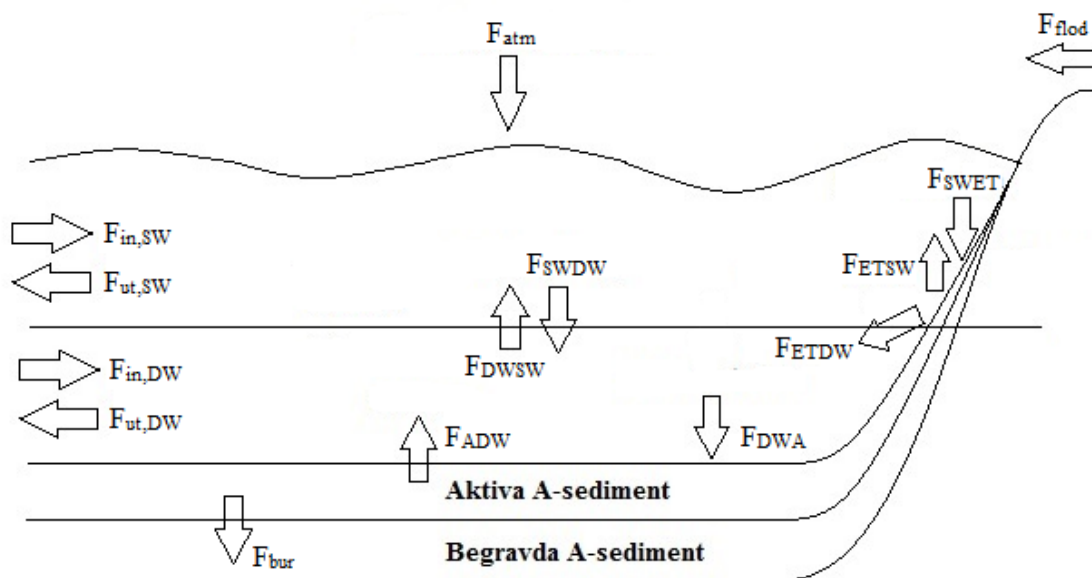
Str3	2006	Norra gränsen	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str4	2006	Norra gränsen	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str5	2006	Norra gränsen	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str6	2006	Norra gränsen	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str7	2006	Gran	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str8	2005	Gran	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str9	2005	Gran	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str10	2006	Gran	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str11	2006	Gran	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str12	2004	Österön	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str13	2004	Norr Hornslandet	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str14	2006	Utsjö Hudiksvall	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str15	2008-2010	Långvindsfjärden (referens)	2 enkelprover årligen	IVL(2014)
Str16	2004	Skärså	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str17	2004	Vallvik	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str18	2006	Utsjö Norrsundet	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str19	2004	Norrsundet	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str20	2006	Norrsundet	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str21	2005	Norrsundet	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str22	2005	Utsjö Gävle	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str23	2004	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str24	2006	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str25	2006	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str26	2006	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str27	2006	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str28	2004	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str29	2006	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str30	2005	Utsjö Gävle	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str31	2005	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str32	2006	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str33	2005	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str34	2005	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str35	2006	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str36	2004	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str37	2005	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str38	2004	Gävlebukten	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str39	2004	Uppsala län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str40	2004	Uppsala län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
Str41	1997	Uppsala län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str42	1998	Uppsala län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str43	1999	Uppsala län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str44	2000	Uppsala län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2009)
Str45	2004	Uppsala län	Samplingsprov (15)	Bignert m.fl. (2005)
A1	2009	Strömsbruk	Samplingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson (2011)
A2	2009	Hudiksvallsfjärden	Samplingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson

