

Vätternvårdsförbundet

Årsskrift 1993

Uthförlig Beskrifning

^{Öfver}
Den stora Svea och Götha Sidan

Vättern/

Sil des Belägenhet/ Storlek och Mäkt-
wärdiga Egenheter;

^{Samt}
Anmärkingar och Berättelser/

Om några uthi och omkring Sidan belägna
Djar/ Nääs/ Berg och Strömar;
med mera/ som wärdt är at i
ackf taga.

Efter äthskilliga Förnåms Wänners åstundan/
Sammanfattad

^{af}
DANIEL TISELIO,

Pastore Hammarensi.

Tryckt i **UPSALA,**
Hos Directeuren JOHAN HENRICH WERNER,
Åhr 1723.

Rapport nr 33
från Vätternvårdsförbundet 1993

Vätternvårdsförbundets Årsskrift 1993

Rapport nr 33 från Vätternvårdsförbundet *

*

Rapporterna 1 - 29 utgavs av Kommittén för Vätterns vattenvård. Kommittén ombildades 1989 till Vätternvårdsförbundet som fortsätter rapportserien från Rapport 30.

Årsskriften har utarbetats av
Vätternvårdsförbundet under redaktion
av Ola Broberg.

Vätternvårdsförbundet
Länsstyrelsen i Jönköpings län
551 86 Jönköping
036 - 157092, 157083

ISSN 1102 - 3791
Upplaga 2 sept 94

Innehåll

Inledning (O. Broberg)-----	1
Vidare undersökningar av dioxiner och dioxin-liknande substanser i Vättern (C. de Wit)-----	5
Organiska klorföreningar i röding från Vättern (Ö. Andersson)-----	17
PCB i fogmassor (T. Hammar.)-----	27
Minskade klorutsläpp från Aspa Bruk (D. Björk) -----	32
ECF- och TCF- massa Vad betyder det för miljön ? (N-G. Vannerberg) -----	40
Fiskfysiologiska undersökningar i norra Vättern (C. Monfelt, O. Grahn & J. Härdig)-----	49
Fiskfysiologiska undersökningar som övervakningsmetoder vid klororganiska utsläpp från pappersmasseindustrin Hur bra är dessa metoder ? (L. Förlin & Å. Larsson)-----	59
Vättern 1989 - 1992 -----	72
Kommuner-----	73
Dricksvatten -----	79
Industrier -----	81
Skogsindustri -----	81
Gruvindustri-----	87
Verkstadsindustri-----	93
Bilaga -----	98
Organiska klorföreningar av naturligt och industriellt ursprung (A. Grimvall)	

Inledning

Ola Broberg, Vätternvårdsförbundet

Vätternvårdsförbundet fick vid ordinarie förbundsstämma 1992 en ny ordförande när länsrådet i Skaraborg, Håkan Ridal, efterträdde avgående förbundsordföranden landshövding Sigvard Marjasin, Örebro.

Vätternvårdsförbundet och dess medlemmar vill framföra ett varmt tack till Sigvard Marjasin för hans insatser för förbundet och samtidigt hälsa Håkan Ridal välkommen på posten som förbundsordförande. Håkan Ridal är även ordförande i Åtgärdsgrupp Vänern vilket säkert kommer att medföra en ytterligare samordning kring övervakningsfrågor mm i landets två största sjöar.

Sedan föregående årsskrift har Fiskeriverket inrättat ett "storsjökontor" i Örebro med laborator Per Nyberg som chef. Inrättandet av detta kontor utgör en tydlig markering av Fiskeriverket och utgör en satsning på de stora sjöarna och dess yrkesfiske, fiskevård och miljöövervakning.

Vätternvårdsförbundets arbete utgår från vattenvårdsplanen, Vättern 90. För närvarande pågår genomförandet av Vättern 90 bl a genom det arbete som utförs och initieras av de olika åtgärdsgrupperna. Enligt den verksamhetsplan som antagits av förbundet pågår arbetet i denna form fram till 1995 då en samlad utvärdering och redovisning skall presenteras. Denna utvärdering leder i sin tur fram till en revidering av Vättern 90.

En lägesrapport över hur arbetet fortskrider i åtgärdsgrupperna respektive förbundet i övrigt redovisas i styrelsens verksamhetsberättelse vid ordinarie förbundsstämma.

Under 1992 genomfördes bl a den första fasen i arbetsprogrammet för "Åtgärdsgrupp Metaller" med en kunskapssammanställning om metaller i Vättern.

Rapporten som utförts av Lennart Lindeström (MiljöForskarGruppen) utgör rapport nr 32 från Vätternvårdsförbundet. Rapporten kan beställas från sekretariatet.

Årets omslagsbild utgörs av titelbladet från Daniel Tiselios arbete " Uthförlig beskrifning över den stora Svea- och Giötasiön Vätter" utgiven 1723.

Tiselio beskriver bl a Vätterns "djurliv" och arbetet utgör i vissa stycken en 270 år gammal beskrivning av biologisk mångfald i Vättern. Som exempel kan nämnas att uttrarna beskrivs som mansstora och "räkorna" som magra. Boken i sin helhet är tillägnad landets dåvarande regent Ulrika Eleonora. En beskrivning över Vättern och dess ekosystem var således av "riksintresse" 1723.

1993 presenterade Naturvårdsverket ett program för "Svensk nationell miljöövervakning". Här är Vättern (och de andra stora sjöarna) tydligen mindre intressanta, eftersom den del av programmet som berörde de stora sjöarna helt fick utgå. I stället kommer nu den framtida miljöövervakningen av bl a Vättern att sortera under de "Regionala programmen för miljöövervakning".

Även om denna förändring kortsiktigt inte bedöms medföra någon drastisk ambitions förändring (alla de fyra länen och dess kommuner m fl har ju antagit ambitionsnivån i Vättern 90) tycks det ändå konstigt att en sjö med Vätterns kvalitéer inte hör hemma i ett Svenskt Nationellt program för miljöövervakning. Det kan heller inte uteslutas att de fyra länen på sikt kommer att ha olika ambitionsnivåer och göra olika prioriteringar med avseende på vilka resurser som bör avsättas för miljöövervakning i Vättern. En sådan förändring som nu skett medför också ett hot bl a mot kontinuiteten i olika delprogram.

De regionala programmen för miljöövervakning är under uppbyggnad under innevarande och nästa budgetår. 1995 kommer således det nya miljöövervakningsprogrammet för Vättern att se

dagens ljus, vilket väl sammanfaller med revideringen av vätternvårdsplanen för sjön.

Under bå 1993/94 har Naturvårdsverket beviljat de fyra Vätternlänerna sammanlagt 210 000 kr till Vättern. De erhållna medlen går främst till metodutvecklingen för övervakning av glacialrelikter, meiofauna och fisk. Resultaten av dessa studier återkommer i en kommande årsskrift.

Naturvårdsverket bidrar också med medel till den spridningsmodell för kemikalier i Vättern som utgör en av huvudpunkterna i "Åtgärdsgrupp Farligt Gods" arbetsprogram. Denna spridningsmodell har med hjälp av finansiellt stöd från alla Vätternkommuner, kommunala förbund och flera centrala myndigheter äntligen kunnat beställas från SMHI (presentation av modellen återkommer i en framtida årsskrift).

I Tiselios bok beskrivs bl a Urban Hiernes teorier om en gigantisk akvifär med förbindelser till bl a Bodensjön för att förklara vattenrörelserna i Vättern. Man kan således konstatera att även Vätterns strömmar och vattenrörelser varit uppmärksammade och intressanta under mycket lång tid. Ovan nämnda spridningsmodell för kemikalier i Vättern förväntas bli ett mycket användbart verktyg som planeringsinstrument och som arbetsverktyg vid en inträffad olycka med kemikalier i Vätterns tillrinningsområde.

I denna årsskrift redovisas i en serie uppsatser vår nuvarande kunskap om förekomsten av olika organiska miljögifter i Vättern och dessa ämnens effekter (jfr de Wit och Andersson). Här redovisas också den snabba och omfattande processförändring som pågår inom massaindustrin. Processförändringar som bl a medfört drastiskt minskade utsläpp av klororganiska ämnen från Aspa Bruk till Vättern (jfr Björks och Vannerbergs uppsatser). Årsskriften innehåller också presentationer av vilka metoder som kan användas för att dokumentera effekter hos fisk av bl a organiska miljögifter (jfr Förllin & Larsson) och vilka resultat som uppmäts i Vätterns fiskar (jfr Monfelt m fl).

Även "mindre kända källor" som kan bidra till läckage av PCB till vår miljö presenteras (jfr Hammar).

De i årsskriften ingående uppsatserna utgör tillsammans med ytterligare en handfull bidrag också de föredrag som presenteras vid vattendagarna i Jönköping den 17-18 nov 1993. Temat för den första av dessa dagar är "Stabila organiska ämnen i Vättern och andra sötvatten". Vi beklagar att alla föredrag med anknytning till Vättern ej har kunnat presenteras i denna årsskrift. Arrangemanget som helhet sker i samverkan mellan Svenska Föreningen för Limnologi och Vätternvårdsförbundet.

Seminariedagen den 17/11 utgör tillsammans med i årsskriften presenterat material också en viktig kunskapssammanställning inom ramen för Vätternvårdsförbundets åtgärdsgrupp för "Klororganiska ämnen".

Årsskriften avslutas med sedvanlig redovisning av utsläppsstatistik samt utdrag/sammanfattningar från de olika företagens miljörapporter. På flera ställen görs jämförelser mellan en bransch eller ett företags utsläpp i relation till övriga punktkällor. Under verksamhetsåren 1993 och 1994 kommer intensifierade insatser att göras för att 1995 kunna redovisa förbättrade källfördelningar med avseende på relevanta ämnen.

Allt insänt material återföljs av författarens namn omedelbart under uppsatsens rubrik. Författarna svarar själva för såväl innehåll som redovisade slutsatser.

Vätternvårdsförbundet vill framföra ett varmt tack till alla som bidragit med uppsatser eller annat material till Vätternvårdsförbundets årsskrift 1993.

VIDARE UNDERSÖKNINGAR AV DIOXINER OCH DIOXIN- LIKNANDE SUBSTANSER I VÄTTERN

Cynthia de Wit

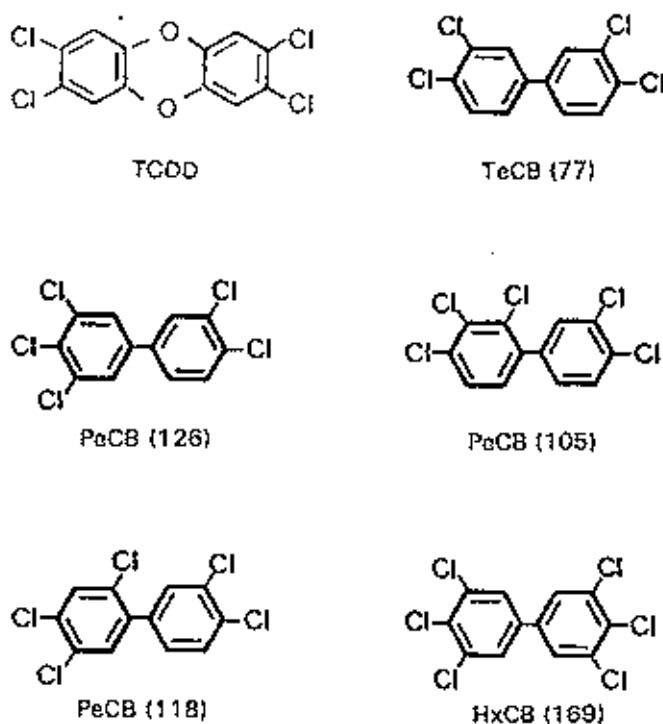
*Forskare vid Institutet för tillämpad miljöforskning
(ITM), Stockholms Universitet*

Inledning

Sedan 1988 har Naturvårdsverket fått medel från regeringen för att kartlägga dioxinernas och dioxinlika substansers förekomst i den svenska miljön. Projektet är ämnat att ge oss mer kunskap om dioxinkällor, utsläppsmängder och halter i miljön. Kemiska analyser för dessa substanser är tidskrävande och mycket dyra - en analys kostar idag 20 000 kr- och detta har tidigare begränsat våra möjligheter i att göra omfattande studier. Ett mål inom kartläggningsprojektet är att leta efter och identifiera källor till dioxiner och dioxinlika substanser. I en tidigare artikel har jag presenterat dioxinresultat för en del sediment- och gäddprover från Vättern. Resultaten visade att halterna var högst i norra delen. Slutsatser från denna undersökning var att ungefär 90 % av dioxinerna i norra delen av Vättern kommer från tidigare utsläpp från Aspa bruk medan bara 30 % av dioxinerna vid Huskvarna kan förklaras med Aspas tidigare utsläpp. Det betyder att merparten av dioxinerna vid södra delen kommer ifrån andra källor. Tillsammans med Länsstyrelsen i Jönköping har vi därför tagit flera sedimentprover i södra delen av Vättern. Prover har tagits i Munksjön där det bl a finns ett returpappersbruk och i Kåvasjön vid Huskvarnaån där lakvattnet från en avfallstipp tömmer sig. Som jämförelsematerial har sedimentprover tagits vid de närliggande sjöarna Ören och Unden. Resultat på dioxiner och dioxinlika PCB i dessa prover ska presenteras här. En del av de tidigare analyserade sedimentprover har också analyserats för dioxinlika PCB för att kunna göra jämförelser. Dioxiner har tidigare hittats i höga halter i Vätternröding. För att undersöka om dessa halter gäller även idag, har fem rödingar fångade nära Hjo analyserats.

Vad är dioxiner och dioxinlika PCB?

Polyklorerade dibenso-p-dioxiner och polyklorerade dibensofuraner är en grupp klorerade organiska ämnen som allmänt kallas för dioxiner. Av 210 kemiska ämnen som tillhör denna familj är det bara 17 som anses vara högtoxiska. Det mest toxiska ämnet är 2,3,7,8-tetraklordibenso-p-dioxin, också känt som TCDD (Fig. 1).



Figur. 1. Dioxiner och furaner är kolväten som består av två ringar av kolatomer sammanbundna av två respektive en syreatomer. Kloratomer kan fästa sig till dioxinmolekylen i varierande antal. Det giftigaste dioxinet är 2,3,7,8-tetraklordibenso-p-dioxin, förkortat TCDD. PCBer är kolväten som också består av två ringar av kolatomer som är sammanbundna med bara en bindning. Varje enskild PCB har fått en kodsiffra som här anges inom parentes.

De andra 16 dioxinerna har samma toxiska effekter som TCDD men är mindre potenta (se faktaruta 1).

Molekylerna har gemensamt att de är platta (plana) och denna egenskap är viktigt för deras toxiska aktivitet.

FAKTARUTA 1

Varje enskild dioxin, furan och även några enskilda PCB har fått en viktningsfaktor som anger dess giftighet i jämförelse med TCDD som har fått viktningsfaktorn 1. De viktningsfaktorer som en nordisk expertgrupp har kommit fram till finns listade i tabell 1 nedan.

Tabell 1. Toxiska viktningsfaktorer för olika dioxiner, furaner och PCB enligt en nordisk expertgrupp.

Dioxiner	Viktningsfaktor	PCB	Viktningsfaktor
2,3,7,8-TeCDD	1	TeCB 77	0,0005
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	PeCB 126	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	HxCB 169	0,01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	PeCB 105	0,0001
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	PeCB 118	0,0001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01		
OCDD	0,001		
Furaner		Förkortningar:	
2,3,7,8-TeCDF	0,1	Te=tetra	
1,2,3,7,8-PeCDF	0,01	Pe=penta	
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	Hx=hexa	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	Hp=hepta	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	O=okta	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	CDD=klorerad dibenzodioxin	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	CDF=klorerad dibensofuran	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	CB=klorerade bifenyli	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,001		

För att ange en total dioxineffekt i ett prov används ofta uttrycket TCDD-ekvivalenter. Man mäter halterna av de 17 olika dioxinerna och furanerna eller de 5 PCBer, multiplicera dessa halter med respektive viktningsfaktor och summera sedan halterna för alla ämnen. Då får man ett mått på hur mycket ren TCDD de olika dioxinerna eller PCBerna tillsammans motsvarar. Det är denna siffra som oftast används inom massmedia.

Dioxinhalter ligger oftast på nivån pikogram/gram prov. Ett pikogram (pg) är en biljondels gram, eller 0,000 000 000 001 gram (se faktaruta 2).

Polyklorerade bifenyler (PCB) är också en stor kemisk familj innehållande 209 klorerade organiska ämnen. Under de senaste åren har det framkommit att några har en liknande plana struktur och toxicitet som dioxiner (Fig. 1 och faktaruta 1).

FAKTARUTA 2

Enhet	Förkortning	Antal gram
Kilogram	kg	10^3
Gram	g	1
Milligram	mg	10^{-3}
Mikrogram	μg	10^{-6}
Nanogram	ng	10^{-9}
Pikogram	pg	10^{-12}
Femtogram	fg	10^{-15}

Koncentration	Förkortning	Givna som
Parts per million	ppm	mg/kg eller $\mu\text{g/g}$
Parts per billion	ppb	$\mu\text{g/kg}$ eller ng/g
Parts per trillion	ppt	ng/kg eller pg/g
Parts per quadrillion	ppq	pg/kg eller fg/g

De fem som har studerats inom kartläggningsprojektet innehåller 4,5 eller 6 kloratomer. Alla dessa substanser, de 17 dioxiner och 5 PCBer, har gemensamt att de stör hormonsystemen vilket i sin tur kan leda till nedsatt reproduktion, störningar i immunsystemet och cancer.

En nordisk expertgrupp har föreslagit att det genomsnittliga veckointaget av de 17 dioxinerna inte bör överskrida 35 pg TCDD-ekvivalenter per kilo kroppsvikt. För en 60 kilos person blir det tolerabla veckointaget ungefär 2500 pg. Ingen sådan riskbedömning har kunnat göras för PCB ännu.

Egenskaper

Dioxiner och dioxinlika PCB är svårnedbrytbara och därför kan spridas långa vägar och stanna kvar i miljön under lång tid. Dessa substanser är mycket fettlösliga och "dras" till partiklar med hög halt organiskt material, t ex humus och sot. Fettlösligheten gör att de ansamlas i fettvävnaden hos levande organismer, t ex fisk. Dessa ämnen anrikas även uppåt i näringskedjor. Fiskätande rovfåglar och rovdjur har oftast de högsta halterna. Man kan ange halten av dessa substanser i vävnad på två olika sätt, antingen på färskviktsbasis, dvs halten i fiskkött (pg/g kött), eller på fettviktsbasis, dvs halten i fettet i fiskköttet (pg/g fett). I massmedia är dioxinhalterna i fisk oftast givna på färskviktsbasis, dvs pg/g kött. Det är viktigt för att vi ska veta hur mycket dioxiner vi får i oss när vi äter en viss mängd fisk av olika slag.

Men det är svårt att jämföra halten i olika fiskarter eller olika vävnader på färskviktsbasis därför att fettmängderna varierar mycket. Och det är i fettet dessa substanser finns. Kött från lax och röding kan t ex innehålla 10 % fett medan gäddkött innehåller mindre än 1 % fett. För att kunna jämföra halterna i olika arter och olika vävnader anges då halten på fettviktsbasis.

Samma sak gäller sediment. Halten av dioxiner och dioxinlika PCB kan uttryckas på torrviktsbasis (pg/g torr substans) eller baserade på halten i den organiska fraktionen av sedimentet (pg/g glödförlust). Detta görs för att kunna jämföra sediment från olika provplatser som har olika mängder organisk material.

Spridningssätt

Dioxiner och dioxinlika PCB finns bundna till partiklar i vatten som kan föras vidare med strömmar och som så småningom faller ner till bottensedimentet. Dessa

substanser kan även transporteras långa vägar i luften och finns därför långt upp i fjällen, fjärran från källorna. Dioxiner och dioxinlika PCB som finns bundna i bottensediment och på partiklar i vattnet är tillgängliga för upptag i bottenlevande organismer. Dessa i sin tur är mat åt andra organismer, t ex fisk, vilket betyder att bottensediment utgör en ständig källa långt efter ett utsläpp har upphört till ett område.

Var kommer de ifrån?

Dioxiner är till största delen antropogena substanser, dvs de uppkommer genom mänsklig verksamhet. Dioxiner uppkommer bl a i tillverkning av andra klorerade substanser. De finns som förorening i träimpregneringsmedlet pentaklorfenol (PCP), i växtbekämpningsmedlet 2,4,5-T (hormoslyr) och i PCB-olja. De bildas under förbränningsprocesser (t ex sopförbränning, PCB-bränder, eldning av PCP-impregnerat virke, bilavgaser), i klorblekningsprocesser vid massaindustrin och vid tidigare klortillverkning med grafit elektroder i kloralkaliindustrier.

De dioxinlika PCB härstämmer från PCB-oljor. PCB-oljor är blandningar av många PCB-föreningar. PCB-oljor användes i kondensatorer p g a att de ledar ström och tål höga temperaturer. PCB användes bl a även som flamskyddsmedel, bindemedel i färg, som mjukgörare i plast och fönsterkitt, och som komponent i självkopieringspapper. PCB förbjöds 1971 i öppna system och ska vara helt borta från de sk slutna systemen 1995. Sedan PCB förbjöds har halterna runt om i Sverige gått ner men har nu stabiliserat sig vid en lägre nivå under sena 80- och början av 90-talet. Anledningar till att halterna inte fortsätter neråt kan vara många - att PCB läcker från produkter och avfallstippar, att andra länder fortfarande använder PCB och därmed släpper ut det till t ex Östersjön eller att PCB som släpptes ut för länge sedan fortfarande finns i bottensediment där den exponerar levande organismer.

Vättern

Vättern är en smal och djup sjö med relativt starka strömmar. Den är som ett bäckar där vattnet strömmar runt motsols. Sediment kan därför förflyttas långa distanser och utsläpp från en punktkälla kan förväntas sprida sig runt hela sjön.

Sediment

Ytsedimentprover togs tidigare (1988) vid 6 punkter: Lövsundafjärden i närheten av Aspa bruk, öster om Aspön, vid Hjo, Huskvarna, Hästholmen och Motala. De nya proverna togs 1990 vid Munksjön och Kåvasjön vid Vätterns södra ände och vid sjöarna Unden och Ören för att ge referensvärden.

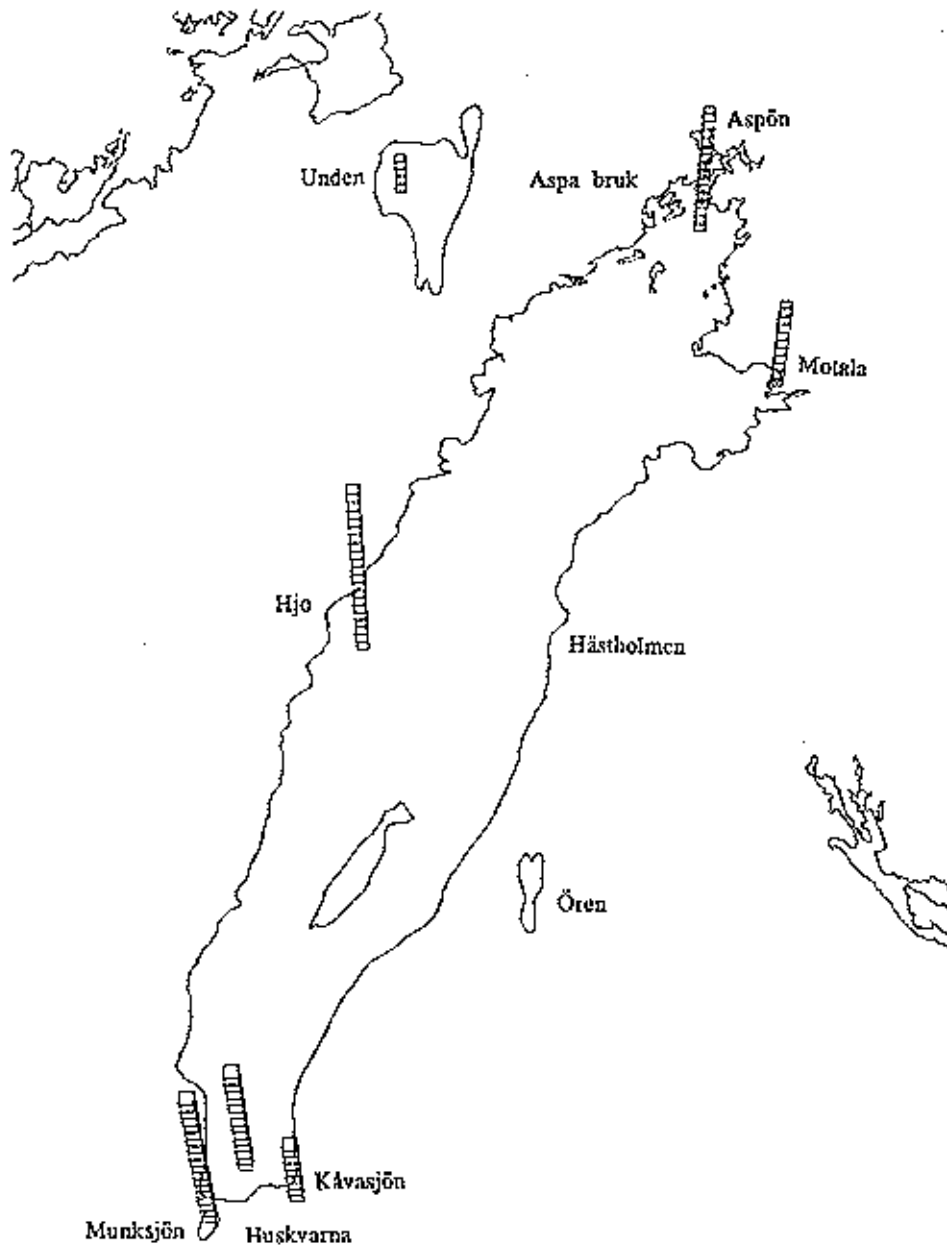
Dioxinhalterna givna som TCDD-ekvivalenter var högst vid de två platserna i norra änden av Vättern (Fig. 2 och Tabell 2). På glödförlustbasis var halterna 220 respektive 240 pg/g GF.

	Sediment pg/g TS	Sediment pg/g GF
Lövsundafjärden	26	220
Ö. Aspön	33	240
Hjo	17	190
Huskvarna	12	110
Hästholmen	16	150
Motala	6,3	39
Munksjön	60	170
Kåvasjön	9,9	115
Unden	23	100
Ören	7,8	47

Tabell 2. Dioxinhalterna (som TCDD-ekvivalenter) i sediment på torrvikts- (TS) och glödförlustbasis (GF) från Vättern och närliggande sjöar.

Sedimentprovet från Munksjön har den högsta halten på torrviktsbasis, 60 pg/g TS men detta beror på att den har en mycket högre fraktion organiskt material än prover

från resterande platser i Vättern. Halterna vid de andra platserna i Vättern och vid Unden var lite lägre, mellan 100 och 190 pg/g GF. Motala och Ören hade de lägsta halterna, 39 respektive 47 pg/g GF.



Figur. 2. Karta över Vätternområdet med provpunkterna. Staplarna är dioxinhalter i sediment på glödförlustbasis. Varje fyrkant representerar 10 pg/g GF.

Dioxinlika PCB halterna givna som TCDD-ekvivalenter (Fig. 3 och Tabell 3) var lägre än dioxinhalterna för alla sedimentproverna. Högsta halterna fanns i provet nära Hjo

och i Munksjön, 20 och 18 pg/g på glödförlustbasis. Lägsta halten fanns vid Unden, 3,7 pg/g GF. Halterna av dioxinlika PCB i andra delar av Vättern var relativt lika, mellan 9,8 - 15 pg/g GF.

	Sediment pg/g TS	Sediment pg/g IG
Lövsundafjärden	2,0	15
Hjo	1,8	20
Huskvarna	1,5	14
Motala	1,6	9,8
Munksjön	6,2	18
Kåvasjön	0,7	8,1
Unden	0,8	3,7

Tabell 3. Dioxinlika PCB halterna (som TCDD-ekvivalenter) i sediment på torrsubstans (TS) och glödförlustbasis (GF).

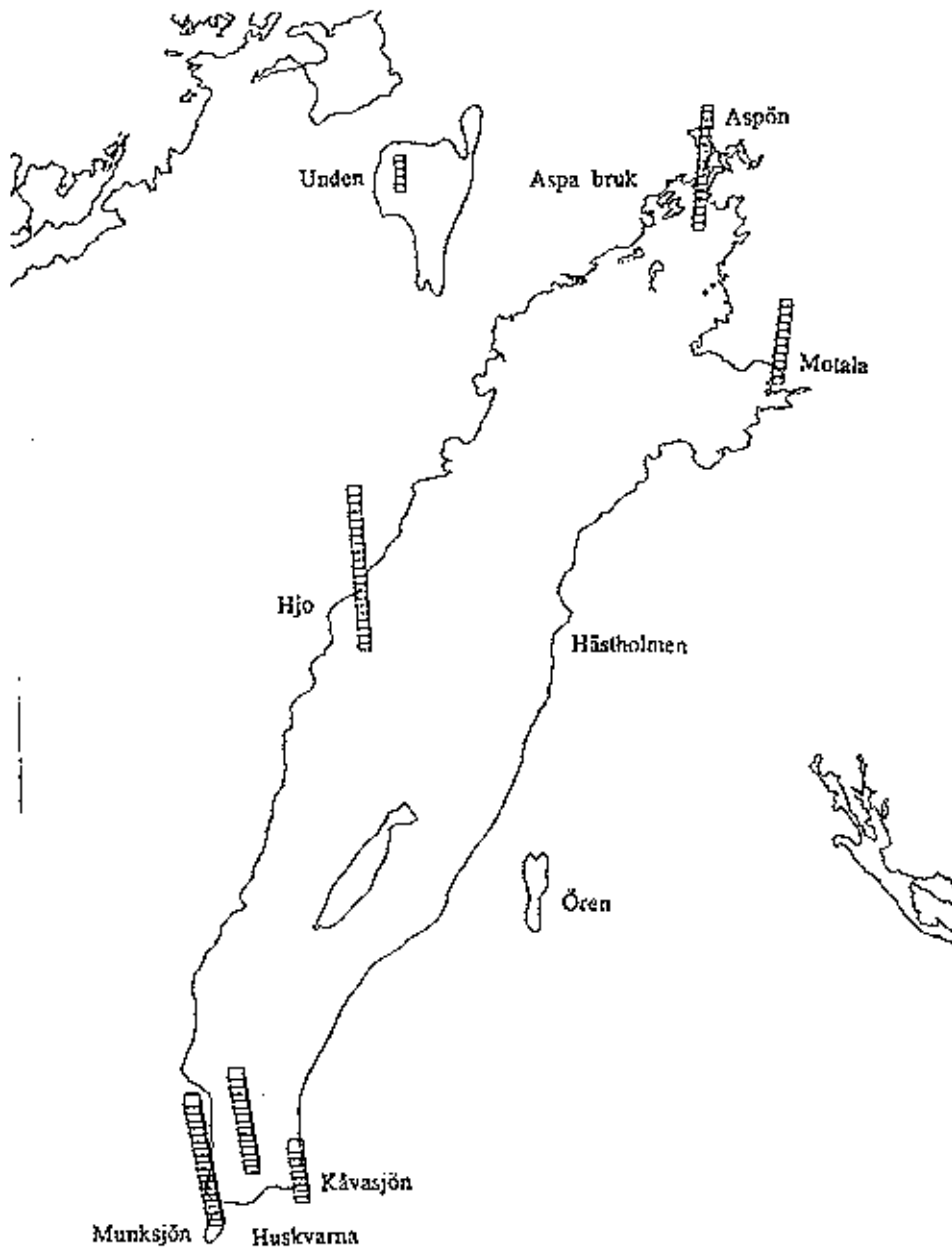
Som jämförelse ges dioxin- och dioxinlika PCB halter för flera andra sediment på torrvikts- och glödningsförlustbasis i Tabell 4. Grövelsjön vid Dalälvens början är en opåverkad fjällsjö och halterna där kan betraktas som bakgrundsvärden.

Plats	Dioxiner pg/g GF	PCB pg/g GF
Vänern:		
Skoghall	1700	0
Dättern	47	7,6
Göteborgs frihamn	5500	7,2
Dalälven:		
Hedesundafjärden	180	1,0
Grövelsjön	13	0,5
Emån, Järnsjön	130	550

Tabell 4. Några halter av dioxiner och dioxinlika PCB i sediment från olika vattendrag på glödförlustbasis.

Dioxinhalten för Grövelsjön är 13 pg/g GF och dioxinlika PCB halten är 0,5 pg/g GF. Dioxinhalterna i Vättern är 10

- 15 gånger högre och dioxinlika PCB halterna uppemot 40 gånger högre än dessa bakgrundsvärden.
Extremt höga dioxinhalter har hittats i sedimentprover vid Skoghall och Göteborgs frihamn, 1700 och 5500 pg/g GF. Dessa härstammar från tidigare utsläpp av grafitslam från kloralkali industrin. Dioxinhalterna i Vättern ligger däremot i samma nivå som för andra industrialiserade vattendrag, t ex slutänden av Dalälven.



Figur. 3. Karta över Vätternområdet med provpunkterna. Staplarna är dioxinlika PCB halter i sediment på glödförlustbasis. Varje fyrkant representerar 1 pg/g GF.

De högsta dioxinlika PCB halter har hittats i PCB förorenade vattendrag, t ex Järnsjön vid Emån (550 pg/g GF). Järnsjön har kontaminerats med PCB utsläpp från en returpappersfabrik som tog emot PCB-haltig självkopieringspapper i processen. Den relativa andel av TeCB 77 är mycket hög i sediment från Järnsjön, och även i självkopieringspapper. Dioxinlika PCB halter i Vättern ligger inte i samma klass som i Järnsjön men är ändå förhöjd i jämförelse med andra industrialiserade vattendrag, vilket tyder på ett större utsläpp av PCB. Sediment från Munksjön har också en högre andel TeCB 77, jämfört med andra Vättern sedimentprover.

Dioxin och dioxinlika PCB halter i Munksjön och Kåvasjön tyder på att dessa kan vara viktiga källor till dessa substanser i södra änden av Vättern. Men det finns säkert många andra diffusa PCB källor vid Vättern. Den höga halten vid Hjo och även i norra änden av Vättern tyder på detta.

Röding

Fem rödingprover analyserades för enbart dioxiner. Fisken togs 1991 vid Syd Hjo av Livsmedelsverket. Fiskarna vägde mellan 800 och 1700 g och hade kroppslängder mellan 37 och 49 cm. Dioxinhalterna för dessa fem individer var mellan 4,0 och 6,7 pg/g kött och mellan 46 och 70 pg/g fett. Genomsnittsvärden var 5,4 pg/g kött och 54 pg/g fett. Tidigare analyserade Vätternrödingar har haft betydligt högre dioxinhalter. Prover som t ex analyserades 1987 hade halter mellan 14 - 60 pg/g kött och 125 - 260 pg/g fett. Det är inte möjligt att säga om de lägre halterna som hittades i denna studien är kopplad till en minskning i dioxinutsläpp.

Slutsatser

Dioxiner och dioxinlika PCB i Vättern finns främst i sedimenten.

Tidigare dioxinutsläpp från Aspa bruk har minskat under de senaste åren men de dioxiner som tidigare släpptes ut i norra delen kommer att sprida sig till resten av sjön och finnas kvar lång tid framåt. Vi kan förvänta att halterna

kommer att jämnas ut sig i hela sjön nu när den största punktkällan har minskat sina utsläpp.

Munksjön och Kåvasjön fungerar också som utsläppskällor till främst södra delen av Vättern. Källorna till dessa dioxiner är inte kända men kan vara reningsverket, returpappersbruket eller andra industrier runt Munksjön och tippen vid Kåvasjön. Flera sediment, slam och gäddprover har tagits nära ett antal misstänkta källor i Munksjön och Huskvarnaån men de har inte analyserats färdigt ännu.

Dioxinlika PCB halter är lägre än dioxinhalterna i Vätternsediment. Halterna är relativt lika i hela Vättern vilket tyder på många diffusa källor. Den högre andelen TeCB 77 som finns i Munksjöns sediment kan tyda på utsläpp från returpappersbruket. Några prover returpappersmassa har analyserats inom kartläggningsprojektet och även dessa har en högre andel TeCB 77, men halterna är relativt låga. Detta tyder på att PCB-haltig självkopieringspapper kan fortfarande finnas i omlopp där den så småningom hamnar i returpappersuppsamlingarna. När det sedan används i returpappersproduktion släpps PCB ut i processen.

Dioxinhalterna i röding på färskviktsbasis är högre än i gädda p g a rödingens högre fetthalt. En måltid med 100-200 g rödingkött innehåller 540-1080 pg TCDD-ekvivalenter, vilket är uppemot 20-40 % av den rekommenderat tolerabla veckointaget för en 60-kilos person. Statens livsmedelsverk rekommenderar att folk bör äta fisk 2-4 gånger per vecka men att man ska variera konsumtion mellan fet och mager fisk för att minska intaget av organiska miljögifter.

Litteratur

Kjeller, L-O., Kulp, S-E., Bergek, S., Boström, M., Bergquist, P-A., Rappe, C., Jonsson, B., de Wit, C., Jansson, B. och Olsson, M. 1990. Levels and possible sources of PCDD/PCDF in sediment and pike samples from Swedish lakes and rivers. (Part one). Chemosphere 20: 1489-1496.

ORGANISKA KLORFÖRENINGAR I RÖDING FRÅN VÄTTERN

*Östen Andersson och Carl-Eric Linder,
Kemiska enheten 3, SLV*

Inledning

Med början 1979 har Livsmedelsverket vid fyra olika tillfällen undersökt förekomsten av organiska klorföreningar i röding från Vättern. Första gången ingick detta i en större studie av feta fiskarter från såväl kustvatten som insjöar, och undersökningen bedrevs i samarbete med Naturvårdsverket och Naturhistoriska Riksmuséet (1). Vid detta tillfälle analyserades förutom röding, även lax och öring från Vättern. Övriga provtagningar, 1982 och 1987 i samarbete med Kommittén för Vätterns vattenvård respektive 1991, har enbart omfattat röding. Eftersom röding är en förhållandevis fet fiskart, kan den förväntas innehålla högre halter av de fettlösliga organiska klorföreningarna än magrare arter som t ex gädda och abborre.

Studerade föreningar

I ovannämnda undersökningar har huvudsakligen två sorters kemiska substanser studerats, nämligen bekämpningsmedel (pesticider) respektive PCB (polyklorerade bifenyler). De bekämpningsmedel som analyserats är DDT (inkl. nedbrytnings- och omvandlingsprodukterna DDE och DDD), lindan [γ -hexaklorcyklohexan (γ -HCH) inkl. den kemiskt närbesläktade föreningen α -HCH], hexaklorbensen (HCB), dieldrin samt i flera fall även klordanföreningar och toxafen (PCC). Flera av de ovannämnda klorerade bekämpningsmedlen har tidigare flitigt använts inom jord- och skogsbruksnäringen, men har successivt ersatts av andra medel och användningen idag är främst koncentrerad till u-länderna. PCB är en grupp föreningar som på grund av sina kemiska och fysikaliska egenskaper haft ett brett industriellt användningsområde, t ex i

transformatorer, kondensatorer och annan elektrisk utrustning, liksom tillsatsmedel i olika typer av oljor, färger, självkopierande papper mm. I Sverige, liksom i många andra länder, har man alltsedan 70-talet av miljömässiga skäl infört kraftiga restriktioner mot nyanvändning av PCB och även ställt krav på successivt utbyte av äldre PCB-innehållande utrustningar.

PCB liksom de "klassiska" bekämpningsmedlen DDT, lindan m fl, brukar räknas till miljögifterna i vårt samhälle. De är svårnedbrytbara, fettlösliga och har förmåga att anrikas (ackumulera) i näringskedjor, vilket medför potentiella risker för såväl naturen (miljön) som människan. Dessa föreningar, oftast av typen klorerade kolväten, är sällan speciellt akut-giftiga. Allvarigare och svårare ur riskbedömningssynpunkt är att avgöra om skadliga effekter uppstår efter långvarig exponering för de relativt låga halter av dessa föroreningar som förekommer "överallt" i miljön. Detta är vetenskapligt ett mycket komplext och svårt område, och internationella expertgrupper försöker bedöma vilka maximala intag av olika föreningar som kan anses tolerabla ur hälsosynpunkt. Eftersom födan anses vara den primära och klart dominerande exponeringskällan för människan, har man i många länder utgående från ovannämnda högsta tolerabla (acceptabla) intag angivit gränsvärden för vad livsmedlen maximalt får innehålla av olika organiska klorföreningar.

Analysmetodik

I korthet kan den använda analysmetodiken beskrivas på följande sätt. Prov tas från fiskens ryggmuskulatur. Fettet (innehållande de organiska klorföreningarna) i provet isoleras genom extraktion med blandningar av organiska lösningsmedel, hexan/acetone följt av hexan/eter. Det erhållna fett-extraktet upprenas genom behandling med koncentrerad svavelsyra samt fraktionering på aluminiumoxid- och kiselgel-kolonn. Slutbestämning av halterna av de olika organiska klorföreningarna görs med gaskromatografisk analys och användande av en detektor med speciellt hög känslighet för klor-innehållande substanser, tekniken brukar förkortas GC/ECD. För en mera detaljerad beskrivning av analysförfarandet, se (2).

Resultatredovisning och diskussion

Resultaten från 1979 års undersökningar av fisk från Vättern redovisas i Tabell 1. Halterna i lax återspeglar i grova drag fetthaltens betydelse för innehållet av organiska klorföreningar, ju fetare fisk desto högre halter av PCB, DDT etc. Föroreningshalterna i den största (3,8 kg) av de tre undersökta öringarna ligger i nivå med de som uppmättes i lax, medan de två mindre öring-proverna (1,4 resp. 0,71 kg) innehåller betydligt lägre halter. I detta fall förefaller storleken (och därmed troligtvis åldern) vara av större betydelse än fetthalten när det gäller fiskarnas miljögiftsbelastning.

Fiskart	Vikt kg	Fetthalt %	DDT ¹ mg/kg	PCB ² mg/kg	Klordan ³ mg/kg	PCC ⁴ mg/kg
Röding, Okt. -79	1,7	7,0	0,26	0,60	0,011	0,18
Röding, Okt. -79	1,3	3,2	0,17	0,42	0,006	0,14
Röding, Okt. -79	1,2	2,3	0,073	0,15	0,004	0,08
Röding, Okt. -79	0,60	3,2	0,35	0,42	0,014	0,28
Öring, sommar -79	3,8	3,1	0,53	1,3	0,010	0,31
Öring, sommar -79	1,4	2,6	0,067	0,14	0,004	0,06
Öring, sommar -79	0,71	2,0	0,089	0,22	0,004	0,07
Lax, sommar -79	5,1	2,4	0,28	0,53	0,012	0,18
Lax, sommar -79	4,5	2,7	0,22	0,42	0,008	0,16
Lax, sommar -79	4,0	2,8	0,22	0,48	0,007	0,13
Lax, sommar -79	3,4	5,2	0,57	1,1	0,018	0,34

- 1) De angivna DDT-halterna avser summan av DDE, DDD samt DDT.
- 2) Vid bestämning av PCB har Clophen A-50 använts som standard.
- 3) De angivna klordan-halterna avser summan av oxy-klordan, α -klordan, γ -klordan samt trans-nonaklor.
- 4) PCC = Polyklorerade kamfener ("toxafen")

Tabell 1 Halter av vissa organiska klorföreningar i fisk fångad i Vättern 1979. Halterna är angivna på färskviktsbasis.

För halterna i röding föreligger knappast någon påtaglig relation till vare sig storlek eller fetthalt hos fiskarna. Halterna är varierande, dock innehåller det magraste röding-provet genomgående de lägsta föroreningshalterna.

I två prover av röding från sjön Ören (i närheten av Vättern) uppmättes lägre föroreningshalter än genomsnittsnivåerna i Vättern-rödingen (Tabell 2).

Fångstdata	Vikt kg	Fetthalt %	DDT ¹⁾ mg/kg	PCB ²⁾ mg/kg	Klordan ³⁾ mg/kg	PCC ⁴⁾ mg/kg
Röding, Ören maj -79	1,1	3,3	0,048	0,18	0,005	0,09
Röding, Ören maj -79	0,95	4,9	0,065	0,22	0,007	0,12
Röding, St Lule älv sept. -79	0,19	1,3	0,008	0,03	0,003	0,09
Röding, St Lule älv sept. -79	0,18	1,9	0,049	0,06	0,005	0,14
Röding, Fatsjön, Vilhelmina okt. -79	0,14	1,3	0,003	<0,01	<0,001	0,03
Röding, Fatsjön, Vilhelmina okt. -79	0,11	1,7	0,003	0,01	<0,001	0,02
Röding, Långvattnet, Offerdal sept. -79	0,11	1,6	0,034	0,06	0,004	0,19
Röding, Långvattnet, Offerdal sept. -79	0,084	0,94	0,011	0,03	0,001	0,04
Röding, Långvattnet, Offerdal sept. -79	0,078	1,1	0,013	0,03	0,002	0,05

- 1) De angivna DDT-halterna avser summan av DDE, DDD samt DDT.
- 2) Vid bestämning av PCB har Clophen A-50 använts som standard.
- 3) De angivna klordan-halterna avser summan av oxy-klordan, α -klordan, γ -klordan samt trans-nonaklor.
- 4) PCC = Polyklorerade kamfener ("toxafen").

Tabell 2. Halter av vissa organiska klorföreningar i röding fångad i Ören, maj 1979 respektive i norrländska vattenområden, sep. - okt. 1979. Halterna är angivna på fätskviktsbasis.

Med tanke på det begränsade undersökningsmaterialet och spridningen i resultaten för Vättern-röding, är det emellertid vanskligt att avgöra om den observerade skillnaden är statistiskt signifikant. Resultaten i Tabell 2 ger en tydlig indikation på att PCB-halterna är betydligt lägre i röding fångad i norrländska vatten jämfört med Vättern och Ören. För övriga undersökta organiska klorföreningar uppvisar resultaten större spridning, men även i dessa fall är halterna genomsnittligt lägre i de norrländska fiskevattnen. En bidragande orsak till de lägre halterna i norr är naturligtvis att rödingarna därifrån var mycket mindre och magrare än fiskarna från Vättern, men

det förefaller också rimligt att "fjällvärlden" är mindre kontaminerad av miljögifter än jordbruks- och industrilandskapen i södra Sverige.