				(2011)
A3	2008-2010	Stensjön	1 enkelprov årligen	IVL (2014)
A4	2009	Gårdsfjärden	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A5	2009	Norbergsfjärden (referens)	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A6	2009	Långvindsfjärden (referens)	Samlingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson (2011)
A7	2009	Söderhamnsfjärden	Samlingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson (2011)
A8	2009	Söderhamnsfjärden	Samlingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson (2011)
A9	2009	Ljusnefjärden	Samlingsprov (5)	Gustavsson & Danielsson (2011)
A10	2009	Ljusnefjärden	Samlingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson (2011)
A11	2009	Axmarfjärden (referens)	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A12	2009	Norrsundet	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A13	2009	Norrsundet	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A14	2010	Norrsundet	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A15	2011	Norrsundet	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A16	2010	Norrsundet	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A17	2011	Norrsundet	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A18	2009	Gävlebukten	Samlingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson (2011)
A19	2011	Gävlebukten	Samlingsprov (5)	Malmaeus m.fl. (2012)
A20	2009	Gävlebukten	Samlingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson (2011)
A21	2009	Gävlebukten	Samlingsprov (15)	Gustavsson & Danielsson (2011)
H1	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
H2	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
H3	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
H4	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
H5	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
H6	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
H7	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
H8	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
H9	2008	Hudiksvallsfjärden	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
N1	2010	Norrsundet	Ytsediment	Danielsson & Ledin (2011)
N2	2010	Norrsundet	Ytsediment	Danielsson & Ledin (2011)
N3	2010	Norrsundet	Ytsediment	Danielsson & Ledin (2011)
N4	2010	Norrsundet	Ytsediment	Danielsson & Ledin (2011)
N5	2008	Norrsundet	Ytsediment	Danielsson & Ledin (2011)
N6	2010	Norrsundet	Ytsediment	Danielsson & Ledin (2011)
N7	2010	Norrsundet	Ytsediment	Danielsson & Ledin (2011)
N8	2010	Norrsundet	Ytsediment	Danielsson & Ledin (2011)
N9	2011	Norrsundet	Ytsediment	Örne & Ledin (2012)
Sto1	2008	Stocka	Ytsediment	Rosén m.fl. (2008)
Sto2	Okänt	Stocka	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg

Sto3	2008	Stocka	Ytsediment	Rosén m.fl. (2008)
Sto4	Okänt	Stocka	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg
Sto5	2008	Stocka	Ytsediment	Rosén m.fl. (2008)
Sto6	2008	Stocka	Ytsediment	Rosén m.fl. (2008)
Sto7	2008	Stocka	Ytsediment	Rosén m.fl. (2008)
Sto8	2008	Stocka	Ytsediment	Rosén m.fl. (2008)
Sto9	2008	Stocka	Ytsediment	Rosén m.fl. (2008)
Sto10	2008	Stocka	Ytsediment	Rosén m.fl. (2008)
Sto11	Okänt	Stocka	Ytsediment	Länsstyrelsen Gävleborg

BILAGA B - MODELLBESKRIVNING

Den dioxinmodell som använts i detta arbete har konstruerats av Karlsson m.fl. (2010) i programmet *Stella*® utvecklat av isee systems. Massbalansmodellen är baserad på en dynamisk modell för SPM i Östersjön utvecklad av Håkanson m.fl. (2004), som även har anpassats för att beräkna fosforkoncentrationer (Håkanson & Eklund, 2007). Modellen är uppbyggd kring ett flertal lager som var och ett representerar en del av systemet, och som innehåller information om hur stor mängd PCDD/F som finns i denna del. De modellerade lagren är ytvatten (SW), djupvatten (DW), ET-sediment (ET) och A-sediment (A). För att beräkna förändring i dioxininnehåll över tid används flöden, som beskriver dioxintransporten in-, ut- och mellan dessa lager. Dessa PCDD/F-flöden beskrivs med hjälp av ekvationer framtagna för de sedimentologiska processerna i havsmiljöer samt en fastställd andel partikulärt bundet PCDD/F. De flöden som omfattas av modellen visas i figur B1 och beskrivs i mer detalj nedan. För detaljerad information kring beräkning av moderatorer, konstanter och dylika parametrar som krävs i sedimentationsekvationerna hänvisas till tidigare litteratur på området, exempelvis Håkanson m.fl. (2004) samt Håkanson & Eklund (2007).



Figur B1. PCDD/F-flöden som ingår i modellen.

Inflödet från den atmosfäriska depositionen beskrivs av ekvationen

$$F_{atm} = A \cdot m_{dep} \quad (B1)$$

, där A är områdets ytarea och m_{dep} är depositionen av PCDD/F uttryckt i pg per månad och m^2 . Ett värde för m_{dep} skattades av Karlsson m.fl. (2010), utifrån tidigare studier på området, till $21 \text{ pg}/(\text{mån} \cdot m^2)$.