I Tabell 3 redovisas en sammanställning av 1982 års analysresultat avseende röding från Vättern. Totalt 30 fiskar analyserades individuellt, och resultaten har med hänsyn till fångstplats sammanförts i 6 grupper om vardera 5 fiskar. För varje grupp redovisas halternas medelvärde samt (min-max)-intervall, och resultaten är uppställda i riktning från söder till norr vad gäller fångstplatsernas geografiska belägenhet. Redovisningen i Tabell 3 ger ingen indikation på några påtagliga geografiskt betingade variationer i föroreningshalter i Vättern-röding. I de flesta fall är i stället fiskarnas innehåll av organiska klorföreningar i grova drag relaterat till deras fetthalter.

Fångstdata	Antal	Vikt kg	Fetthalt %	HCB ¹⁾ mg/kg	HCH ²⁾ mg/kg	Dieldrin ³⁾ mg/kg
Rosenlund-Kaptensbo aug. - sept. 1982	5	0,80 (0,66-0,89)	3,8 (2,5-5,4)	0,005 (0,003-0,009)	0,010 (0,007-0,014)	0,003 (0,002-0,005)
Glöbe-Vistakulle-Vittarleden aug. - sept 1982	5	0,61 (0,55-0,71)	2,2 (1,4-3,6)	0,003 (0,002-0,005)	0,005 (0,004-0,008)	0,002 (<0,001-0,003)
Häggeberg-Sjöklara juli 1982	5	0,64 (0,48-0,88)	3,5 (2,3-5,0)	0,005 (0,002-0,012)	0,008 (0,003-0,013)	0,003 (0,001-0,005)
S. Visingsö dec. 1982	5	0,61 (0,49-0,68)	3,1 (2,3-3,4)	0,004 (0,002-0,005)	0,007 (0,005-0,009)	0,002 (0,001-0,004)
SO Iljo sept. 1982	5	0,84 (0,63-1,1)	4,8 (3,1-8,1)	0,005 (0,003-0,007)	0,012 (0,007-0,018)	0,004 (0,002-0,007)
V Berghamn sept - okt 1982	5	0,76 (0,53-0,97)	2,6 (1,2-5,9)	0,003 (0,001-0,007)	0,007 (0,003-0,014)	0,002 (0,001-0,005)

1) HCB = Hexaklorbensen

2) De angivna HCH-halterna avser summan av α - och γ -hexaklorcyklohexan

Tabell 3a. Halter av vissa organiska klorföreningar i röding från Vättern 1982. Halterna är angivna på färskviktsbasis som medelvärden och (min-max)-intervall.

Fångstdata	Antal	Vikt kg	Fetthalt %	DDT ³ mg/kg	PCB ⁴ mg/kg	Klordan ⁵ mg/kg	PCC ⁶ mg/kg
Rosolund-Kaptensbo aug. - sept. 1982	5	0,80 (0,66-0,89)	3,8 (2,5-5,4)	0,28 (0,14-0,38)	0,49 (0,25-0,70)	0,015 (0,007-0,021)	0,27 (0,14-0,37)
Gisebo-Vistakulle-Vätternleden aug. - sept. 1982	5	0,61 (0,55-0,71)	2,2 (1,4-3,6)	0,17 (0,11-0,27)	0,31 (0,19-0,46)	0,008 (0,004-0,015)	0,15 (0,06-0,30)
Häggeberg-Sjödölen juli 1982	5	0,64 (0,48-0,88)	3,5 (2,3-5,0)	0,24 (0,11-0,44)	0,43 (0,19-0,77)	0,013 (0,005-0,022)	0,25 (0,07-0,37)
S. Visingö dec. 1982	5	0,61 (0,49-0,68)	3,1 (2,3-3,4)	0,18 (0,11-0,29)	0,32 (0,21-0,49)	0,011 (0,007-0,017)	0,22 (0,12-0,33)
SO Hjo sept. 1982	5	0,84 (0,63-1,1)	4,8 (3,1-8,1)	0,21 (0,18-0,25)	0,39 (0,35-0,46)	0,015 (0,010-0,021)	0,31 (0,20-0,40)
V Borghamn sept - okt 1982	5	0,76 (0,53-0,97)	2,6 (1,2-5,9)	0,16 (0,081-0,22)	0,29 (0,14-0,41)	0,008 (0,003-0,011)	0,15 (0,06-0,21)

3) De angivna DDT-halterna avser summan av DDE, DDD samt DDT

4) Vid bestämning av PCB har Clophen A-50 använts som standard

5) De angivna klordanhalterna avser summan av oxy-klordan,

α -klordan, γ -klordan samt trans-nonaklor

6) PCC = Polyklorerade kamfener ("toxafen")

Tabell 3b. Halter av vissa organiska klorföreningar i röding från Vättern 1982. Halterna är angivna på färskviktsbasis som **medelvärden** och (min-max)-intervall

I Tabell 4 ges en sammanställning över analysresultaten från 1979, 1982, 1987 respektive 1991 års undersökningar av röding från Vättern. För varje provtagningsår anges medelvärde, median och (min-max)-intervall för vikt (storlek), fetthalt samt innehåll av de olika organiska klorföreningarna. I tabellen återfinns dessutom nu gällande svenska gränsvärden för dessa föreningar i fisk. I hela undersökningsmaterialet förekommer inga överskridanden av gränsvärden, inte ens bland uppmätta max. värden för respektive förening. En översyn av de livsmedels-hygieniska gränsvärdena, som kan komma att medföra vissa sänkningar, pågår för närvarande vid Livsmedelsverket.

Fångstår	Antal analyserade fiskar	Vikt kg	Fetthalt %	HCB1) mg/kg	HCH2 (α+γ) mg/kg	Dieldrin mg/kg	DDT+DDE+DDD mg/kg	PCB3) mg/kg
1979 (okt)	4	1,2 1,2 (0,6-1,7)	3,9 3,2 (2,3-7,0)				0,21 0,22 (0,073-0,35)	0,40 0,42 (0,15-0,60)
1982 (juli-dec)	30	0,71 0,66 (0,48-1,1)	3,3 3,2 (1,2-8,1)	0,004 0,004 (0,001-0,012)	0,008 0,007 (0,003-0,018)	0,003 0,002 (<0,001-0,007)	0,21 0,19 (0,081-0,44)	0,37 0,36 (0,14-0,77)
1987 (nov-dec)	15	0,83 0,77 (0,56-1,3)	2,8 2,7 (1,7-4,0)	0,002 0,001 (<0,001-0,006)	0,003 0,003 (0,002-0,005)	0,001 0,001 (<0,001-0,002)	0,096 0,088 (0,048-0,15)	0,21 0,19 (0,11-0,34)
1991 (jan-maj)	10	1,2 1,2 (0,80-1,8)	13 14 (5,2-22)	0,014 0,009 (0,002-0,052)	0,012 0,013 (0,004-0,019)	0,010 0,008 (0,003-0,023)	0,43 0,38 (0,20-0,99)	0,79 0,79 (0,49-1,1)
Gräns- värde		(högsta halt enligt SLV FS 1983:1)		0,2	0,2	0,1	5,0	2,0

1) HCB = Hexaklorbensen

2) HCH = Hexaklorcyklohexan

3) Vid bestämning av PCB har Clophen A-50 använts som standard

Tabell 4. Halter (medelvärde, median, (min-max)-intervall av vissa organiska klorföreningar i röding från Vättern 1979 - 1991. Halterna är angivna på färskviktsbasis.

Resultaten i Tabell 4 ger vid en hastig överblick intrycket av att föroreningshalterna i Vättern-röding sjunkit under första delen av 80-talet, men sedan stigit och ligger 1991 på ungefär dubbelt så hög nivå som i början på 80-talet. Detta är dock en chimär. Det är uppenbart att undersökningsmaterialet 1991 inte alls är jämförbart med tidigare års provtagningar. I Tabell 4 framgår att fiskarna från 1991 är i genomsnitt ca 3-4 gånger fetare än de som undersöktes 1979, 1982 respektive 1987. Storleken (vikten) på fiskarna har dock inte varierat i så stor utsträckning. Orsaken till de mycket höga fetthalterna i fiskarna från 1991 års undersökning är inte känd.

Hur vanligt förekommande är sådana höga fetthalter i Vätternröding?

Kan det ha något att göra med årstiden för fångst?

Provtagningen 1991 skedde under vinter-vår (januari resp. maj), medan tidigare års provtagningar företagits mestadels under sensommar-höstmånaderna.

Provtagningsår	Antal prov	DDT ¹ mg/kg fett	PCB ² mg/kg fett
1979	4	5,8 (3,1-11)	10 (6,4-13)
1982	30	6,8 (3,1-11)	12 (5,7-23)
1987	15	3,5 (1,7-7,1)	7,5 (3,8-13)
1991	10	3,4 (2,0-7,0)	6,7 (4,8-13)

1) De angivna DDT-halterna avser summan av DDE, DDD samt DDT

2) Vid bestämning av PCB har Clophen A-50 använts som standard

Tabell 5. Halter (medelvärde och (min-max)-intervall) av DDT och PCB, beräknade på fettviktsbasis, i röding från Vättern.

Eftersom organiska klorföreningar som tidigare berörts anrikas i fettvävnaden hos djur, och det aktuella undersökningsmaterialet uppvisar stora variationer i fiskarnas fetthalter, är det lämpligt att jämförelser av föroreningshalter vid olika provtagningstillfällen görs med fettviktsbaserade resultat. Tabell 5 visar en översikt över

uppmätta DDT- och PCB-halter, beräknade på fettviktsbasis.

Resultaten ger en antydning om sjunkande tidstrender för PCB och DDT i Vättern-röding, nedgången framträder tydligast runt mitten av 80-talet (mellan 1982 och 1987), men ingen uppåtgående trend kan noteras i de fettviktsbaserade resultaten från 1991. De tidigare omtalade höga föroreningshalterna (beräknade på färskviktsbasis) i 1991 års fiskmaterial kan alltså relateras till de höga fetthalterna, och kan inte ses som ett tecken på en ökande miljögiftsbelastning i Vättern.

Det bör poängteras att det av flera skäl är vanskligt att dra alltför långtgående slutsatser beträffande tidstrender på basis av här presenterade undersökningsresultat. Inga strikta provtagningskriterier avseende exempelvis fiskens ålder och storlek, årstid för fångst, fångstplats etc. har tillämpats. Fiskmaterialen från olika provtagningsår är bevisligen inte jämförbara vad gäller fetthalter, och frågan är om de extremt feta fiskarna från 1991 i andra avseenden (t ex val av föda) går att jämföra med de magrare fiskar som analyserades i tidigare undersökningar. Analysresultatens spridningsintervall (min-max) är rätt stora, och vid vissa tillfällen har antalet undersökta prover varit relativt begränsat. Det är exempelvis tveksamt om de genomsnittliga DDT- och PCB-halterna för 4 analyserade fiskar 1979 signifikant skiljer sig från motsvarande halter för 30 fiskar i 1982 års undersökning. Spridningsintervallen för DDT-halterna är identiska i de två undersökningarna.

Hälften av 1991 års prover analyserades även med avseende på dioxiner vid Institutet för miljö kemi, Umeå Universitet. Halterna varierade mellan 4,0 - 6,7 ng TCDD-ekv./kg med ett medelvärde på 5,4 ng TCDD-ekv./kg. I en tidigare undersökning av dioxinförekomst i Vätternröding uppmättes mycket höga halter, upp till 60 ng/kg, framför allt i stora fiskar med vikter på 4 - 6 kg (3). För jämförelsens skull kan nämnas att dioxinhalten i fet Östersjöfisk, t ex strömming, brukar variera mellan 5 - 20 ng TCDD-ekv /kg.

Sverige har i likhet med många andra länder inget gränsvärde för dioxiner i fisk, men Livsmedelsverket rekommenderar i sina allmänna råd om konsumtion av fisk att röding från Vättern, liksom strömming, vildfångad lax och havsöring från Östersjön och Bottniska viken inte bör konsumeras mer än i genomsnitt två gånger i veckan (4).

Slutsatser

Undersökningarna av PCB, DDT och vissa andra organiska klorföreningar i röding från Vättern visar att samtliga funna halter ligger under gällande livsmedelshygieniska gränsvärden. Halterna av miljögifter varierar dock ganska mycket beroende på fiskarnas storlek (vikt) och framför allt fetthalt. Analysresultaten indikerar en sjunkande trend för PCB- och DDT-halterna, på fettviktsbasis räknat, i Vättern-röding under 1980-talet.

Med anledning av den totala belastningen av klorerade miljögifter, framför allt relativt höga dioxinhalter, rekommenderar Livsmedelsverket att man inte bör äta röding från Vättern mer än i genomsnitt två gånger per vecka.

Referenser

1. Andersson, Ö., Linder, C-E., Olsson, M., Reutergårdh, L., Uvemo, U-B. and Wideqvist, U. (1988).
Spatial Differences and Temporal Trends of Organochlorine Compounds in Biota from the Northwestern Hemisphere.
Arch. Environ. Contam. Toxicol. 17, 755 -765.
2. Andersson, Ö., Linder, C-E. and Vaz, R. (1984)
Levels of Organochlorine Pesticides, PCBs and Certain Other Organohalogen Compounds in Fishery Products in Sweden, 1976 - 1982.
Vår Föda 36, suppl. 1, 7 - 11.
3. Nordisk riskbedömning. Rapport från en nordisk expertgrupp
NORD 1988:49. Nordiska Ministerrådet, Köpenhamn 1988.
4. Statens Livsmedelsverks kungörelse med allmänna råd om konsumtion av fisk. SLV FS 1991:25 (1991).

PCB I FOGMASSOR

Tommy Hammar

Länsstyrelsen i Kalmar län
391 86 KALMAR

Förbud mot användning och import av kemikalier är inte tillräckligt för att förbättra situationen i miljön. Detta gäller framför allt ämnen som används i flera olika produkter och där produkten mer eller mindre okontrollerat sprids ut i samhället. En sådan produkt är fogmassor i hus byggda under 1960- och 1970-talet. Vid rivning eller utbyte av fogmassor hanteras de gamla resterna, som innehåller betydande mängder PCB, med bristande kunskap om miljöfarlighet och hamnar på soptippar, i förbränningsanläggningar och i dagvatten. Denna kunskapsbrist är sannolikt en av orsakerna till att PCB-halterna i miljön inte sjunker lika snabbt som DDT-halterna. Detta är mycket allvarligt eftersom de senaste årens forskning har klargjort att PCB kvarstår som ett av våra allvarligaste miljögiftsproblem och de hittillsvarande insatserna har inte lett fram till den förbättring av tillståndet i miljön som varit önskvärd.

Introduktion

PCB har tillverkats industriellt sedan 1929. Under 1960-talet ökade produktionen kraftigt för att kulminera under början av 1970-talet. Den sammanlagda världsproduktionen uppskattas till cirka 1,5 miljoner ton PCB (Landner, 1992). I Sverige har någon produktion av PCB inte skett. Importen av PCB kan uppskattas till mellan 8000 - 10000 ton (Jensen, 1972 och Reutergårdh, 1988).

PCB är ett mycket stabilt ämne, som i liten utsträckning påverkas av väder och vind, kemikalier eller mikroorganismer som svampar och bakterier. Denna egenskap gjorde ämnet användbart som mjukgörare i plaster, lim, färg och tätningsmassor. Den största användningen har dock varit i kondensatorer, transformatorer och andra elektriska utrustningar som

isolerings- och kylmedel (Durfce et al, 1976 och NAS, 1979).

1966 upptäcktes att PCB finns spritt i vår miljö och kort därefter fann man även PCB i människa (Jensen, 1972). PCB påverkar immunförsvar och fortplantning och de flesta forkningsresultaten tyder på att PCB är en av huvudorsakerna till den tillbakagång av gråsäl och utter som skett (Jensen et al, 1977 och Statens naturvårdsverk, 1989a). När det upptäcktes att PCB var vida spritt i miljön förbjöds användningen av ämnet. Det enda undantaget var inom elindustrin, där ämnet användes inkapslat och inga goda ersättningar fanns. Förbudet gäller sedan slutet av 1972.

Användningen av PCB-haltiga fogmassor var störst från slutet av 1950-talet fram till 1972 (Burström, 1992). Fogmassor av tiokoltyp användes för tätning mellan fasadelement. Inom byggbranschen fanns ytterligare två viktiga användningsområden, golvfärg och isolerrutor. Golvfärg var av akryltyp med kvartsand som fyllnadsmedel. Den användes främst inom livsmedelsindustrin. Isolerrutor limmades med en PCB-haltig förseglingsmassa (Hammar, 1990).

Belastning

En enstaka undersökning av halten PCB i utomhus- och inomhusluft, utanför och inne i ett flerfamiljshus med fogmassa innehållande cirka 20-viktprocent PCB (Hammar, 1992), visar att PCB avgår från fogmassor (Burkhard et al, 1990). Halten i inomhusluften mätt under en tremånaders period var 80 ng total-PCB/m³ och i utomhusluften 4,6 ng total-PCB/m³. Detta kan jämföras med en förväntad bakgrundshalt i utomhusluft på 0,01 - 0,3 ng total-PCB/m³ (Broström-Lundén, 1991 och Larsson et al, 1989). PCB-intaget via luft från fogmassor blir alltså klart kvantifierbar, men betydligt lägre än vad vi får i oss via livsmedel (Statens naturvårdsverk, 1989b).

En grov uppskattning av det årliga bidraget till luft från fogmassor ger till resultat en mängd mellan 0,1 och 1 ton PCB. Här har antagits att det finns kvar 100 - 500 ton PCB i fogmassor och att den årliga emissionen är 0,1 - 0,2

procent av denna mängd (Hammar, 1992). Ett årligt bidrag i denna storlek skulle utgöra 2,5 - 25 procent av bakgrundsnedfallet i Sverige, 4 ton PCB/år uppmätt under 1984/1985 (Larsson et al, 1989). Ett årligt tillskott av denna storleksordning skulle vara otillfredställande, bland annat mot bakgrund av att halterna av PCB i fisk från Östersjön bör minskas ytterligare 5-10 gånger i förhållande till nuvarande halter (Olsson et al, 1974, Jensen et al, 1977 och Bignert et al, 1990). Motsvarande förhållande gäller även för många av våra mera näringsfattiga inlandsvatten (Statens naturvårdsverk, 1989a).

Åtgärder och kostnader

Till ovanstående skall också läggas avfallshanteringen av fogmassor innehållande PCB. Avfallsfrågan är av central betydelse för att förhindra påverkan på hälsa och miljö, både på kort och lång sikt. PCB-problemet kommer att finnas kvar under lång tid då stora mängder PCB är tillfälligt bundna i produkter ute i samhället. Mängden PCB har uppskattats till 70-190 ton i flerfamiljshus byggda av element (Boije, 1993). Informationen om och tillsynen över avfallshanteringen underlättas betydligt om utbyte, insamling av avfall och slutligt omhändertagande sker inom en begränsad tidsperiod.

Om man väger ihop hälso-, miljö- och avfallsfrågan med de åtagande vi gjort, via bland annat Helsingforskommissionen (Helsingforskommissionen, 1985), att förhindra att PCB släpps ut till luft, vatten eller på annat sätt, bör kraftfulla åtgärder sättas in för att förhindra att PCB i fogmassor påverkar vår hälsa och vår miljö.

Genomförda åtgärder har visat att kostnaden för att omhänderta PCB kan bli upp till 500 gånger lägre om det görs direkt, än om åtgärder vidtas efter det att PCB spridits ut till miljön, för att förhindra att PCB ytterligare sprids från t ex sjöars och vattendrags bottensediment (Hammar, 1992). Dessutom innebär sådana åtgärder ingen slutgiltig lösning, eftersom det ännu inte finns beprövad teknik att bryta ned PCB, som är ekonomiskt försvarsbar, utan det normala är att lägga upp PCB-förorenade

sediment i deponier. Effektiviteten att ta hand om PCB blir givetvis också lägre. Vid en viss halt av PCB blir kostnaden för hög för att någon åtgärd skall kunna vidtas. Men denna halt av PCB innebär inte att störningar på naturen samtidigt upphör. Det kan innebära att miljön utsätts för störningar under mycket lång tid innan halterna når en nivå där störningarna upphör.

Förslag till åtgärder som bör vidtas är att Naturvårdsverket utfärdar föreskrifter om uppgiftsskyldighet för rivningsavfall som klassas som miljöfarligt och att lagstiftningen ändras så att miljöbesiktning av byggnader kan krävas inför ombyggnad och rivning (Sigfrid, 1993).

"Det finns inga fria nyttigheter. Frågan är inte om vi får betala när miljön föröds. Frågan är när, hur och vilka, som tvingas betala".

Miljöminister Olof Johansson, förord till Miljöskulden (Jernelöv, 1992).

Referenser

Bignert, A., Odsjö, T. and Olsson, M., 1990. The need for Adequate Biological Sampling in Ecotoxicological Investigation. PMK-övervakning av miljögifter i levande organismer. Statens naturvårdsverk Rapport 3958, sid 24-36.

Boije L. och Markensten H., 1993. Miljöprogrammets giftiga baksida, PCB i fogmassor i flerfamiljs clementhus 1957 - 1972, 5-poängs arbete. Tema Vatten i Natur och Samhälle, Universitetet i Linköping.

Broström-Lundén, E., 1991. Mätningar av organiska föreningar i luft och deposition vid svenska västkusten. IVL Rapport B 1019.

Burkhardt, U., Burk, M., Balfanz, E. und Leidel, I., 1990. Innenraumbelastung durch Polychlorierte Biphenyle (PCB) in dauerelastischen Dichtungsmassen. Manuskript via Sveriges tekniska attachéer.

Burström, P-G., 1992. Fogmassor i hus/Miljöfarligt avfall. Tekniska Högskolan i Lund.

Durfee, R. L., Contos, G., Whitmore, F. C., Bowles, J. D., Hackman, E. E. and Westin, R. A., 1976. USEP 17 Report No 56010-16-007.

Hammar, T., 1990. PM om olika användning av PCB fram till 1972. Länsstyrelsen i Kalmar län, dnr 2411-12558-90-00-020, dat 26 okt. 1990.

Hammar T., 1992. PCB i fogmassor. Länsstyrelsen i Kalmar län Informerar 1992:10.

Helsingforskommissionen, 1985, Helsingforskonventionen, bilaga I.

Jensen, S., 1972. The PCB story. *Ambio*: 1, 123-131.

Jensen, S., Kilström, J. E., Olsson, M., Lundberg, C. and Arberg, J., 1977. Effects of PCB and DDT on mink (*Mustela Vision*) during the reproductive season. *Ambio* 6, 239.

Jernelöv A., 1992. Miljöskulden - En rapport om hur miljöskulden utvecklas om vi inget gör. SOU 1992:18.

Kafkas Y., 1993. PCB-innehållande fogmassor i Stockholm - En probleminventering. 5-poängs examensarbete. Naturgeografiska Institutionen. Stockholms universitet.

Landner, L., 1992. Långlivade organiska ämnen som kan bli nya miljöproblem. Statens naturvårdsverk Rapport 4053.

Larsson, P. and Okla, L., 1989. Atmosphere Transport of Chlorinated Hydrocarbons to Sweden in 1985 compared to 1973. *Atmospheric Environ.* Vol 23, No 8 pp 1699-1711.

NAS, 1979. Polychlorinated Biphenyls. National Academy of Science. Washington DC, 181p.

Olsson, M., Johnels, A. G. and Vaz, R., 1974. DDT and PCB levels in seals along the east and west coasts of Sweden. Statens naturvårdsverk PM 420.

Reutergårdh, L., 1988. Identification and Distribution of Chlorinated Organic Pollutants in the Environment. Statens naturvårdsverk Rapport 3465.

Sigfrid L., 1993. Miljöstörande material i rivningsavfall. Stiftelsen REFORSK FoU nr 81.

Statens naturvårdsverk, 1989a. Viltnytt nr 27.

Statens naturvårdsverk, 1989b. Slam - Livsmedelstoxikologiska aspekter på rötslam i jordbruket. Statens naturvårdsverk Rapport 3623.

MINSKADE KLORUTSLÄPP FRÅN ASPA BRUK

*Dan Björk, Aspa Bruk
Munksjö AB*

Introduktion

Vid norra Vättern ligger Aspa Bruk, en sulfatmassafabrik med en kapacitet på cirka 120 000 ton massa per år.

Då massaproduktionen startades år 1928 låg produktionen på en betydligt blygsammare nivå, ungefär 6000 ton per år. På den tiden tillverkades enbart oblekt massa, men då liksom nu, enligt sulfatmetoden. Under årens lopp byggdes fabriken ut och försågs på 50-talet även med ett första blekeri. Den sista stora utbyggnaden skedde 1972-74, då kapaciteten fördubblades. Vid denna modernisering av fabriken installerades också världens första syrgassteg för fullskaleproduktion. Detta steg övertog en stor del av blekeriets arbete med att frigöra cellulosan i veden, och innebar att den specifika klorförbrukningen sänktes med nära 50 % till 70-talets nivå på ungefär 50 kg klor per ton massa, "ptm". Syrgassteget placerades också processmässigt i det så kallade "slutna systemet" vilket innebär att avluten därifrån förs med motströmstvättningen till förbränning i sodapannan.

Under första halvan av 80-talet skulle verksamheten vid Aspa omprövas av Koncessionsnämnden. Det stod ganska snart klart att en av huvudfrågorna skulle bli utsläpp till vatten av klororganiska föreningar. Trimningar av processen och installation av styrutrustning för klorsteget bidrog till att klorförbrukningen i mitten av 80-talet sjunkit till 35-40 kg klor ptm.

1988 beslöts om investering i ett trycksatt EOP-torn. Detta skulle avlasta en del av klorstegets arbete i blekeriet, och installationen under sommaren 1988 blev även denna, den första i sitt slag. Resultatet i form av minskad klorförbrukning översteg våra förväntningar, då nu en nivå kring ca 20 kg klor ptm kunde hållas. Detta innebar också att vi redan då klarade av utsläppsgränsen gällande

från 1992 avseende TOCl, som föreskrevs i regeringsbeslutet från aug. 1988.

(TOCl är ett mått på mängden klororganiska föreningar i avloppsvattnet.) I detta beslut angavs gränsen från och med 1992 till 1,5 kg TOCl ptm. Med beslutet följde dock även ett utredningsuppdrag, i vilket en metod för att nå 0,5 kg TOCl ptm från 1995 var målet.

0,5 kg TOCl

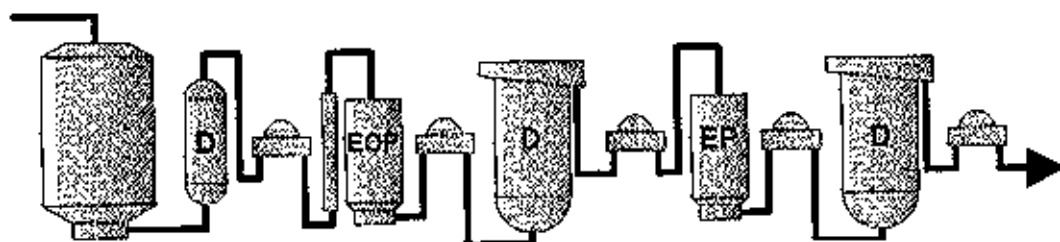
Utredningen beträffande 0,5 kg TOCl ptm från 1995 skulle tillställas Koncessionsnämnden redan vid halvårsskiftet 1991 så tiden för detta var knapp.

Prenox, som var ett av alternativen bedömdes vara mycket dyrt och oprövat. Det skulle kanske också inverka på driften i det övriga "slutna systemet".

Ett mer realistiskt alternativ för oss var att prova en bleksekvens där klordioxid helt ersatte klormängden i första bleksteget, en s k 100 % D-sekvens, vilken framgår av figuren nedan.



100 % D 1989



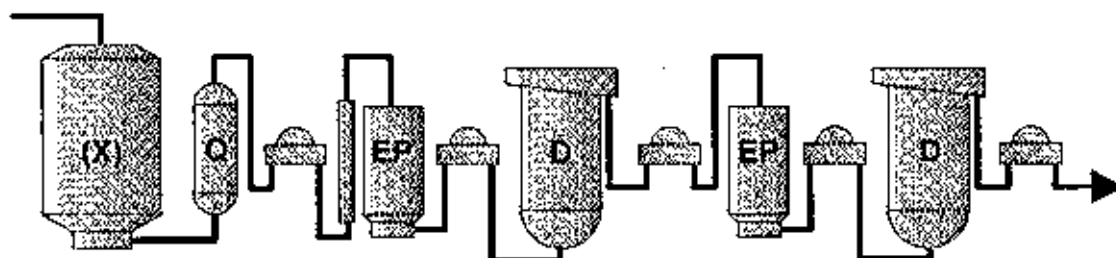
1989 gjordes ett sådant fabriksförsök, men resultaten pekade tyvärr mot en nivå på TOCl som var ca 50 % högre än målet. Resultatet mätt som AOX var 1,1 kg AOX ptm. (AOX är nuvarande metod att mäta mängden klorerade organiska föreningar och förhållandet AOX/TOCl är för Aspa ca 1,4).

Lignox

Under sommaren 1989 presenterade så EKA Nobel sin patenterade metod, Lignox, som ett sätt att nå regeringens mål på 0,5 kg TOCl ptm. Denna bygger på ett kraftigt peroxidsteg med efterföljande sekvens D-EP-D. För att peroxiden inte skall förstöras krävs en behandling av massan för att få bort en del metalljoner. Detta sker i Lignox-processen med ett EDTA-steg, ett komplexbildarsteg. Flödesschema över processen framgår ur figuren nedan.



ASPA BRUK - BLEKERI Lignox ECF



Ett första fabriksförsök utfördes hösten -89 i samarbete med Eka, och resultatet blev bra med avseende på AOX, nämligen ca 0,3 kg AOX ptm. Dock förbrukades, liksom i fallet 100 % D mera klordioxid än vad Aspas generering klarade av för full massaproduktion, men trots allt hade regeringens mål uppfyllts.

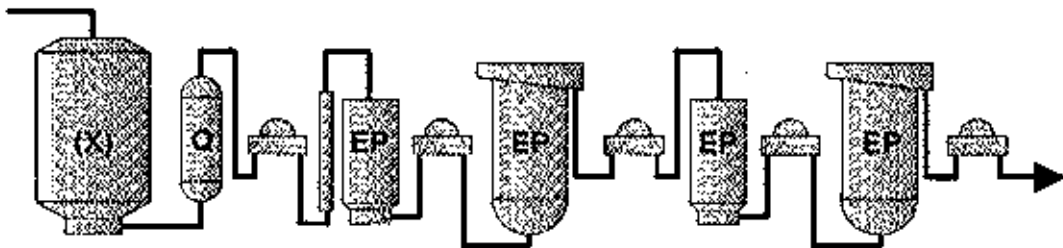
Lignox idag

Vid försöken under hösten -89 såg vi att massan redan efter peroxidsteget var så ljus att den kanske skulle kunna marknadsföras som en halvblekt variant. Det beslöts därför att nästa Lignox-försök skulle ske utan efterföljande klordioxidsteg, men med en förlängd reaktionstid för peroxidsteget. Denna mer eller mindre kommersiella kampanj utfördes under febr. 1990 och därefter vidtog en intensiv bearbetning av marknaden, främst i England och Tyskland.

Marknaden har sedan ökat succesivt, liksom kraven på högre ljusheter. Med ytterligare förlängning av uppehållstider, bättre styrning och mera erfarenheter, har ljushetsnivåerna på massan höjts från ca 70 % ISO till en ljushet överstigande 80 % ISO, med toppar upp mot 85 % ISO. För peroxidbehandlingen utnyttjas idag därför även de "gamla" D-tornen vilket framgår av nedanstående bild.



ASPA BRUK - BLEKERI Lignox TCF



Denna utveckling av Lignox, d v s utan klordioxid, har lett till att processen numera förknippas enbart med s k TCF-massor, d v s massor blekta utan användning av några klorhaltiga blekmedel överhuvudtaget.

Slutningar

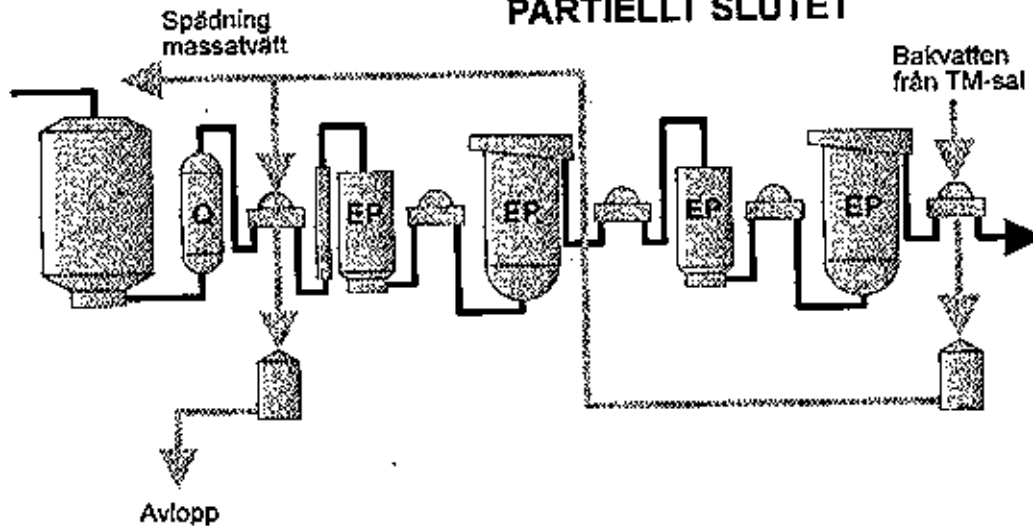
Eftersom avlutar i TCF-processen ej innehåller klorider, såg vi tidigt en potentiell möjlighet för blekerislutning, d v s att inlemma blekeriets filtrat i det "slutna systemets" motströmstvätt. Det första försöket med återtagning av filtrat från peroxidsteget gjordes på hösten 1991. Försöken fortsatte under 1992 då ca 50 % av filtratet från detta steg kunde användas som tvättvätska i det slutna systemet.

Principen för denna slutning framgår av bilden nedan.



ASPA BRUK - BLEKERI

PARTIELLT SLUTET

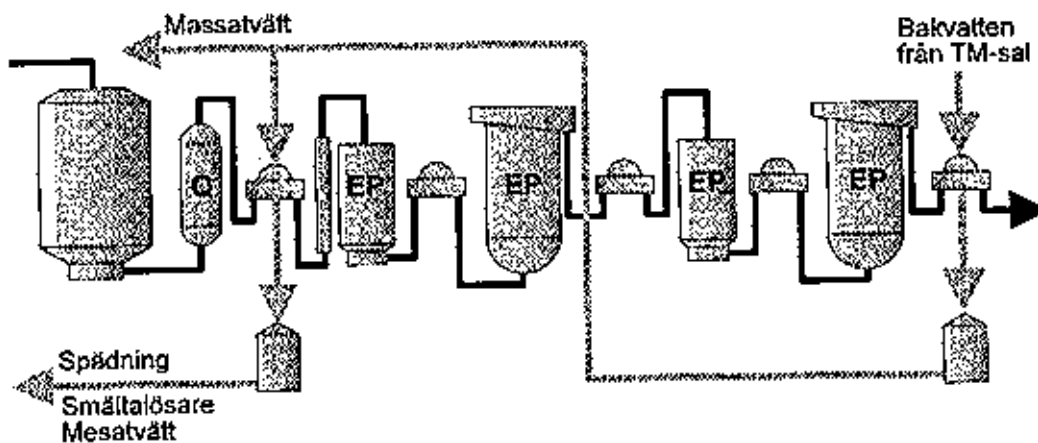


Resultatet i form av COD-reduktion blir ca 12 kg COD p_{tm} mindre än vid helt öppet blekeri. En framtida ökande slutningsgrad behöver även omfatta filtrat från EDTA-steget och vissa försök har redan påbörjats under 1993. Ett möjligt processschema återfinns i bilden nedan.



ASPA BRUK - BLEKERI

FRAMTIDA SLUTET BLEKERI



Med detta system finns potential för ytterligare COD-reduktion, och försöken väntas pågå under hösten.

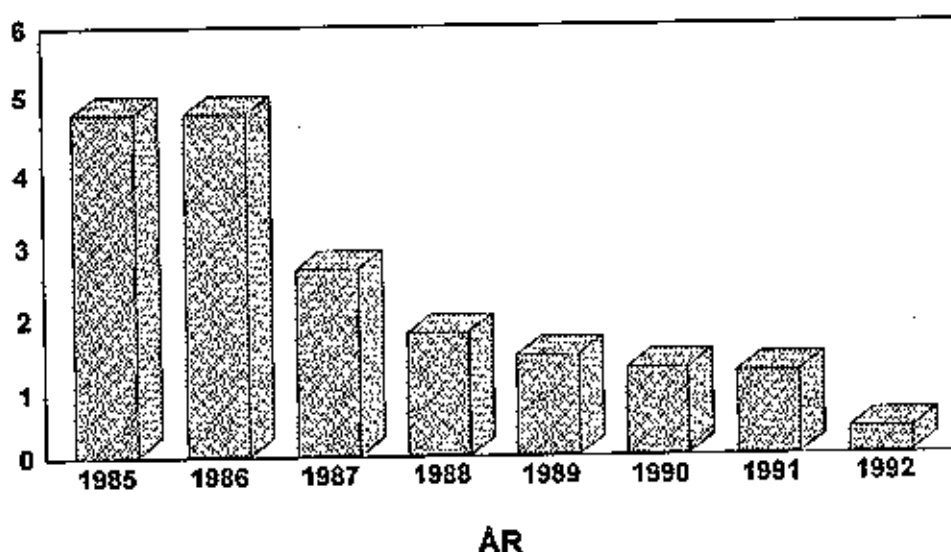
ECF vid Aspa idag

Styrkta av marknadsframgången med Lignoxmassan, beslöts under sommaren 1991 att stoppa produktionen av klorblekt massa, och helt satsa på TCF. Ett bakslag i TCF-marknaden skedde dock under vintern 1992. Starka krafter på kontinenten propagerade för ECF, som ett likvärdigt alternativ till TCF, miljömässigt. Detta, tillsammans med det allmänt dåliga konjunkturläget, tvingade oss att återgå till blekning med klorhaltiga kemikalier igen, dock utan elementärt klor, (s k ECF-massa). Vi valde varianten med 100 % D. För att kunna producera denna ekonomiskt, investerades i utbyggnad av kapaciteten för klordioxidgenerering under sommaren 1992. Med ytterligare investeringar i blekeristyrning har vi nu också med denna ECF-variant klarat regeringens mål på 0,5 kg TOCl, motsvarande 0,7 kg AOX ptm. Utvecklingen under de senaste 8 årens AOX-utsläpp vid produktion av helblekt massa, d v s massa blekt med klorhaltiga kemikalier framgår ur diagrammet nedan.



AOX - REDUKTION ASPA BRUK

AOX, kg ptm HELBLEKT



Lab försök har också visat att extern behandling av detta blekerifiltrat med natronlut kan sänka denna låga nivå ytterligare. Installation av detta förfarande har skett under våren -93 för fortsatt utvärdering i full skala.

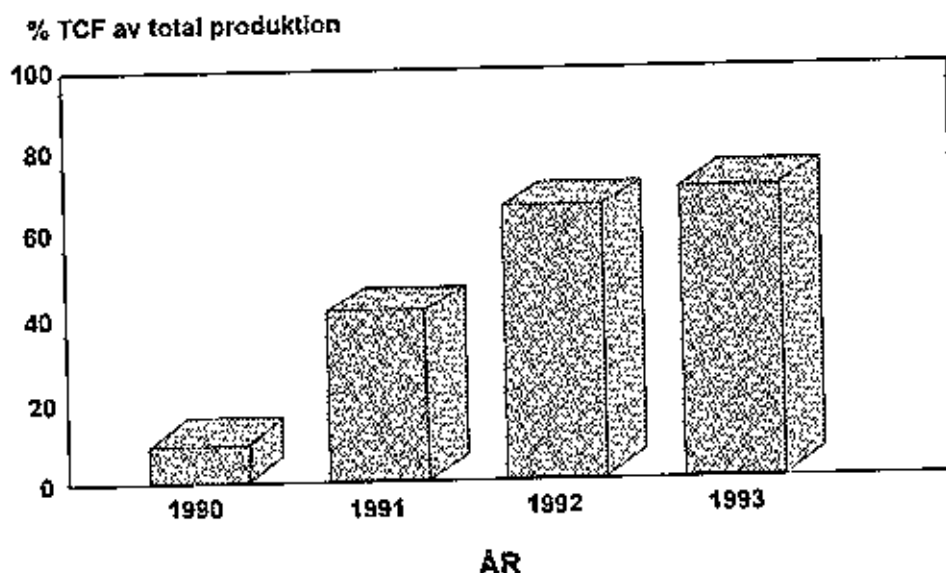
Summering

En sammanfattning av de senaste årens produkt- och processutveckling vid Aspa mot lägre AOX-utsläpp visas på sista sidan i detta föredrag. Av denna framgår att perioden präglats av ett intensivt utvecklingsarbete, vilket bland annat lett fram mot en ny massakvalite, TCF, med ett AOX-utsläpp på 0 kg ptm. För helblekt massa, numera ECF, har dessa utsläpp kunnat minskas till en nivå på ca 0,3 - 0,5 kg ptm. Slutningar utförda under TCF-perioden har dessutom kunnat sänka utsläpp av COD, och ytterligare försök kan förhoppningsvis resultera i mycket låga utsläpp. Marknaden har under denna period svängt fram och tillbaka, både totalt sett och mellan olika massakvaliteter. Andelen TCF-massa producerad vid Aspa har dock hittills haft en ökande tendens vilket åskådliggörs i diagrammet nedan. Vår förhoppning är att denna trend inte skall brytas.



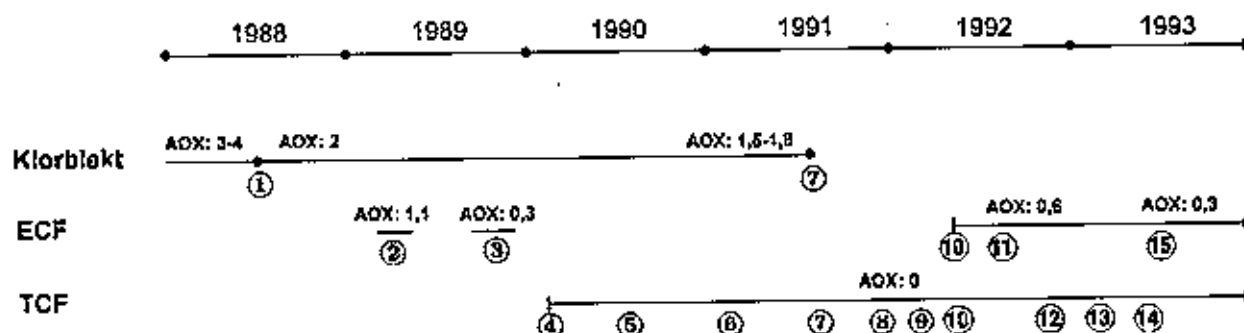
MUNKSJÖ
ASPA BRUK

ANDEL TCF-MASSA





PRODUKTUTVECKLINGEN I ASPA 1988 - 1993



1. Start EOP-steg.
2. Försök med 100% D-sekvens.
3. Försök med Lignox[®]-90.
4. Försök med Lignox[®]-70.
5. Fortsatta kampanjer med Lignox[®]-70 och marknadsintroduktion.
6. Fortsatta kampanjer och ljusheten på massan utvecklad till Lignox[®]-75.
7. Explosionsartad efterfrågan på TCF-produkter. Beslut att stoppa produktion av klorblekt massa.
8. Första slutningsförsöket.
9. Fortsatta slutningsförsök och utveckling mot Lignox[®]-80.
10. Kraftig svacka i efterfrågan på TCF, beslut att köra helblekt massa med 100% D-sekvens (ECF).
11. Anläggning för generering av klordioxid ombyggd för kontinuerlig drift med högre kapacitet.
12. Marknaden för TCF börjar återhämta sig. Lignox[®] körs partiellt slutet.
13. Första Lignox[®]-85 körs fram.
14. Korta prov att återta EDTA-filtrat.
15. Anläggning för extern reduktion av AOX tas i bruk.

ECF- OCH TCF- MASSA - VAD BETYDER DET FÖR MILJÖN?

Nils-Gösta Vannerberg, Eka Nobel

Inledning

Alla förändringar, såväl de vi uppfattar som "naturliga" som de orsakade av industriell verksamhet, påverkar miljön ogynnsamt. Den fördelen har industriprocesser att vi ofta fritt kan välja den ena eller den andra och därmed ta den process som gör minst skada på miljön.

Ingenting uppfinnes för sina fels skull utan för sina förtjänsters. Vitt papper medger god informationsöverföring från människa till människa. Det ger ett rent emballage för livsmedel och rena hygienprodukter. Det är ett gott material som ingen kan tänka sig leva utan. Det är processerna att framställa det vita pappret som skall diskuteras.

Ved

Allt svensktillverkat papper kommer ursprungligen från ved. Ved består av cellulosa, hemicellulosa och lignin (figur 1)

Trä består av

<u>Ämne</u>	<u>Färg</u>	<u>Hållfasthet</u>
<i>Cellulosa</i>	<i>färglös</i>	<i>stor</i>
<i>Hemicellulosa</i>	<i>färglös</i>	<i>ingen</i>
<i>Lignin</i>	<i>gulbrun</i>	<i>liten</i>

Figur 1. Beståndsdelar i ved

Dessutom tillkommer andra produkter, exempelvis fett-hartssyror. Cellulosa och hemicellulosa är polysackarider besläktade med socker och stärkelse. De kemiska bindningarna gör att cellulosa till skillnad från stärkelse kristalliserar lätt och bildar starka, hållbara fibrer. Cellulosafibern limmas ihop av ligniner och hemicellulosa till trä. Hög böjstyvhet och hög hårdhet är önskvärda egenskaper hos ved, men inte hos papper.

Papper

Om man avlägsnar lignin och hemicellulosa får man rena cellulosa-fibrer som lätt binds tillsammans av vätebindningar. Detta material har liten böjhallfasthet, men stor draghallfasthet. Detta kallas kemisk massa.

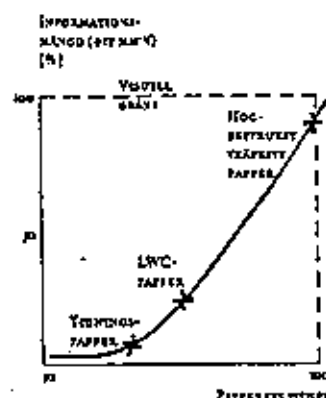
Man kan även frilägga cellulosa-fibreerna mekaniskt. Den pappersmassa man åstadkommer på det sättet, kommer alltid att innehålla lignin. Det bleks innan användningen. Detta är en verklig blekning, som avlägsnar färgbärande, kromoforena (figur 2).