Inflödet från eventuella vattendrag sker till modellens ytvattenlager och beskrivs av ekvationen

$$F_{flod} = C_{flod} \cdot Q_{flod} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30 \quad (B2)$$

, där C_{flod} representerar vattendragets koncentration av PCDD/F i pg/m^3 och Q_{flod} beskriver vattenföringen uttryckt i m^3/s och resterande faktorer kompenserar för att ett tidssteg i modellen är 30 dagar.

Vattenutbytet med omgivande hav beskrivs av fyra modellerade flöden; F_{in} och F_{ut} för yt- respektive djupvatten. Storleken hos dessa flöden beräknas med följande ekvationer:

$$F_{\text{in},\text{SW}} = C_{\text{hav}} \cdot Q_{\text{in},\text{SW}} \quad (\text{B3})$$

$$F_{\text{ut},\text{SW}} = C_{\text{SW}} \cdot Q_{\text{ut},\text{SW}} \quad (\text{B4})$$

$$F_{\text{in},\text{DW}} = C_{\text{hav}} \cdot Q_{\text{in},\text{DW}} \quad (\text{B5})$$

$$F_{\text{ut},\text{DW}} = \frac{m_{\text{DW}}}{T_{\text{DW}}} \quad (\text{B6})$$

, där C_{hav} är PCDD/F-koncentrationen i omgivande hav (pg/m^3), C_{SW} är PCDD/F-koncentrationen i kustområdets ytvatten (pg/m^3), m_{DW} är den totala mängden PCDD/F i kustområdets djupvatten och T_{DW} är djupvattnets omsättningstid i månader. $Q_{\text{in},\text{SW}}$ beräknas som $V_{\text{SW}}/T_{\text{SW}}$, där V_{SW} är ytvattnets volym och T_{SW} är ytvattnets omsättningstid i månader. På samma sätt beräknas $Q_{\text{in},\text{DW}}$ som $V_{\text{DW}}/T_{\text{DW}}$ medan $Q_{\text{ut},\text{SW}}$ beräknas enligt $Q_{\text{in},\text{SW}} + Q_{\text{flod}}$, där Q_{flod} uttrycks som $\text{m}^3/\text{månad}$.

Utbytet mellan kustområdets yt- och djupvatten representeras av följande flödesekvationer:

$$F_{\text{SWDW}} = m_{\text{SW}} \cdot (1 - D_f) \cdot \frac{u_{\text{SW}}}{D_{\text{SW}}} \cdot (1 - ET) \cdot ((1 - R_{\text{SW}}) + Y_{\text{res}} \cdot R_{\text{SW}}) \quad (\text{B7})$$

$$F_{\text{DWSW}} = m_{\text{DW}} \cdot q_{\text{mix}} \cdot \frac{V_{\text{SW}}}{V_{\text{DW}}} \quad (\text{B8})$$

, där m_{SW} är den totala mängden PCDD/F i kustområdets ytvatten och D_f är andelen löst PCDD/F ($(1 - D_f)$ är därmed andelen partikulärt bundet PCDD/F). u_{SW} är en sedimentationshastighet som beräknas genom att en generell sedimentationshastighet regleras av tre moderatorer, som i tur och ordning beskriver hur mängden SPM påverkar sedimentationen, motsvarande påverkan från salthalten samt hur isbeläggning påverkar omblandningen i systemet. D_{SW} är halva teoretiska vågbasens djup, ET är andelen ET-bottnar i kustområdet och $(1 - ET)$ är således andelen A-bottnar i detsamma. R_{SW} är den andel av det totala PCDD/F-inflödet till ytvattnet som utgörs av resuspenderat material från ET-bottnar och Y_{res} är en moderator som beskriver sedimentations- och resuspensionsdynamiken hos ET-bottnar. q_{mix} uttrycker omblandningshastigheten utifrån beräknade skillnader i vattentemperatur under olika månader.