		Blekning
Kemisk massa	Blekning	= eliminering av lignin
Mekanisk massa (CTMP mm)	Blekning	= eliminering av färgade grupper i lignin

Figur 2. Blekning

Vitt, rent papper behövs därför att:

- vitt papper ger hög informationstäthet (figur 3)
- vitt papper innehåller inga föroreningar
- vitt papper är en del av den västerländska kulturen.



Figur 3. Vithetens betydelse för informationsöverföringen

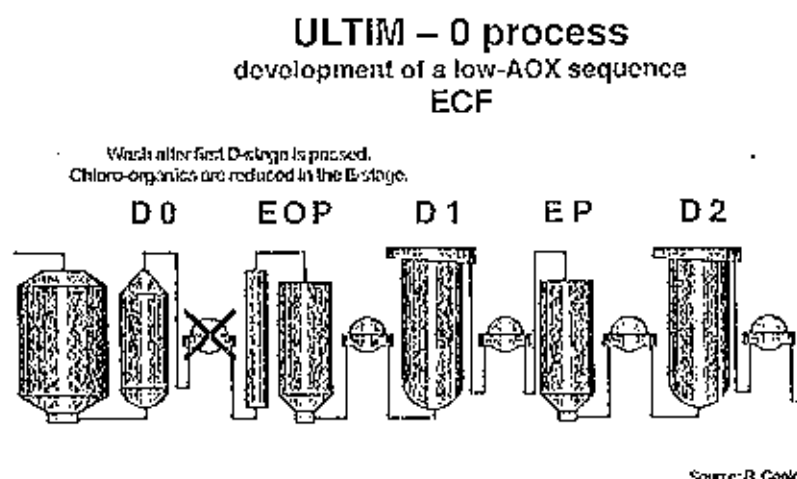
Dagens debatt gäller i mycket liten grad om blekt kemisk massa är nödvändig eller ej. Diskussionen gäller hur man skall bleka, dvs bli av med restligniner och hartsprodukter från den kokta massan.

Blekprocesser

Ur industrins synpunkt är det funktionen (kvalitet på arbete och produkt) effektiviteten (priset för funktionen) som är det viktiga. Om blekarbetet utföres av den ena eller andra molekylen kan synas vara likgiltigt.

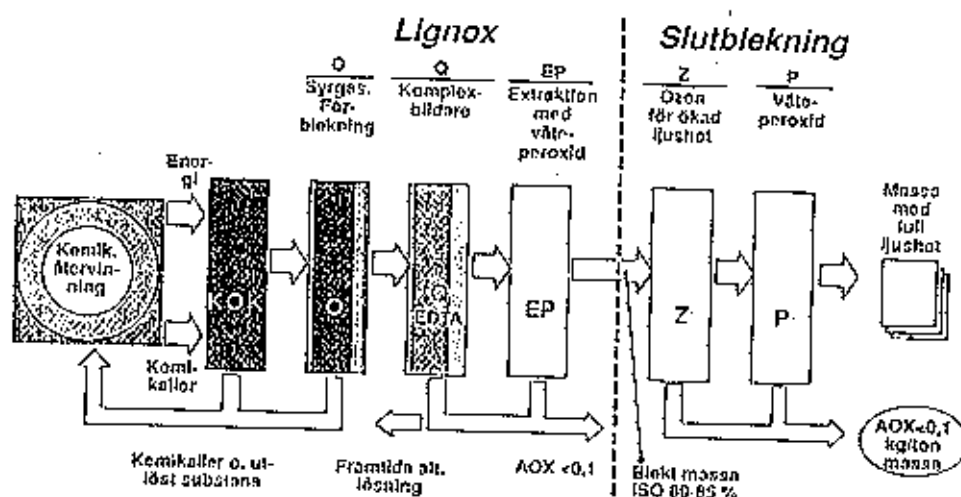
En industri måste till skillnad från människor i allmänhet och politiker i synnerhet tänka långsiktigt. ASPA är ett gammalt bruk. STORA, Sveriges största cellulosaföretag, grundades 1289. Eka startade 1895. Alla dessa kommer att överleva oss och det är således viktigt att de processer industrierna använder är förenliga med en hållbar utveckling. Det är därför vi måste granska ECF- och TCF- processerna. Det är därför vi måste se om vi inte kan se den slutgiltiga lösningen på massatillverkningens miljöproblem oavsett ECF- eller TCF-blekning.

Ved behandlas efter kokning med vätesulfid, natriumhydroxidlösning med syrgas, och blekes sedan till full ljushet (figur 4).



Figur 4. ULTIM-0 processen

ECF innebär blekning med kloridioxid, syrgas och väteperoxid. TCF innebär blekning med ozon, syrgas och väteperoxid. I tabell 1 kan vi finna en jämförelse mellan avloppsvatten vid tillverkning av ECF- respektive TCF-massa liksom några egenskaper de massor man erhåller vid ECF:s respektive TCF:s processer.



Figur 5. Totalt klorfri blekning

Som framgår av tabell 1 finns det intressanta skillnader både mellan produkterna (massorna) och processerna mellan ECF och TCF.

	EFC	TCF
Avlopp		
COD	35 kg/t	35 kg/t
AOX	0,2 kg/t	0,01 kg/t*
Klorat	---	----
Dehydroabeteinsyra	0,2 g/t	0,9 g/t
Påverkan på fisk	ingen	betydlig
Påvekan på kräftdjur	betydlig	stor
Massan		
AOX	0,08 kg/t	0,02 kg/t
Ljus	90 ISO	85 ISO
Ligninhalt (kappa)	0,7	3,0

*)Naturligt processvatten

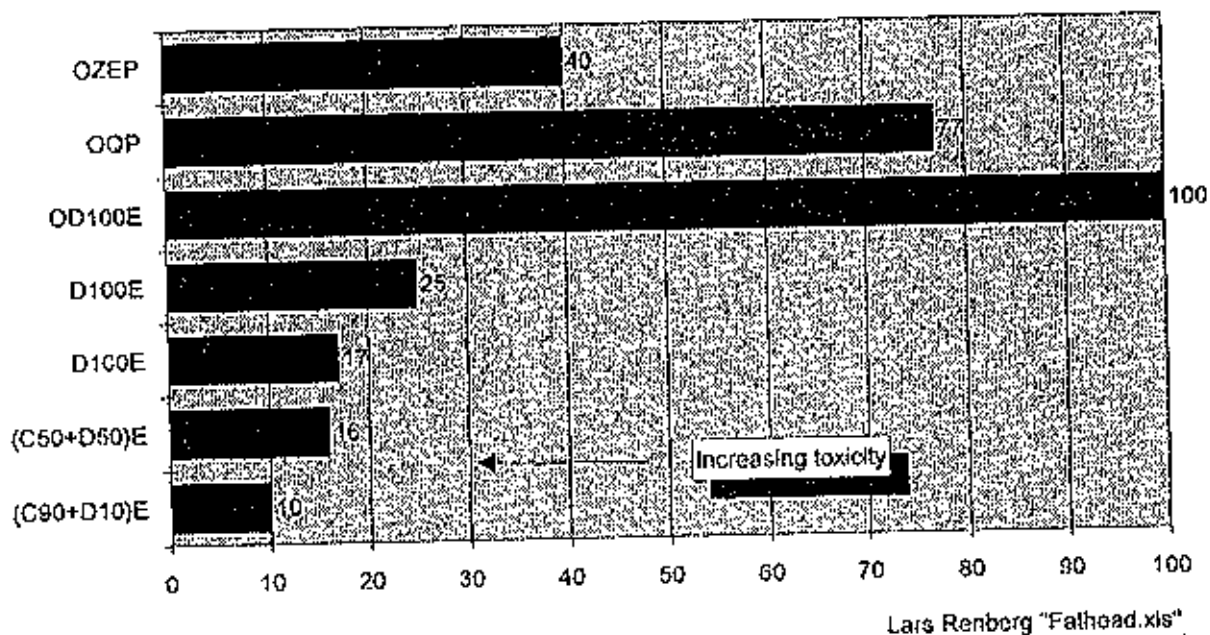
Tabell 1. Jämförelse mellan ECF- och TCF-avlopp och massor.

Processer

Avloppsvattnet från TCF-processen innehåller enbart så mycket och till och med ibland mindre AOX än vad som finns i det naturliga processvattnet. Det förutsättes dock att processvattnet inte är förklorerat. TCF-vattnet innehåller mera hartssyror än

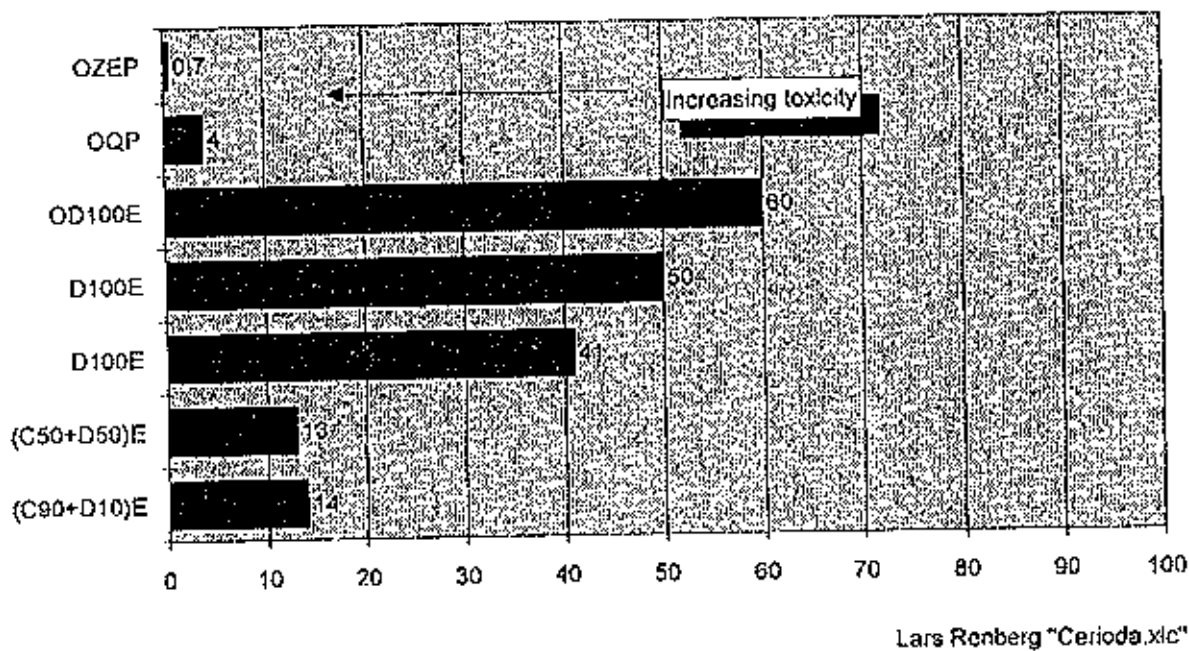
ECF-vatten och påverkar fisk(figur 6) och kräftdjur(figur 7) negativt, till och med mycket negativt (O'Connor 1993)

Fathead minnow (fish) EC25%



Figur 6. Toxicitetstest fisk (Elritsa).

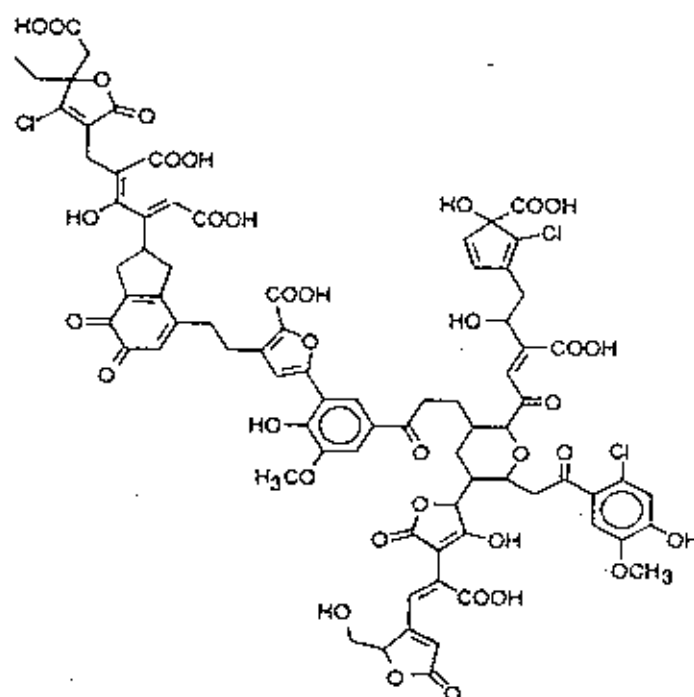
Ceriodaphnia EC25% (Data from O' Connor 1993)



Figur 7. Toxicitetstest Kräftdjur (Ceriodaphnia).

Mängden AOX från ECF-blekning är givetvis större än från TCF (Basta, Holtinger och Gutke 1991, Hultman B 1992). AOX kan delas upp i en hög och en låg molekyelfraktion (Hultman 1992, Renberg 1993). Lågmolekylärafraktionen innehåller föreningar av typ mono- och difenol och motsvarande guajokoler. Detta är tämligen lättnedbrytbara ämnen, som inte är giftiga vid de koncentrationer som har uppmätts. Biologiska tester visar också att ECF-blekavlopp inte är giftiga (Renberg 1992).

Den tunga fraktionen innehåller lågklorerade ligninrester (Hultman 1991). Det finns ungefär 1 kloratom per 200 kolatomer. Torven i en mosse som Komossen innehåller ungefär 1 kloratom per 100 kolatomer (Grimvall 1993). Det är intressant att torven och den tunga fraktionen från klordioxidblekning är kemiskt mycket lika (se figur 8).



Figur 8. Högmolekylärt material

Kondensatavlopp är synnerligen giftiga, som regel mycket mera giftiga än något avlopp från ett blekeri. Ännu värre problem ställer den av Naturvårdsverket omhuldade så kallade sjötvätten. Denna ger utsläpp som förefaller helt oacceptabla. Ett naturligt antagande är att man skulle kunna indunsta blekeriavloppet och direkt föra det tillbaks till den befintliga sodapannan. Detta låter intressant, men dessvärre en mycket tveksam lösning. Om man inte använder ECF-metoden kan man till nöds klara klorproblematiken, men vad skall man då göra med kalium, aluminium och kisel som följer med veden?

Eka Nobel har föreslagit en annan lösning, nämligen en separat behandling av blekeriavloppen. Detta är en lösning applicerbar både för TCF- och ECF-processen. Den innebär att man för in en naturlig "njure" i systemet.

Lösningen förutsätter:

- långt driven delignifiering (syrgasförblekning)
- Reduktion av tvättvattnet till en mängd som inte överskrider 15 m³ per ton massa
- ny indunstningsteknik och ny förbränningsteknik

I princip är den föreslagna tekniken känd. Det är emellertid inte känt om den går att kombinera ihop på det sätt som här föreslagits. Det är detta vi kommer att lägga ned vår energi på att bevisa under året.

Det vi vill uppnå genom att sluta fabriken är följande:

- Inga emissioner till vatten från massbruken.
- Det blir möjligt att vidmakthålla eller till och med förlägga slutna bruk i miljö känsliga områden (Vättern).
- Allmänheten kommer att uppleva massaproduktionen som en del i en hållbar utveckling.

Litteraturlista

- Asplund G. On the Origin of Organohalogen Found in the Environment
Thesis, Linköping
- Basta J, Holtinger O L, Gutke K. 1991.
TAPPI Pulping Conference, 153-158
- Hultman B. 1992.
The 4th International Conference- New Available Techniques and
Current Trends, SPCI 32-53.
- Karlberg A-T and Lidén C. 1993.
Rosin in mechanical pulp can cause hand eczema
International Mechanical Pulp Conference, Oslo 1993
- O'Connor B T, Kovacs R G, Voss R H and Mautel P H. 1992.
78th Annual Meeting, Technical Serbras CPPA, PA
- Renberg L. 1993.
TAPPI Environmental Conbras TAPPI Press Richmond 317-329
- Strömqvist D. 1993.
The Final Goal: Closing Pulp Mills
1st Global Conference on Paper and the Environment, Brussels 1993,
- Grimvall A. 1993.
Naturally Produced Chloro-Organics in the Environment
1st Global Conference on Paper and the Environment, Brussels 1993

FISKFYSIOLOGISKA UNDERSÖKNINGAR I NORRA VÄTTERN

Curt Monfelt¹), Olle Grahn¹) och Jan Härdig²)

*1) Svenska MiljöForskarGruppen (MFG), Sjöleden 9,
665 91 Kil*

*2) Statens Vetrinärmedicinska Anstalt, Box 7073, 750 05
Uppsala*

Inledning

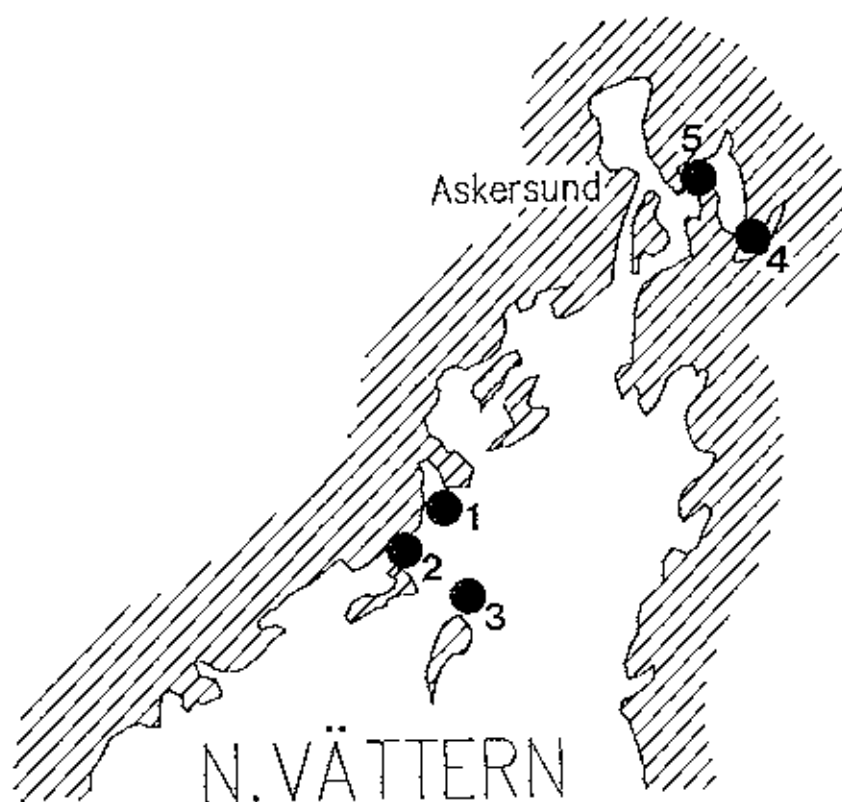
Fiskfysiologiska undersökningar har alltmer kommit att spela en central roll i olika tillståndsärenden gällande t ex utsläpp från skogsindustriell verksamhet. Orsaken till detta kan bland annat sökas i de undersökningar på vildlevande abborre (*Perca fluviatilis*) som utfördes inom ramen för Naturvårdsverkets projekt Miljö/Cellulosa under mitten av 1980-talet, där man pekade på allvarliga och tydliga effekter på hälsotillstånd hos fiskpopulationen i recipienten utanför Norrsundets massafabrik vid Östersjön (Södergren 1988).

Under 1990 utfördes i norra Vättern separata undersökningar i anslutning till Aspa Bruk samt Zinkgruvan i syfte att kontrollera eventuell påverkan på fiskpopulationen vilken kan spåras i förändrade mätvärden på undersökta parametrar. En statistisk jämförelse av det samlade materialet med ett nyligen, inom SSVL:s projekt Miljö 93, framtaget "normalintervall" (Monfelt et al 1993) för olika biokemiska och fysiologiska parametrar i abborre har utgjort underlag för att beskriva eventuella skillnader mellan stationerna.

Undersökta stationer

Uppläggningsen av undersökningarna utanför Aspa bruk respektive Zinkgruvan var av naturliga skäl koncentrerad till "närområdet" (se figur 1). Således styrdes stationsvalet av en tänkt haltgradient i båda fallen. Icke desto mindre

kan undersökningarna tillsammans anses representera, de under denna tid rådande förhållandena, i norra Vättern. Som ett uttryck för exponeringssituationen vid de olika lokalerna studerades bl a halterna av klorfenoliska ämnen i galla samt metallhaltsnivån i lever och muskel. Halterna av exempelvis konjugerade klorfenoler och klorguajakoler i galla uppgick i medeltal till ca 700 ug/g TS i direkt anslutning till utsläppet från Aspa Bruk för att snabbt avklinga till mellan 10-20 ug/g TS vid de övriga stationerna. Halterna av olika metaller (Cu, Pb Zn, Cd och Hg) i muskel och lever var anmärkningsvärt låga vid provtagningsstationen närmast Zinkgruvan (Långviken). Generellt måste metallhalten i abborre från samtliga stationer bedömas ligga inom ett "bakgrundsintervall" för mellansvenska sjöar.



Figur 1. Översiktskarta över norra Vättern där provtagningsstationernas lägen markerats. (1=Dimmestorp, 2=Lilla Koviken, 3=Stora Röknen, 4=Långviken och 5=Kärrafjärden).

Översiktlig beskrivning av undersökta parametrar

Kortfattat kan de fysiologiska och biokemiska parametrarna som undersöktes klassificeras under följande rubriker;

- Morfometri, dvs längd, vikt, organvikt samt olika typer av beräknade indexvärden.
- Röda blodkroppar
- Vita blodkroppar
- Enzymer i blod och levervävnad

De morfometriska parametrarna syftar främst till en jämförelse av relativ kropps- eller organstorlek hos olika individer. Stora skillnader kan exempelvis indikera en störning av ämnesomsättningen (metabolismen) i någon form. Analyser av röda blodkroppar används huvudsakligen för att diagnostisera olika typer av anemier orsakade av sjukdomar vilka kan ge blödningar, demolering av blodkroppar (hemolys), reducerad produktion och direkt toxisk påverkan. Störningar i immunförsvaret detekteras framförallt genom studier av relationen mellan olika typer av vita blodkroppar medan enzymanalyserna kan användas för att detektera leverskador hos fiskarna. Parametervärdet (bilaga 1) överensstämmer med de provtagningsprogram som normalt används vid fiskfysiologiska undersökningar både i Norden och i andra delar av världen.

Material och metoder

Efter fångst sumpades fiskarna i 2-4 dagar. Vid provtagningen togs fiskarna en i sänder ur sumpen och bedövades med ett slag i huvudet varefter blodprov uttogs med en hepariniserad spruta. På ca 0.5 ml av detta prov bestämdes hematokrit omedelbart med en Compu microspin hematokritcentrifug. Vidare gjordes utstryk på objektglas för differentialräkning av vita blodkroppar. Återstående blod förvarades i plaströr där blodet fick koagulera under ca två timmar. Provet centrifugerades därefter och ca 200 µl serum överfördes till plaströr avsett för autoanalyser. Återstoden överfördes till eppendorfrör.

Båda rören frystes och förvarades i kolsyreis tills dess att analys utfördes.

Efter det att blodprov uttagits, vägdes och mättes fisken varefter buken öppnades och galla uttogs med en engångsspruta. Samlingsprov bildades som regel från 3 individer som därefter förvarades frysta i 5 ml septumflaskor. Levern fripreparerades och delades upp i bitar för bl a enzym- och glykogenanalys. Leverproverna frystes omedelbart i flytande kväve efter provuttaget. Hela provtagningen, från det att fisken bedövats tills de sista vävnadsproverna hade tagits uppgick till mindre än 5 minuter. Vid provtagningen bedömdes också fiskarnas kondition och yttre skador samt eventuell förekomst av makroskopiska parasiter.

Hemoglobinkoncentrationen bestämdes spektrofotometriskt enligt cyanmethemoglobinmetoden. Antalet blodkroppar räknades med en Clinicon cellräknare. Beräkning av indexmedelvärden för cellhemoglobin koncentrationen (MCHC), cellhemoglobin (MCH) och cellvolym (MCV) utfördes enligt standardformel. Differentialräkning av blodkroppar gjordes genom räkning på blodutstryk i mikroskop efter färgning enligt Pappenheim.

På blodserum utfördes analys av aspartat aminotransferas (ASAT) och alanin aminotransferas (ALAT) i autoanalyser (Corbas mira). Analyserna utfördes vid den klinisk kemiska institutionen vid Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala (SLU).

Gallvätskan analyserades med avseende på förekomst av konjugerade klorfenoliska föreningar och extraktivämnen (hartssyror och fettsyror). Den gaskromatografiska analysen utfördes på Institutionen för Skogsprodukternas Kemi vid Åbo Akademi enligt den metod som beskrivits av Oikari & Ånäs 1985.

Analyserna av leverproverna omfattade aktivbestämning av transformationsenzymet EROD (etoxy-resorufin-deetylas), konjugeringsenzymet UDP-GT (uranosyl-difosfat-glucoronyl-transferas) och mikrosomalt protein. EROD-analysen utfördes enligt Burke & Mayer (1974), UDP-GT analysen enligt Hänninen (1968) och

proteinanalyserna enligt Lowry (1957) vid den fysiologiska institutionen på Kuopio Universitet, Finland.

Vid varje station provtogs ca 20 individer. För att i möjligaste mån erhålla ett så homogent material som möjligt har alla hannar bortsorterats vilket inneburit att antalet fiskar för vissa stationer var något lägre än 20.

Metallhalter i fiskvävnader bestämdes av Roland Uhrberg, McAna-konsult i Uppsala med atomabsorptions-spektrofometer (AAS). Enskilda analyser gjordes på leverprover från ca 10 abborrar per provtagningslokal, medan samlingsprover bildades av muskelprover från samma fiskar, ett samlingsprov per lokal. Zink (Zn) i muskel samt zink, koppar (Cu) och kadmium (Cd) i lever analyserades på flamma medan övriga bestämningar av dessa metaller samt bly (Pb) gjordes på grafitugn. Kvicksilver (Hg) analyserades endast i muskelprover med AAS utrustad med ett hybridssystem.

Resultat

Vissa smärre storlekskillnader mellan de undersökta abborrarna från de olika lokalerna kunde konstateras (se tabell 1). Skillnaden är dock av den omfattningen att några bearbetningsmässiga korrektioner inte ansetts nödvändiga då bl a samtliga honor var köns mogna. Detta är i dessa sammanhang viktigt för jämförbarheten.

Station	Längd (cm)	Vikt (g)	n
Dimmestorp	28,4	244	18
Lilla Koviken	29,8	258	20
Stora Röknen	26,2	187	18
Långviken	25,8	185	21
Kärrafjärden	25,6	186	20

Tabell 1. Sammanställning av medellängd samt medelvikt hos de undersökta abborrarna.

Samtliga stationer och parametrar har jämförts mot de normalvärden för abborre som tagits fram (Monfelt et al 1993). Kortfattat kan sägas att dessa värden härrör från ett stort abborrmaterial från opåverkade områden i både Sverige och Finland. Normalvärden har i detta arbete

definierats som övre respektive nedre kvartilen för honor respektive hannar i både sött respektive bräckt vatten . Detta innebär att den centrala 50%-iga delen av samtliga ingående individer i respektive grupp ansetts representera "normalabborrar".

Utgångspunkten för den statistiska jämförelsen mellan abborrarna från Vättern och de normalvärden som tagits fram har varit att klassificera samtliga analysresultat med avseende på **över, inom eller under normalintervallet**. Fördelningen med avseende på dessa tre klasser har därefter testats statistiskt med hjälp av s k chi-2 test. Under ideala och opåverkade förhållanden skall den förväntade fördelningen således motsvaras av 50% inom och 25% över respektive under normalintervallet.

Som framgår av tabell 2 föreligger betydande skillnader mellan stationerna. De abborrar som avvek mest från den definierade "normalabborren" härrörde huvudsakligen från Långviken. Av totalt 17 undersökta parametrar kunde statistiskt signifikanta skillnader ($p < 0.05$) konstateras för 9 stycken. Fysiologiskt kan resultatet från Långviken bl a tolkas som att abborrindividerna från denna station lider av anemi (låga hematokrit och Hb-värden) samtidigt som immunförsvaret (vita blodcells bilden) påverkats. Samma tendens, dock något mindre uttalad förekom hos abborrpopulationen i Kärrafjärden. Liknande resultat har kunnat observerats hos bl a laxarter och flundror som varit infekterade respektive uppvisat fenröta (Haney et al 1992, Mahoney och McNulty 1992).

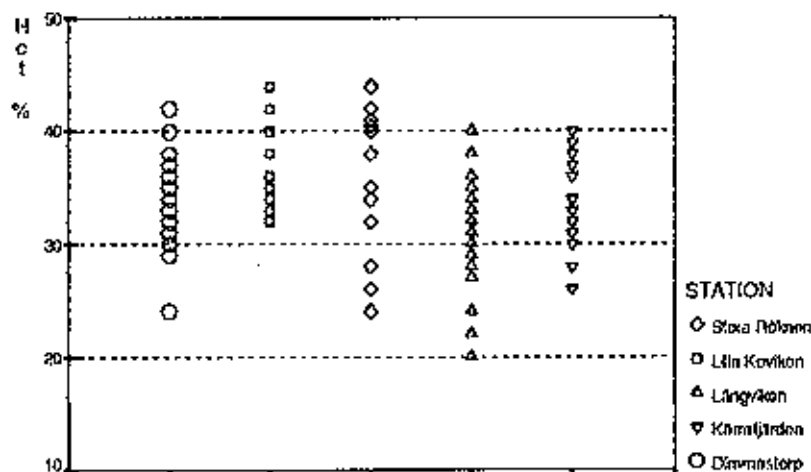
Av övriga stationer uppvisade stationen Dimmestorp närmast Aspa bruk något fler avvikelser än stationerna Lilla Koviken respektive Stora Röknen. Avvikelsema vid Dimmestorp uppvisade dock inte något entydigt mönster varför dessa måste anses som marginella förändringar.

Som ett exempel på fördelningen av mätvärden redovisas i figur 2 hematokritvärden för samtliga stationer och individer. Normalintervallet för honor i sötvatten för denna parameter varierar mellan 32 till 38 volymprocent (Monfelt et al 1993).

Parameter	Dimmeslorp	L Koviken	St Röknen	Långviken	Kärrefjärden
Hct		+		-	
Hb				-	
RBC					
IRBC				+	+
MCHC					
MCH					
MCV	-	+		-	
WBC	+			+	+
Lymf				+	+
Gran				-	
Tromb	+				
ASAT					
ALAT					
EROD					
UDP	-			-	-
LSI			-	+	
CF			-		+
Sum avvikelser	4	2	2	9	5

Tabell 2. Sammanställning av resultatet från den statistiska bearbetningen. Plus- respektive minustecknet i tabellen avser en statistiskt signifikant ($p < 0.05$) förhöjd frekvens höga värden respektive låga värden jämfört med "normalintervallet".

En förhöjd frekvens av individer med låga (<32 vol%) respektive höga (>38 vol%) värden kan noteras för Långviken samt Lilla Koviken vilket bl a avspeglas i resultatet från den statistiska bearbetningen (se tabell 2).



Figur 2. Variationen av hematokrit mellan olika stationer.

Vid den okulärbesiktning av fisken som föregick provtagningen kunde skador på fiskarnas fenor konstateras på ca 70% av individerna från Långviken mot ca 30% i Kärrafjärden. Fiskar från de övriga stationerna uppvisade endast undantagsvis yttre synliga skador. Skadorna bestod i huvudsak av erosion av huden mellan fenstrålarna och var till största delen lokaliserade till stjärt- och bröstfenor. Enligt den bakteriologiska undersökningen av abborrarna kunde ingen specifik bakteriell infektion påvisas på någon av lokalerna. Den yttre skadebilden överensstämde således väl med resultatet från de biokemiska/fysiologiska analyserna och den statistiska bearbetningen.

Diskussion

Sammantaget tyder resultatet från denna bearbetning att abborrarna från Långviken och i viss mån även Kärrafjärden i norra Vättern är påverkade av någon eller några faktorer jämfört med övriga undersökta stationer. Skadebilden kan dock inte direkt kopplas samman med den förhöjda metallexponeringen i området då de metallanalyser på muskel- och leverprover från abborre som utfördes samtidigt uppvisade låga halter (Lindeström et al 1991). För den skull kan ett sådant samband inte uteslutas. Förutom att skillnader i exponeringsnivå av metaller och skogsindustriella föroreningar förekommer mellan de olika stationerna torde naturliga omständigheter som skillnader i temperatur, vattenomsättning, näringsnivå etc mellan stationerna sannolikt kunna påverka resultatet. Exempelvis är näringsbelastningen i Långviken och Kärrafjärden förhållandevis stor, samtidigt som syrebrist årligen förekommer i bottenvattnet i dessa inestängda vattenområden. Vidare kan påverkan från växtbekämpningsaktivitet i området inte uteslutas.

Resultatet från den statistiska bearbetning i detta arbete skiljer sig något från de resultat som tidigare presenterats för fiskpopulationerna i norra Vättern (Tana et al 1991 samt Lindeström et al 1991). Orsaken till detta kan förklaras med att konventionell bearbetning oftast omfattar någon hypotesprövning med hjälp av t-test eller variansanalys. I de fall då provuttaget är litet samtidigt som variationen av analysresultaten är stor erhålls sällan

skillnader som kan beläggas statistiskt. Genom att istället jämföra erhållna värden mot en sk "normalabborre" kan frekvensen avvikare jämföras mot en förväntad frekvens vilket förhoppningsvis ger en mera rättvis bild och tydligare kan åskådliggöra eventuella skillnader mellan olika områden.

Ett flertal invändningar kan dock anföras mot denna typ av bearbetning. Icke minst kan man ifrågasätta ifall det överhuvudtaget är möjligt att definiera normalintervall för olika biokemiska och fysiologiska parametrar för fiskar som är direkt beroende av den omgivande miljön? En generell svaghet med denna typ av analys där enbart frekvensen avvikare jämförs är också att inget direkt kvantitativt mått på skillnaden erhålls. Trots ett flertal frågetecken förefaller ändå den presenterade metoden kunna utgöra ett användbart diagnostiskt instrument och komplement till mera traditionella statistiska metoder.

Referenser

- Haney, D.C., Hursh, D.A., Mix, M.C., Winton, J.R. (1992). Physiological and hematological changes in chum salmon artificially infected with erythrocytic necrosis virus. *J. Aquat. Anim. Health* 4(1):48-57.
- Lindeström, L., Härdig, J., Monfelt, C. och Tana, J. (1991). Metallhalter och fysiologiska variabler hos fisk i norra Vättern, recipient till Zinkgruvan. Rapport från Svenska MiljöForskarGruppen 1991-06-12.
- Mahoney, J.B., McNulty, J.K. (1992). Disease-associated blood changes and normal seasonal hematological variation in winter flounder in the Hudson-Raritan estuary. *Trans. Am. Fish. Soc.* 121(2):261-268.
- Monfelt, C., Härdig, J. och Grotell, C. (1993). Naturlig variationsbredd i fysiologiska mätvärden hos vildlevande abborre (*Perca fluviatilis*) och odlad regnbåge (*Onchorhynchus mykiss*) i söt-, brack- och saltvatten. Ut kommer som SSVL publikation inom ramen för Miljö 93.
- Södergren, A. red (1988). Biologiska effekter av blekeriavlopp. Slutrapport från projektområdet MILJÖ/CELLULOSA I. SNV Rapport 3498.
- Tana, J., Monfelt, C. och Grahn, O. (1991). Fiskfysiologiska undersökningar i norra Vättern, recipient till Aspa Bruk. Rapport från Svenska MiljöForskarGruppen 1991-03-27.

Bilaga 1

Parameter	Enhet
Röda blodceller	
Hematokrit (Hct)	%
Blodets hemoglobinkoncentration (Hb)	mmol
Antal röda blodkroppar (RBC)	antal/l * 10 ¹²
Antal omogna röda blodkroppar (IRBC)	antal/l * 10 ¹²
Konc av Hb i röda blodkroppar (MCHC)	mmol/l RBC
Medelhalt hemoglobin i de röda blodcellerna (MCH)	fmol/cell
De röda blodkropparnas medelcellvolym (MCV)	pl
Vita blodceller	
Antalet vita blodkroppar (WBC)	antal/l * 10 ¹⁰
Antalet lymfocyter (Lymf)	antal/l * 10 ¹⁰
Antalet granulocyter (Gran)	antal/l * 10 ¹⁰
Antalet trombocyter (Tromb)	antal/l * 10 ¹⁰
Leverenzym	
Aspartataminotransferas (ASAT)	ukat/l
Alaninaminotransferas (ALAT)	ukat/l
Avgiftningsenzym	
7-etoxyresorufin-o-deetylas (EROD)	pmol/mg prot min
Uranosyl-difosfat-glucoronyl-transferas (UDP-GT)	pmol/mg prot min
Morfometri	
Liversomatiskt index (LSI)	
Konditionsfaktor (CF)	

FISKFYSIOLOGISKA UNDERSÖKNINGAR SOM ÖVERVAKNINGSMETODER VID KLORORGANISKA UTSLÄPP FRÅN PAPPERSMASSEINDUSTRIN.

Hur bra är dessa metoder?

Lars Förllin¹ och Åke Larsson²

1) Zoofysiologiska avdelningen och

2) Institutionen för Miljövård, Göteborgs universitet.

Inledning

Under de senaste 20 åren har biokemiska och fysiologiska metoder använts vid svenska laboratorier för att påvisa biologiska störningar hos fisk som exponerats för olika miljögifter och komplexa utsläpp. Under 70-talet utvecklades och tillämpades metoderna först i laboratorieförsök där fiskar under kontrollerade betingelser exponerades för aktuella miljögifter. Med hjälp av dessa biokemiska/fysiologiska metoder kunde allvarliga hälsoeffekter av exempelvis pentaklorfenol, PCB, DDT, klorerade paraffiner, kadmium, och bly påvisas vid låga exponeringsnivåer (tabell 1).

Biokemiska och fysiologiska metoder framstod därför som mycket användbara instrument för att spåra tidiga hälsoeffekter på miljögiftsexponerade fiskar.

I slutet av 70-talet och början av 80-talet skedde ett omfattande forsknings- och utvecklingsarbete för att anpassa metodiken till fältförhållanden, dvs att tillämpa samma metoder på vildlevande fisk. Fångst- och provtagningsrutiner standardiserades och flera nya biokemiska och fysiologiska metoder infördes i mätprogrammen. Den mest omfattande prövningen av den fältanpassade metodiken ägde rum inom Naturvårdsverkets Fisk/Metall-projekt som kartlade metallers effekter på fisk.

Resultaten och erfarenheterna av denna prövning visade att biokemisk/fysiologisk metodik var mycket känslig och möjliggjorde påvisande av allvarliga hälsoeffekter på fisk i metallbelastade recipienter, att det var en mycket god överensstämmelse mellan fält- och laboratorieresultat och att symptombilden hos påverkad fisk var densamma som hos metallförgiftade däggdjur.

Variabler	Finnharen/Långharen (2-4.5 km)	Kusön (10 km)
Gonad storlek	+++	+
Liver storlek	++	0
EROD aktivitet	+++	0
UDPGT aktivitet	+	0
Askorbinsyra	++	0
Lever glykogen	++	+
Muskel glykogen	+	+
Blod glukos	+++	+
Blod laktat	+++	0
Plasma klorid	++	+
Plasma kalium	+	0
Plasma kalcium	+	0
Plasma magnesium	++	++
RBC mängd	+++	+
Hematocrit	++	0
Hemoglobin	++	+
MCH	++	+
MCV	+	0
ALA-D aktivitet	+++	+
Methemoglobin	+	0
Lymfocyt mängd	+++	+
Granulocyt mängd	+	0
Thrombocyt mängd	++	0

Tabell 1. Biokemiska och fysiologiska effekter hos abborre från två lokaler i recipienten för pappersmassaindustrin i Norrsundet. En effekt är angiven som +, och ju fler + desto kraftigare effekt. Ingen effekt anges som 0. Referenslokalen, Forsmark, ligger ca 80 km från utsläppskällan.

1983-84 började biokemiska och fysiologiska metoder att tillämpas i undersökningar av effekter av skogsindustriella utsläpp. Initialt prövades ett brett undersökningsprogram för att få fram de lämpligaste och känsligaste variablerna för att påvisa eventuella störningar av skogsindustrins

avlopp. Strategin som tillämpades var att först studera effekter av avloppsvatten hos fisk som exponerades i akvarieförsök och därefter jämföra dessa effekter med de som påvisades hos fisk som fångades i skogsindustri-recipienter. För att ytterligare stärka orsak/verksamband för skogsindustriavlopp och biologiska effekter studerades fiskar som fångades i en exponeringsgradient räknat från utsläppskällan. Dessa undersökningar som gjordes på abborre 1984/85 utanför Norrsundet visade på allvarliga störningar såsom hämmad tillväxt av gonader, förstörd lever, induktion av avgiftningsenzym (främst EROD) i lever, rubbningar av kolhydratomsättningen, förändrad röd blodcellbild, påverkat immunförsvar och störd jonbalans (Tabell 1).

Flertalet effekter uppvisade typiskt dos/respons längs föroreningsgradienten. Vissa störningar kunde påvisas upp till 8-10 km från utsläppet.

Uppföljande biokemiska och fysiologiska undersökningar i Norrsundet 1988 och 1990 har visat en tydlig förbättring av hälsotillståndet hos fisken i recipienten (Tabell 2).

Denna förbättring beror troligen på att fabriken genomfört förändringar som innebär bättre rening, minskade utsläpp och minskad användning av elementärt klor vid blekningen av pappersmassan. Vissa effekter, såsom induktion av EROD, kvarstår dock ännu. Dessutom har parallella fiskfysiologiska undersökningar indikerat att ett större område, upptill 20-40 km från utsläppskällan, kan vara påverkat av utsläpp från massaindustrier med klorblekeri.

I den fortsatta presentationen diskuteras först val av fisk, fångst och fiskhantering, standardisering av provtagningsrutiner, ett urval av lämpliga biokemiska och fysiologiska variabler och slutligen tolkningen av resultaten.

Parameters	1984/85	Norrsundet	
		1988	1990
Gonad storlek*	+++	+	+
Liver storlek	++	0	0
EROD aktivitet	+++	+	+
Muskel glykogen	+	0	+
Blod laktat	+++	0	0
Plasma klorid	++	+	+
Hematokrit	++	+	+

*Oftast ses en minskning av gonadstorleken men i 1990 års undersökning erhöles en ökning av gonadstorleken.

Tabell 2. Biokemiska och fysiologiska effekter hos abborre från recipienten för papparesmasserindustrin i Norrsundet. Jämförelsen är gjord för de inre lokalerna Fimharen/Långharen efter reduktion av utsläppen. En effekt är angiven som +, och ju fler + desto kraftigare effekt. Ingen effekt anges som 0. I undersökningen 1984/85 låg referenslokalen, Forsmark, ca 80 km från utsläppskällan och i undersökningarna 1988 och 1990 användes en referenslokal som låg utanför Valdemarsvik, Meta, som ingår i det marina övervakningsprogrammet.

Fiske och provtagning

Fiskart

I de svenska biokemiska och fysiologiska fiskundersökningarna har abborre valts som testorganism. Denna fiskart har stationärt levnadssätt, är lättåtkomlig med stort utbredningsområde samt har tillräcklig storlek för urtag av blod- och organprover. Abborre finns i sötvattensystem och längs ostkusten. Abborre finns inte längst västkusten men där kan tånglake rekommenderas.

Provtagning

Det är mycket väl känt att biokemiska och fysiologiska variabler kan variera med olika årstider. Denna variation

stys av inre faktorer såsom könsmognad och hormoner och av yttre faktorer som temperatur, ljus och tillgång på föda. Eftersom sådana variationer snarare är regel än undantag är det väsentligt att tillse att dessa faktorer inverkan minimeras. Om en undersökning av abborre endast genomförs en gång om året skall den förläggas till hösten som är perioden för relativ sexuell inaktivitet. Detta för att undvika tidsmässiga och könsmognadsberoende variationer. Genom att förlägga undersökningarna till september för abborre och oktober/november för tånglake möjliggörs dessutom jämförelser med de årliga biokemiska/fysiologiska undersökningarna av abborre och tånglake som sker inom det marina övervakningsprogrammet.

Biologiska variabler kan även variera med kön och storlek. För att undvika könsvariationer väljs endast honor. För abborrar väljs honor med gonadvikt som är större än 1% av den somatiska kroppsvikten. Detta urval exkluderar könsomogen fisk samt honor som ej kommer att gå till lek kommande vår. För tånglake analyseras honor. Det är väsentligt att ett så snävt och likartat storleksintervall som möjligt används i samtliga grupper i en undersökning, för att möjliggöra jämförelser av analysdata mellan olika provtagningslokaler.

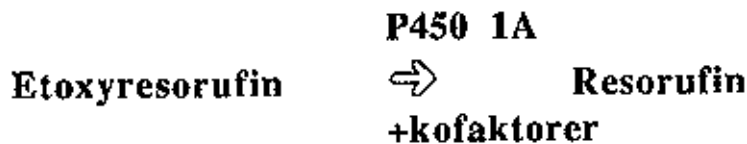
Fångstmetod och fiskhantering

Abborre fångas med nät och tånglake med ryssja. Vittjandet måste göras varsamt och följa standardiserade rutiner. Fisken placeras i sump i anslutning till fångstlokalen och förvaras under 2-4 dygn för att återhämta sig efter fångststressen.

Ett urval av biokemiska och fysiologiska mätvariabler för att påvisa hälsoeffekter av skogsindustriutsläpp på fisk

EROD aktivitet i lever

Utsöndringen av fettlösliga organiska gifter från fisk och andra ryggradsdjur påskyndas av olika enzymssystem som omvandlar ämnena till vattenlösliga produkter. Dessa kan sedan utsöndras via galla eller urin. Den första omvandlingen i denna avgiftning är ofta katalyserad av enzymssystem som kallas cytokrom P450 monooxygenaser (äldre namn är mixed function oxidas, MFO). Cytokrom P450 finns i flera former. En av dessa former som återfinns i fisklever kallas cytokrom P450 1A och har egenskapen att den induceras när fisken exponeras för ämnen såsom TCDD, plana PCB och polyaromatiska kolväten. Det vanligaste sättet att mäta detta enzym och därmed enzyminduktion är att mäta EROD aktiviteten (Figur 1.).



Figur 1. Schematisk beskrivning av EROD reaktionen. Etoxyresorufin, som är substrat till enzymet P450 1A, omvandlas till resorufin som kan mätas spektrofluorometriskt. Eftersom detta är en s.k. O-deetylering av etoxyresorufin kallas denna reaktion för etoxyresorufin-O-deetylas (EROD).