Flödet av PCDD/F till- och från systemets ET-bottnar beskrivs av ekvationerna

$$F_{\text{SWET}} = m_{\text{SW}} \cdot (1 - D_f) \cdot \frac{u_{\text{SW}}}{D_{\text{SW}}} \cdot ET \cdot ((1 - R_{\text{SW}}) + Y_{\text{res}} \cdot R_{\text{SW}}) \quad (\text{B9})$$

$$F_{\text{ETSW}} = m_{\text{ET}} \cdot R_{\text{res}} \cdot (1 - \frac{D_m}{D_{\text{max}}}) \quad (\text{B10})$$

$$F_{ETDW} = m_{ET} \cdot R_{res} \cdot \frac{D_m}{D_{max}} \quad (B11)$$

, där ekvation B9 är snarlik den tidigare listade ekvation B7, men istället för andelen A-bottnar ($1 - ET$) används i B9 andelen ET-bottnar. Denna faktor används således som en distributionskoefficient som reglerar hur stor andel av det sedimenterande materialet i ytvattnet som når djupvattnet respektive ET-sedimenten. m_{ET} är mängden PCDD/F i ET-sedimenten och R_{res} är resuspensionshastigheten, vilken i sin tur beräknas som

$$R_{res} = \frac{1}{Age_{ET} \cdot Y_{TET}} \quad (B12)$$

, där Age_{ET} är åldern hos ET-sedimenten - vilken i modellen angetts till en månad eftersom ET-sediment definieras av en relativt snabb omsättning. Y_{TET} är en moderator som beskriver hur skillnader i salthalt mellan hav och kustområde påverkar såväl sedimentationshastighet som ET-sedimentens ålder. Kvoten mellan medel- och maxdjup, D_m och D_{max} , används i ekvationerna som en distributionskoefficient som reglerar hur stor andel av resuspensionen som sker till yt- respektive djupvatten.

Transporten av PCDD/F till- och från kustområdets A-sediment beskrivs av ekvationerna

$$F_{DWA} = m_{DW} \cdot (1 - D_f) \cdot Y_T \cdot \frac{u_{DW}}{D_{DW}} \cdot ((1 - R_{DW}) + Y_{res} \cdot R_{DW}) \quad (B13)$$

$$F_{ADW} = m_A \cdot d \quad (B14)$$

$$F_{bur} = \frac{m_A}{Age_A} \quad (B15)$$

, där Y_T är en moderator baserad på bottenvattnets omsättningstid och u_{DW} är en sedimentationshastighet som beräknas genom att en generell sedimentationshastighet regleras av två moderatorer, vilka beskriver hur mängden SPM samt salthalten i djupvattnet påverkar sedimentationen. D_{DW} är halva avståndet mellan maxdjupet och den teoretiska vågbasen, och R_{DW} är, likt R_{SW} , den andel av det totala PCDD/F-inflödet som utgörs av resuspenderat material från ET-bottnar - men avseende djupvattenlagret istället för ytvattnet. m_A är mängden PCDD/F i A-sedimenten, d är diffusionshastigheten hos PCDD/F och Age_A beskriver uppehållstiden, i månader, för PCDD/F i de aktiva A-sedimenten. Diffusionshastigheten beräknas utifrån en generell diffusionshastighet, som regleras av en moderator som beskriver syrenehållets inverkan på diffusionen. Uppehållstiden i A-sedimenten bestäms av

$$Age_A = \frac{Bioturbationsfaktor \cdot h_A \cdot (1 - \frac{Vattenhalt}{100}) \rho_t \cdot 10^{-6}}{Bruttsedimentation \cdot 30} \quad (B16)$$

, där h_A är det aktiva sedimentdjupet och ρ_t är sedimentens skrymdensitet. Bioturbationsfaktorn beräknas utifrån syremättnadsgraden och det aktiva sedimentdjupet och bruttsedimentationen beräknas utifrån den modellerade sedimentationshastigheten.

Utöver de ovan diskuterade flödena tillkommer även PCDD/F till modellens ET-lager genom landhöjning, F_{lift} . Detta flöde regleras normalt av en ekvation, men då det under detta arbete bedömdes ge orimligt stora tillskott till systemet justerades detta värde manuellt så att ett flöde av samma storleksordning som angivits av Karlsson m.fl. (2010) erhöles. Även direkta utsläpp från lokala punktkällor kan inkluderas i modellen.