Induktion av EROD aktiviteten kan utnyttjas som en känslig biologisk variabel hos fisk som lever i förorenade eller misstänkt förorenade vatten för att indikera förekomst och effekt av inducerande ämnen av ovan nämnda slag. Därvidlag är det känt att fiskar som lever i oljeförorenade vatten uppvisar förhöjda EROD aktiviteter. Egna undersökningar, såväl akvarieförsök som fältundersökningar, visar kraftigt förhöjda EROD aktiviteter hos fisk som exponeras för utsläpp från

klorblekande pappermasseindustrier. Induktionsresponsen uppvisar också ett graderat svar i recipienten för pappermasseindustrier med högsta aktiviteterna nära utsläppskällan. Förhöjd aktivitet har även påvisats hos abborrar som lever 20-40 km från utsläppskällan, vilket tyder på en storskalig och/eller regional påverkan.

EROD aktiviteten förstörs lätt vid oförsiktig provhantering. Det är därför mycket viktigt att man följer ett strikt standardiserat provtagningsförfarande. I fältförsök inkluderar det att levern måste frysas i flytande kväve. För upparbetning av enzymfraktioner och EROD mätning krävs välutbildad laboratoriepersonal.

Vita blodcells bilden

Det finns hos fisk flera olika typer av vita blodceller. De som är av störst intresse är lymfocyter, neutrofila granulocyter och spolförmiga celler ("trombocyter"). Lymfocyter är engagerade i immunförsvaret genom att de är organismens bildare och bärare av antikroppar. Bakteriella infektioner och andra främmande kroppar i organismen aktiverar neutrofila granulocyter. Dessa vita blodceller oskadliggör bakterier och andra främmande partiklar och ansamlas i stora mängder kring lokala hårdar av infektioner och skador. "Trombocyter" anses spela en viktig roll i blodets koaguleringsprocesser.

Studier av vita blodcells bilden är en relativt enkel metodik för att avslöja förändringar i fiskarnas immunförvar. Sådana förändringar har fördelen att kunna registrera sjukliga förändringar innan andra synliga skador har uppstått. Olika faktorer t.ex. exponering för vissa miljögifter kan sätta ned infektionsresistensen hos fisk. Stress medför också försämrat immunförvar genom en markant minskning av cirkulerande lymfocyter.

Tydliga förändringar av vita blodcells bilden har konstaterats hos fiskar som exponerats för utsläpp från pappermasseindustri i akvarieförsök och i fältundersökningar, samt hos fiskar som lever i metallbelastade områden. Förändringarna i vita blodcellmönstret följer ofta en gradient med de mest grava förändringarna nära utsläppskällan.

Studierna av vitablodceller är av rutinkaraktär men kräver hematologisk utrustning och utbildad laboratoriepersonal.

Kolhydratmetabolism

Den mest studerade stresseffekten hos fisk är den typiska ökningen av blodglukos (blodsocker) och blodlaktat (mjölksyra) samt minskningen av glykogendepåer i lever och muskel. Dessa är sekundära effekter och resultatet av en ökad utsöndring av hormoner från körtlar (hypofysen, binjurevävnad (interrenal och kromaffin vävnad)) och en ökad nervös aktivitet. Detta är en naturlig respons för att snabbt frisätta energi t.ex. för att attackera en rival, för att fånga ett byte eller för att fly en predator.

Många miljögifter kan påverka metabolismen av kolhydrater på annat sätt än via sekundär stress. Nedan beskrivs effekter på glykogenhalt i lever och muskel och laktat halt i blod.

A. Glykogenhalt i lever och muskel.

Tydliga öknings av glykogennivåer i muskel och lever har konstaterats hos fiskar som exponerats för utsläpp från pappersmassaindustrier. Ökningen av glykogennivåerna har ofta visat ett graderat svar med störst ökning nära utsläppskällan. Denna förändring uppträder under olika årstider. Många klorerade ämnen (ex. pentaklorfenol, PCB och DDT) ger upphov till förändrad kolhydratomsättning. Även kadmium och bly har i akvarieförsök och fältundersökningar visats ge störd kolhydratomsättning hos fisk.

Det är relativt enkelt, men tidskrävande att mäta lever- och muskelglykogen hos fisk. Metoden innefattar en omvandling av glykogen genom ett antal steg till glukos som mäts med enzymatisk metodik. Metoden kräver utbildad laboratoriepersonal.

B. Laktathalt i blod.

Laktathalt i blod är den mest provtagningskänsliga variabeln. Det är lätt hänt att fisken i sumpen stressas om man inte är tillräckligt varsam när fisken håvas upp. Mätning av blodlaktat inkluderas ofta i fiskfysiologiska undersökningar främst för att få en kontroll på

provtagningsstressen. Sker provtagningen på ett bra sätt, dvs så att inte fisken stressas, erhålls låga och stabila blodlaktatvärden. En bra provtagning ska heller inte leda till succesivt förhöjda blodlaktatnivåer under provtagningens gång.

Koncentrationer av joner i blodplasma

Benfiskar har välutvecklade mekanismer för osmo- och jonreglering och kan därför hålla halten av oorganiska joner i sina kroppsvätskor inom mycket snäva ramar. Natrium och klorid är de dominerande jonerna i blodplasma och spelar en mycket viktig roll när det gäller att bibehålla det osmotiska trycket. Även andra joner som kalium, kalcium och fosfat står under strikt reglering hos fisk. En störd jonreglering torde allvarligt reducera fiskens förmåga att upprätthålla normala livsfunktioner.

Ett flertal miljögifter, som metaller och klorerade kolväten, påverkar jonkoncentrationen i blodplasma hos fisk. Halten av kalciumjoner minskar t.ex. när fiskar exponeras för t.ex. kadmium. Exponering av fisk för avloppsvatten från pappersmasseindustrier leder till minskning i främst kloridjonkoncentration. I fältundersökningar har graderad sänkning, med störst sänkning nära utsläppskällan, konstaterats.

Analyser av plasmajoner är av rutinkaraktär men kräver tillgång till särskild utrustning och utbildad laboratoriepersonal.

GSI och LSI

GSI (gonadosomatiskt index) är gonadvikten uttryckt som procent av den somatiska kroppsvikten.

Den normala utvecklingen av reproduktionsorganen i fisk beror på cellulära och molekylära processer som regleras av hormon och andra faktorer. Denna reglering kan påverkas och störas av onormala förhållanden (t.ex. olika typer av föroreningar) i fiskarnas omgivning. Detta kan i sin tur innebära störningar i fiskarnas normala reproduktion.

En grov, men tillförlitlig, indikation på störningar i fiskarnas normala reproduktion är storleksförändringar av gonaderna. Gonadstorleken har t.ex. konstaterats vara mindre hos fiskar som levt nära massafabriker och hos fisk som i akvarieförsök exponerats för PCB och DDT.

LSI (leversomatiskt index) är levervikten uttryckt som procent av den somatiska kroppsvikten.

Ofta observeras förstoring av levern hos fiskar som lever i vattenområden förorenade av stabila organiska substanser, t.ex. hos fiskar fångade i skogsindustrirecipienter, och hos fiskar som i laboratorieförsök exponerats för klororganiska föroreningar. Denna förstoring kan vara resultat av ökad fett- och/eller glykogenupplagring och/eller stimulerad proteinsyntes i levercellerna. Det är inte klarlagt vilka faktorer som orskar detta, men det är troligen en följd av föroreningsinducerade metaboliska störningar och/eller ökad aktivitet av xenobiotika transformerande enzym.

Vad betyder dessa biokemiska och fysiologiska förändringar i fiskar som exponerats för avloppsvatten från pappermasseindustri?

Med hjälp av biokemiska och fysiologiska studier kan man konstatera eller belysa förekomst och effekter av miljögifter i naturen. Dessa förändringar kan vara reversibla, dvs upphöra när exponeringen upphör. Men de kan också tyda på eller leda till störningar på högre biologiska organisationsnivåer, såsom vitala funktionsstörningar på fortplantning, tillväxt och överlevnad. Störningar i dessa funktioner kan i sin tur påverka enskilda fiskpopulationers kvalitet och storlek. Därmed hotas artens överlevnad och en signifikant skada på miljön kan befaras. Tolkningen av resultaten bygger därmed på att länka den primära effekten på molekylär- och biokemisk nivå till toxiska manifestationer som funktions-skador på organnivå, fortplantningsstörningar eller överlevnad som slutligen kan påverka arten på populationsnivå (Figur 2.). Biokemiska och fysiologiska variabler studeras i miljömonitoringprogram främst för

att mäta sådana tidiga och ofta reversibla förändringar/störningar som sker innan en allvarlig miljöskada har uppstått. Därigenom erhöles tidiga indikationer på störningar i miljön. En EROD-induktion kan exempelvis å ena sidan belysa mekanismer för avgiftning men å andra sidan, i miljömätprogram, indikera att organismen är exponerad för föroreningar som potentiellt är bioackumulerande, och/eller kan orsaka allvarliga cellförändringar såsom tumörer. Detta har implikationer t.ex. för fiskens hälsa och om den är lämplig för konsumtion.

Miljögifter



Subcellulär cellnivå

Primär interaktion. Reaktion med enzymer eller metaboliter, eller med membranstrukturer eller andra funktionella komponenter i cellen.

Dessa primära effekter inducerar sekvenser av strukturella och funktionella förändringar



Vävnads- och organnivå

Sekundära effekter. Effekter på vitala funktioner såsom nerv- och muskelfunktion, respiration, cirkulation, immunförsvar, osmoreglering och hormonellreglering



Individnivå

Tertiära effekter. Effekter på integrerade funktioner såsom betecnde, tillväxt, fortplantning och överlevnad



Effekter på populations- och ekosystemnivå.

Figur 2. Effekter av miljögifter på olika biologiska organisationsnivåer.

Som nämnts ovan visade tidiga fiskundersökningar med biokemiska och fysiologiska metoder att avloppsvatten från svenska massaindustrier med klorblekeri orsakade mycket påtagliga störningar i gonadutveckling, leverfunktioner, immunförsvar, ämnesomsättning och jonbalans, vilket tolkades som tydliga tecken på ett dåligt hälsotillstånd hos fisken. Dessa svenska studier och studier i Finland har rönt stort internationellt intresse och liknande undersökningar har senare gjorts även i Nordamerika. Där har man funnit ungefär samma effektbild hos fisk efter exponering för avloppsvatten i akvarier eller i fältundersökningar.

Trots att undersökningar i både Europa och Nordamerika entydigt tycks visa att biokemisk och fysiologisk metodik hos fisk kan tillämpas för att påvisa biologiska effekter av skogsindustriavlopp framförs ibland kritik mot denna typ av undersökningar. Denna bygger främst på att man i en del undersökningar inte kunnat påvisa EROD-induktion och att en del av de utvalda variablerna anses allför stresskänsliga t. ex. under provtagning och därför ger stor spridning i försöksresultaten. Att effekter uteblir i vissa undersökningar speglar sannolikt den variation som förekommer i utsläppens sammansättning. Kritiken mot att vissa variabler är stresskänsliga understryker att det är absolut nödvändigt att själva provtagningen sker på ett standardiserat och varsamt sätt av personal som utbildats för ändamålet.

Det är inte bara i Skandinavien och Nordamerika man ser ett ökat intresse för användning av olika biokemiska indikatorsystem i miljöövervakningsarbetet. Inom North Sea Task Force har föreslagits att EROD-mätningar prövas för att kunna inkorporeras i övervakningsprogrammet av Nordsjön. Ett annat exempel är "ICES/IOC Bremerhaven Workshop", våren 1990. Ett stort antal forskare deltog i arbetet som inkluderade metodik för biologiska effektstudier, molekylär och cellulär patologi, histopatologi, bioassay för vattenkvalité och benthossamhällesstudier i en transekt från Tyska bukten till mitten av Nordsjön. Även kemiskt analysarbete var inkluderat. Detta arbete visade att främst flera biokemiska variabler (bl.a. induktion av EROD) och vissa histologiska variabler väl speglade den ökande giftbelastningen in mot Elbes mynning i Tyska bukten.

Framtidsutvecklingen

Glädjande nog har man under senare år genomfört relativt omfattande förändringar i ett flertal pappersmasse-industrier med minskade utsläpp som följd. Effekten av denna förändring på situationen i recipienten har följts utanför Norrsundet. Bland annat indikerar fiskfysiologiska undersökningar att hälsotillståndet hos fisken har förbättrats påtagligt. Fortfarande kan dock effekter, främst EROD-induktion, påvisas hos fisk i recipienten (Tabell 2.). Framtida undersökningar för utvisa om dessa förbättringar i miljön fortsätter.

Utvecklingen inom svensk skogsindustri går nu snabbt mot nya processer där användningen av elementärt klor vid tillverkningen av blekt massa ersätts med ökad andel kloridoxid, väteperoxid, ozon eller blandningar av dessa. Detta bör kunna leda till en förbättrad situation i recipienten, inte minst med tanke på att dessa nya blekeriprocesser möjliggör en framtida slutning av processerna.

Eventuella biologiska effekter av utsläpp från de nya blekeriprocesserna är emellertid mycket lite kända. Det pågår både branschegna och oberoende undersökningar för att karakterisera de nya avloppsvattens effekter. Det är väsentligt att man inom ramen för dessa undersökningar, som rör studier av nya avloppsvatten med delvis annorlunda kemisk sammansättning, inte bara prövar tidigare tillämpade metoder utan inledningsvis prövar ett brett metodprogram, inkluderande nya metoder, för att fånga upp om dessa vatten leder till andra störningar än de som konstaterats för de gamla avloppsvatten.

VÄTTERN 1989 - 1992

I vattenvårdsplanen "Vättern 90" redovisas fem prioriterade problemområden: **kväve, klororganiska föreningar, metaller, farligt gods samt militär verksamhet**. För vart och ett av de fem områdena redovisas förslag till åtgärder i en rad "verka för-satser". Vätternvårdsförbundet har för varje problemområde utsett en arbetsgrupp som inom respektive område arbetar med åtgärdsprogrammets genomförande. Sedan 1990 finns också en samordningsgrupp som arbetar med övergripande och långsiktiga frågor (SÖL). Det är Vätternvårdsförbundets ambition att resultatet av åtgärdsgruppernas arbete skall redovisas fortlöpande och i samlad form i årsskriften 1995.

Vattenvårdsplanen "Vättern 90" är baserad på 1988 års redovisning. Följande avsnitt redovisar utsläppsstatistik för de olika "nyckelämnena" som övervakats under längre tidsperioder fram till 1992 års utgång. För de större industrierna redovisas förutom utsläppsstatistik också de viktigare miljöförbättrande åtgärder som beslutats eller vidtagits under året. I några fall har denna redovisning hämtats från företagens miljörapporter.

En förnyad källfördelning för olika utsläppstyper återkommer i årsskriften 1995 (jfr Vättern 90). Under 1992-93 utarbetades en fördjupad studie av metaller i Vättern inkluderande en bedömning av tillförsel, tillstånd och möjliga konsekvenser. Rapporten har utarbetats av Lennart Lindeström, Miljöforskargruppen, på uppdrag av Vätternvårdsförbundets åtgärdsgrupp för metaller och utgör rapport nr 32 från Vätternvårdsförbundet. Denna rapport har distribuerats till förbundets medlemmar m fl under 1993.

I föreliggande årsskrift har texten inom respektive bransch/företags redovisning kompletterats med jämförelser med andra punktutsläpp av respektive ämne.

KOMMUNER

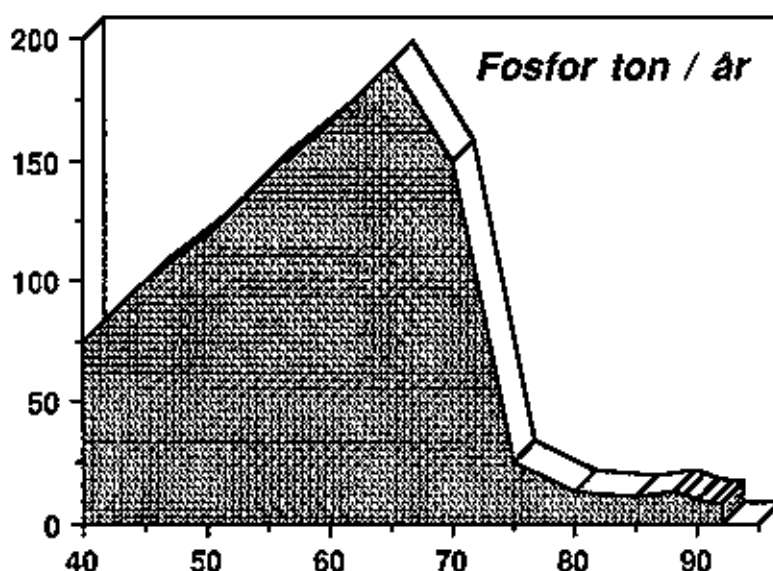
Vätterns vatten utnyttjas av omkringliggande kommuner på ett flertal olika sätt. I följande avsnitt berörs Vättern främst som recipient. Utsläpp av metaller från avloppsreningsverken (ARV) mäts vid de stora ARV i Jönköping och Huskvarna inom ramen för löpande utsläppskontroll (redovisas sist i avsnittet om ARV). Vid mindre ARV och för metallutsläpp via dagvatten finns endast enstaka mätningar eller schablonberäkningar. I Vätternvårdsförbundets rapport nr 32, Metaller i Vättern, har beräkningar utförts som tydligt visar att både utsläpp av metaller från ARV och dagvatten utgör betydelsefulla metallkällor.

Avloppsreningsverk

Inom Vätterns tillrinningsområde finns 30 avloppsreningsverk av skiftande storlek. Av dessa har 13 Vättern som direkt recipient medan övriga har utsläpp i tillrinnande vattendrag.

Bland aktuella åtgärder märks särskilt de påbörjade försöken med kvävereduktion vid reningsverken i Jönköping och Huskvarna samt införande av "externa reningsåtgärder" i sk poleringssteg. Vid reningsverket i Furusjö i Habo kommun har ett sådant "poleringssteg" (våtmark) tagits i drift och flera liknande anläggningar planeras. Vätternvårdsförbundet följer dessa åtgärder med stort intresse inte minst med avseende på vilken reduktion av kväveutsläppen som kan åstadkommas. En närmare redovisning av ovan nämnda och andra åtgärder kommer att behandlas i en kommande årsskrift.

Avloppsreningsverken är i huvudsak byggda för att reducera utsläppen av fosfor och organiskt material till recipienten. Fosfor är det enskilda näringsämne som begränsar produktionen i de flesta svenska vatten, så också i Vättern. Utbyggnaden av kommunala avloppsreningsverk medförde en markant minskning av fosforbelastningen på Vättern mellan 1965 och 1975 (fig 1).



Figur 1. Utsläpp av fosfor från de kommunala reningsverken till Vättern under perioden 1940 - 1992.

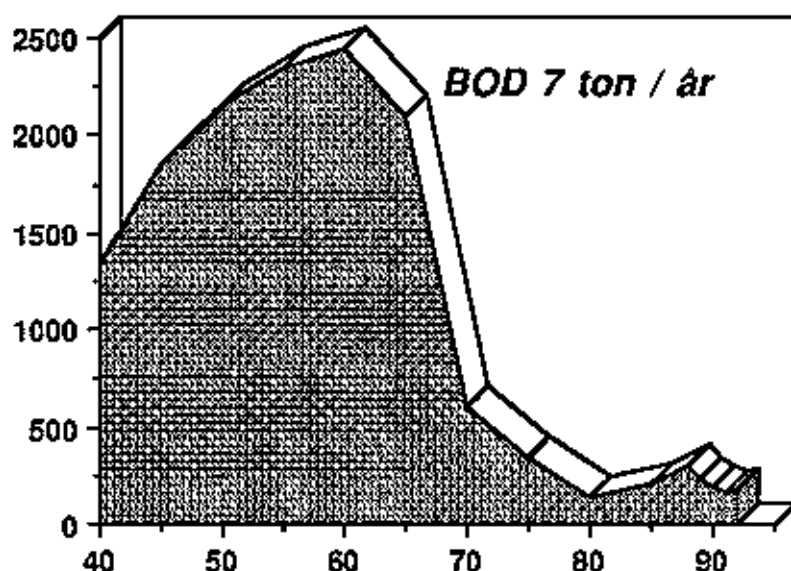
Jämförs utsläppet av fosfor från de kommunala reningsverken i ett kortare tidsperspektiv, fr o m 1988 (som är basår för beräkningarna i Vättern 90) och fram till 1992, kan följande noteras.

Vid flertalet mindre reningsverk har förändringar av fosforutsläppen varit marginella under tidsperioden 1988-1991. Vid avloppsreningsverken (ARV) i Habo, Hjo och Karlsborg (jfr årsskriften 1992) fortsätter fosforutsläppen att minska. Minskningen sker i huvudsak mellan 1988 och 1989. Likaledes minskade fosforutsläppen ytterligare från ARV i Jönköping och utgör 1992 55 % av 1988 års utsläpp.

Uttryckt i ton per år har fosforbelastningen från ARV runt Vättern minskat från 12,4 ton 1988 till 9,3 ton 1992. 9,3 ton fosfor är en ökning med ca 1 ton jämfört med 1991. Ökningen mellan 1991 och 1992 beror delvis på att utsläppssiffror från en del mindre reningsverk adderats till statistiken samt att högre utsläpp noteras från vissa ARV. Ökade fosforutsläpp har under perioden registrerats från ARV i Bankeryd, Odeshög och Vadstena. Störst ökning har skett vid Vadstena ARV där fosforutsläppet stigit från 620 kg 1988 till 998 kg 1991 och 2040 kg 1992. De högre fosforutsläppet 1991-92 beror på driftstörningar i

samband med ombyggnad av Vadstena ARV samt på att mer avloppsvatten nu behandlas i verket på grund av förbättringsåtgärder på ledningsnät och pumpstationer (enligt uppgifter i miljörapport och enligt Länsstyrelsen i Östergötland). Sammantaget kommer genomförda åtgärder att på sikt leda till en förbättrad avloppshantering i Vadstena.

Utsläpp av organiskt material medför en syretäring i recipienten. Syretäring uppstår vid nedbrytningen av det organiska materialet och mäts ofta som biologisk syreförbrukning under sju dygn (BOD 7). Även för syretärande material skedde en markant minskning av belastningen på Vättern efter avloppsreningsverkens tillkomst (fig 2).



Figur 2. Utsläpp av syreförbrukande material (mätt som BOD 7) från de kommunala reningsverken till Vättern under perioden 1940 - 1992.

I likhet med fosforutsläpp från ARV har utsläppen av BOD minskat, från 284 ton 1988 till 158 ton 1991. Under 1992 stiger utsläpp av BOD till 182 ton. Ökningen mellan 1991 och 1992 beror på något högre utsläpp från flera ARV. Den största enskilda förhöjningen av BOD utsläppen sker vid Vadstenas ARV som ökat från ca 25 ton 1991 till ca 40 ton 1992 (jfr fosfor ovan).

redovisning i miljörapporten för 1992 indikeras en kvävereduktion på mellan 56 -66 % i försöksanläggningen.

Som framgått ovan har registrering av kväveutsläpp från ARV runt sjön endast pågått ett fåtal år.

Baserat på dessa resultat erhålles dock ett relativt gott samband mellan BOD och kväveutsläpp (R^2 0,74 till 0,82). Detta samband har i figur 3 använts för att beräkna kväveutsläppen från reningsverken till Vättern under perioden 1940 till 1990 (för 1991 och 1992 används inrapporterade värden). Beräkningarna är naturligtvis att beteckna som grova eftersom dagens reningsteknik avviker från den som tillämpats under tidigare decennier då andra samband mellan BOD- och kväveutsläpp kan ha förekommit. Trots grovheten i beräkningen kan det ändå ha ett visst värde att konstatera att kväveutsläppet från ARV kan ha överstigit 600 ton per år under 50- och 60-talen (jfr Håkan Olssons modellberäkningar av kvävehalter i Vättern i Vätternvårdsförbundets årsskrift 1991, s 42).

Utsläppen av metaller från ARV i Jönköping och Huskvarna uppgick 1992 till 1328 kg Zn, 36,7 kg Ni, 212,4 kg Cu, 198,7 kg Pb samt 6,1 kg Hg. Utsläppet av zink från ARV är i samma storleksordning som för skogsindustrin och ca 4 gånger mer än nuvarande utsläpp från gruvindustrin. Kopparutsläppet från dessa två ARV är ungefär dubbelt så stort som det sammanlagda kopparutsläppet från alla industrigrenar. Det är uppenbart att ARV utgör betydande metalikällor för tillförseln av flertalet tungmetaller till Vättern.

Bräddning

Bräddning av orenat avloppsvatten förekommer såväl ute på ledningsnätet som i anslutning till avloppsreningsverken i de kommuner som har så kallade kombinerade system (dag- och spillvatten rinner i samma ledningsnät).

Kombinerade system finns främst i Jönköping-Huskvarna, Askersund och i de äldre delarna av vissa andra tätorter. I övrigt har dag- och spillvattennäten separerats från varandra. I de flesta kommuner pågår mer eller mindre omfattande arbeten på avloppsledningsnätet för att "bygga bort" problem med inläckage och bräddningar samt att separera dag- och spillvatten.

I några kommuner pågår också mätningar av hur mycket vatten som orenat tillförs Vättern vid olika bräddningspunkter.

Bräddningens andel av den totalt utsläppta mängden föroreningar i Vättern är relativt liten. Under 1988 svarade bräddning för 0,5% av den totala BOD-belastningen. Motsvarande siffror var för kväve 0,8 % och för fosfor ca 5 % (jfr vattenvårdsplanen, Vättern 90.) Någon ny samlad beräkning har ej utförts men med tanke på de åtgärder som redovisas av flera kommuner torde utsläpp till Vättern via bräddning gradvis minskat under perioden.

Även om i Vättern 90 redovisade beräkningar är osäkra, tyder resultaten på att problemen vid bräddning snarast är lokala (vid utsläppspunkterna) och mindre viktiga för situationen i Vättern som helhet.

Principiellt är det otillfredsställande att orenat avloppsvatten via bräddning släpps ut i recipienten. Utsläppen sker dessutom ofta i små vattendrag och i strandnära områden.

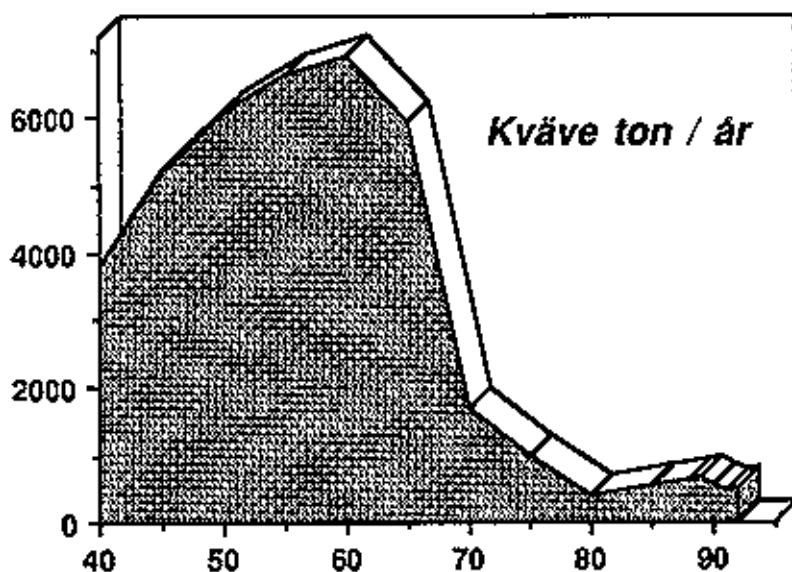
Dagvatten

I Vättern 90 redovisades en rad åtgärder och kunskapsluckor m a p dagvattenbelastningen på Vättern. Bland annat innehåller Vättern 90 "verka för satser" som rekommenderar att lokalt omhändertagande av dagvatten snarast påbörjas och att verifierande mätningar av mängder och föroreningsinnehåll måste tas fram om beräkningsunderlaget inför en revidering av vattenvårdsplanen för Vättern 1995.

Årets inrapport från kommunerna är på dessa punkter nedslående. Endast Motala kommun har påbörjat verifierande mätningar av föroreningsinnehåll i dagvatten. Trots att kommunerna står bakom Vättern 90 är det tydligen lite si och så med ansträngningarna att nå upp till fastställd ambitionsnivå. Till de positiva rapporterna hör Ödeshögs kommun, som meddelar att man numera försöker åstadkomma lokalt omhändertagande av dagvatten vid ny- och ombyggnader av dagvattennätet.

Inför arbetet med vattenvårdsplanen "Vättern 90" inhämtades uppgifter angående kväveutsläppen från ARV. Eftersom även kväveutsläpp numera registreras vid flertalet ARV runt sjön är det möjligt att även här göra en jämförelse mellan 1988 och 1991-92. Jämförelsen antyder att belastningen av kväve på Vättern från ARV runt sjön minskat sedan 1988. Det är dock svårt att bedöma om den registrerade minskningen redovisar en faktisk minskning eftersom beräkningsunderlaget 1988 var förhållandevis grovt.

Det faktum att kväveutsläppen från ARV numera registreras vid flertalet reningverk utgör en avsevärd förbättring i beräkningsunderlaget för Vätterns kvävebelastning.



Figur 3. Beräknat kväveutsläpp från ARV till Vättern 1940 -1990. Baserat på erhållet samband mell BOD- och kväveutsläpp 1991-92

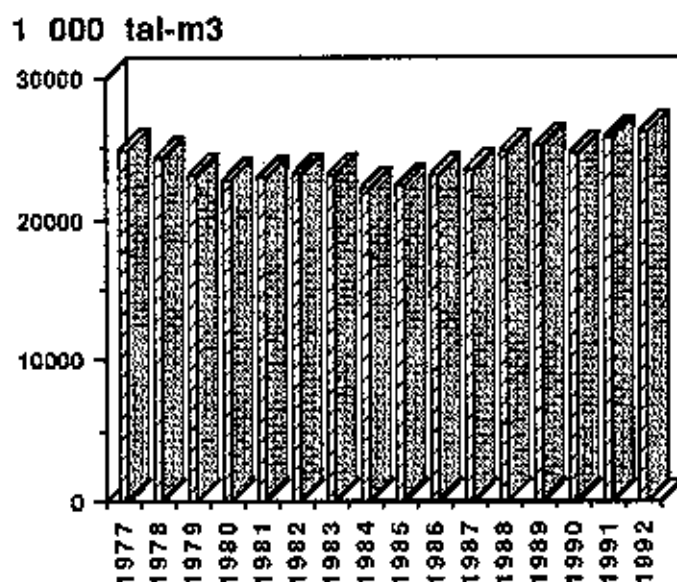
Avloppsreningsverken i Jönköping och Huskvarna svarade för 77% av den totala kvävebelastningen från ARV runt sjön 1988 (jfr Vättern 90 s 20). Dessa ARV:s procentuella andel har sänkts till 67% 1991 och 64 % 1992. Delvis kan den registrerade minskningen för Huskvarna ARV bero på de pågående försöken med kvävereduktion. Kväveutsläppet från Huskvarna ARV har minskat med 25 ton under 1992 trots att utsläpp av BOD ökar med 3,5 ton. Enligt

I någon kommun har man i det lokala miljövårdsprogrammet skrivit in att lokalt omhändertagande av dagvatten skall tillämpas, ändå har ett nyligen uppfört bostadsområde försetts med "högst traditionell" sluten dagvattenledning ut i närmsta recipient.

Även om det troligen finns fler positiva ej inrapporterade exempel är det uppenbart att såväl kommuner som Vätternvårdsförbundet måste arbeta betydligt mer med dessa frågor om någon väsentlig förbättring skall kunna redovisas 1995.

Dricksvatten

Från ca 15 kommunala vattentäkter förses ca. 300 000 personer med dricksvatten från Vättern. Sjön är också en potentiell dricksvattenreserv för framtiden. Vätternvattnet är av en sådan kvalite att ringa åtgärder (typ snabbfiltrering) erfodras innan råvattnet kan distribueras. Jämfört med Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för dricksvatten av högsta klass och Livsmedelsverkets riktvärden är Vätterns vatten av mycket god kvalite.



Figur 4 Dricksvattenuttag från Vättern under perioden 1977- 1992.

I distributionsnät med god vattenomsättning beror vattentemperaturen främst av den hos råvattnet. Det är

önskvärt att vattentemperaturen är låg och stabil i distributionsnätet. Vättern är därför med sin låga temperatur, sitt utpräglade språngskikt och sitt djup väl lämpad som vattentäkt även ur dessa synpunkter.

Livsmedelsverket meddelade i november 1989, nya föreskrifter och allmänna råd om dricksvatten (Statens livsmedelsverks kungörelse om dricksvatten, SLV Fs 1989:30). De nya anvisningarna medför ofta en väsentligt högre frekvens för kontroll av råvatten samt i en del fall även utökad parameterantal.

De flesta kommuner, förbund mm som använder vatten från Vättern har omarbetat sina provtagnings- och analysrutiner avseende på löpande kontroll av råvatten. Kommunerna har också utformat den utökade undersökning som skall ske minst vart femte år. Denna utökade undersökning den s k egentillsynen medför att vatten från allmän anläggning minst vart femte år skall genomgå en utökad undersökning i den omfattning som miljö- och hälsoskyddsnämnden bestämmer (SLV Fs 1989:30 s 23).

Vätternvårdsförbundet återkommer i en kommande årsskrift till erhållna resultat vid dessa utökade undersökningar av dricksvattnets kvalitet.

INDUSTRIER

De industriella utsläppen till Vättern redovisas för kategorierna skogsindustri, gruvindustri och verkstadsindustri.

Skogsindustri

Skogsindustrin representeras av två anläggningar med utsläpp i Vätterns tillrinningsområde, Munksjö Aspa Bruk i nordvästra delen med utsläpp i Sörviken och Munksjö AB (Munksjö Hygien AB och Munksjö AB) med utsläpp till Munksjön vid Vätterns sydspets.

Skogsindustrins betydelse som "metallutsläppare" till Vättern har behandlats i Vätternvårdsförbundets rapport nr 32, Metaller i Vättern. Nedan återges beräknade metallutsläpp från Munksjö- respektive Aspafabrikerna.

Kg/år	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni
Munksjö	20	5	170	2	20	50
Aspa	70	20	1100	< 10	50	30

Skogsindustrin är därmed den dominerande industrigrenen med utsläpp av metallerna koppar, zink och kadmium. Ovanstående resultat är baserade på en kartering utförd av Naturvårdsverket (SNV rapp 4169, 1993). Någon löpande utsläppskontroll av metaller förekommer ej vid Munksjö- eller Aspafabrikerna för närvarande.

Vätternvårdsförbundet kommer att fortlöpande redovisa metallutsläpp från skogsindustrin i kommande årsskrifter om och när en sådan kontroll införs.

MUNKSJÖ, ASPA BRUK

Aspa sulfatfabrik i Olshammar anlades 1928. Fabriken har genomgått ett antal utbyggnader och moderniseringar. I Vätternvårdsförbundets årsskrift 1991 gavs en detaljerad redovisning av processutvecklingen vid Aspa sulfatfabrik av fabrikschefen Hans Fastén.

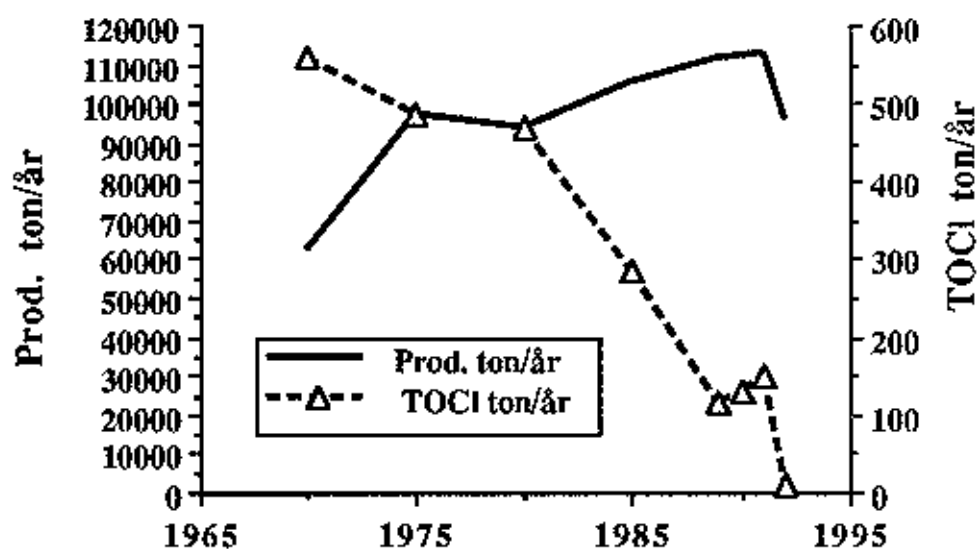
I årets årsskrift återfinns också en beskrivning av Dan Björk med under rubriken "Minskade klorutsläpp från Aspa Bruk" samt en artikel av Nils-Gösta Vannerberg,

"EFC- och TCF-massa- vad är det och vad betyder det för miljön ? ". Årets årsskrift fokuserar för övrigt flertalet av de undersökningar som utförts i Vättern under senare år m a p förekomst av klororganiska föreningar och dess effekter.

Av företagets miljörapport 1991 framgår bl a att i september 1991 fattades beslut om att tills vidare gå ifrån klor- och klordioxidblekt massa. Produktionen skall domineras av syrgas- och väteperoxidblekt massa. En mindre del skall vara helt oblekt. Endast om marknaden ej förmår ta emot hela produktionen av de nya kvalitéerna kommer blekning med klorhaltiga kemikalier att användas. I årets miljörapport noteras att man efter ett stopp av marknadsskäl i april återstartade i maj och då med EFC-massa (bleksekvens 100% klordioxidblekning). Produktionen har under 1992 bestått av en blandning av de tre massatyperna oblekt massa (10%), TCF-massa (66 %) och ECF- massa (24 %). TCF- och ECF- massa presenteras utförlig i Vannerbergs och Bjöks artiklar i denna årsskrift.

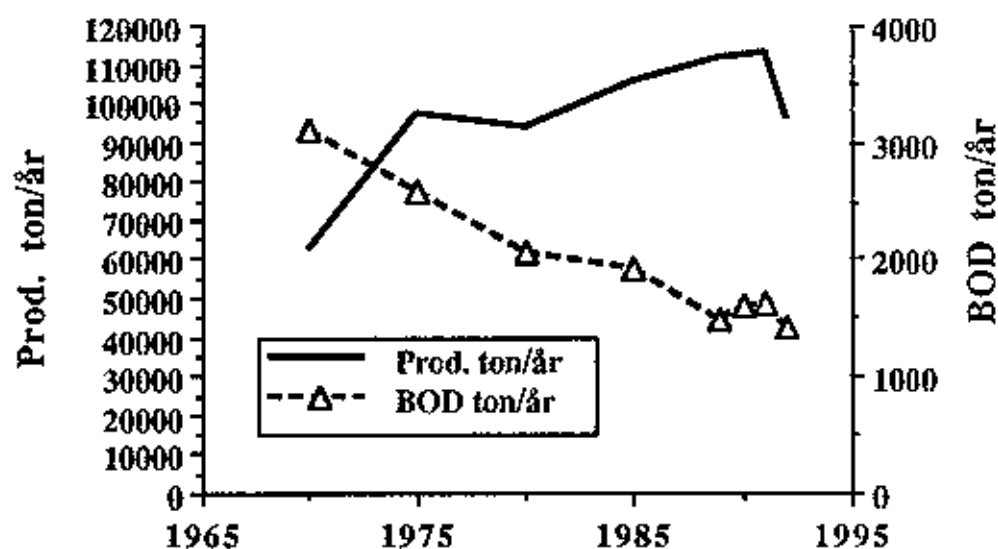
Vidare konstateras i miljörapporten 1991 att tillämpning av klorfri blekteknik öppnar möjligheter till att kunna sluta blekeriet ytterligare. I årets miljörapport noteras att "En ökad slutningsgrad och minskade totalflöden till recipienten präglat höstens aktiviteter under 1992". Vidare konstateras att förbättrade blekningsbetingelser för TCF-massa har gjort det möjligt att framställa en produkt som ur marknadssynpunkt är fullt konkurrenskraftig i de flesta segment.

Utsläpp av klororganiska föreningar har minskat avsevärt sedan 1980. Om företagets intentioner enligt ovan kan infrias torde framtida utsläpp av klororganiska ämnen till Vättern från Aspa Bruk bli mycket små (jfr fig 5).



Figur 5. Produktion respektive utsläpp av TOCl (totalt organiskt bundet klor) till Vättern från Aspa Bruk under periode 1970 - 1992.

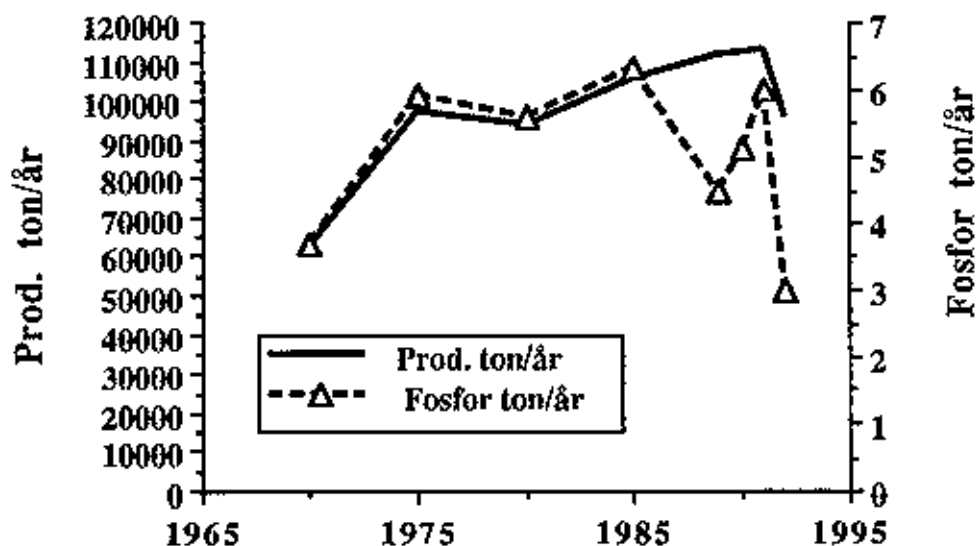
Även utsläppen av syreförbrukande material (fig 6) har reducerats avsevärt i förhållande till produktionen under den senaste 20-årsperioden.



Figur 6. Producerad mängd massa respektive utsläpp av syreförbrukande ämnen till Vättern från Aspa Bruk under perioden 1970 - 1992.

Aspa Bruks utsläpp av syreförbrukande substans (mätt som COD omräknad till BOD) uppgick 1992 till 1413 ton, vilket är ungefär 10 gånger mer än vad som släpptes ut av de kommunala ARV runt Vättern detta år (182 ton).

Utsläppen av fosfor (fig 7) och kväve 1992 var 3 respektive 31 ton. Utsläppssiffrorna kan jämföras med utsläppen från avloppsreningsverken runt sjön. Tillsammans släppte dessa ut 9 ton fosfor och 498 ton kväve 1992. Som punktkälla för kväve är Aspa Bruks utsläpp i samma storleksordning som t ex ARV i Vadstena (29 ton) och ungefär dubbelt så stor som Askersunds ARV (18 ton). Som punktkälla för fosfor är Aspa Bruk i samma storleksordning som Jönköpings ARV (3,1 ton).



Figur 7. Producerad mängd massa respektive utsläpp av fosfor till Vättern från Aspa Bruk under perioden 1970 - 1992.

Under perioden 1960 -1985 rådde ett relativt konstant förhållande mellan massaproduktion och fosforutsläpp. Fosforutsläppet per producerad ton massa sänktes därefter kraftigt fram till 1990 för att under senare år fram till 1991 återigen öka. Årets resultat uppvisar dock en

minskning av fosforutsläppen i relation till producerad mängd massa.

MUNKSJÖ, JÖNKÖPING

Munksjö AB har drivit pappersbruk vid Munksjöns strand sedan 1862 och bedrivs idag inom verksamheterna Munksjö Hygien AB och Munksjö Paper AB. Följande redovisning är i huvudsak baserad på företagets miljörapport för 1992.

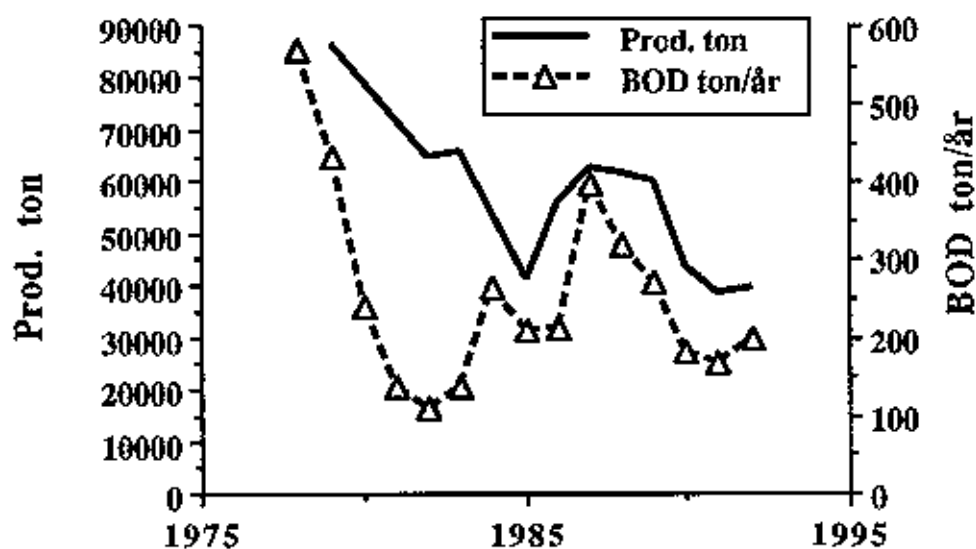
Fiberråvaran utgörs av inköpt oblekt respektive blekt sulfatmassa samt returpapper (i huvudsak tidningsretur). Avloppsvattnet från returfiberanläggning och pappersbruk leds till en sedimenteringsbassäng. Bassängen är försedd med flockningskammare. Sedimenterat material avvattnas och deponeras på tipp. Pressvatten återförs till sedimenteringsbassängen.

Under 1992 redovisade företaget inom ramen för sin prövotidsredovisning de olika alternativ som finns för att rena de icke fiberförande avloppsvattnen från förädlings- och konverteringsavdelningarna. Företaget förordar en överledning av dessa avloppsvatten till kommunens ARV. Dessa avloppsvatten avledes idag direkt till recipient (Munksjön).

Under 1991 installerades ett nytt luftningssystem (sk Limnoaggregat) i Munksjön i samarbete med Jönköpings kommun. Trots denna installation har låga syrenivåer uppmätts under sommaren 1992. Under sensommaren påbörjades en undersökning av Limnoaggregatets funktion.

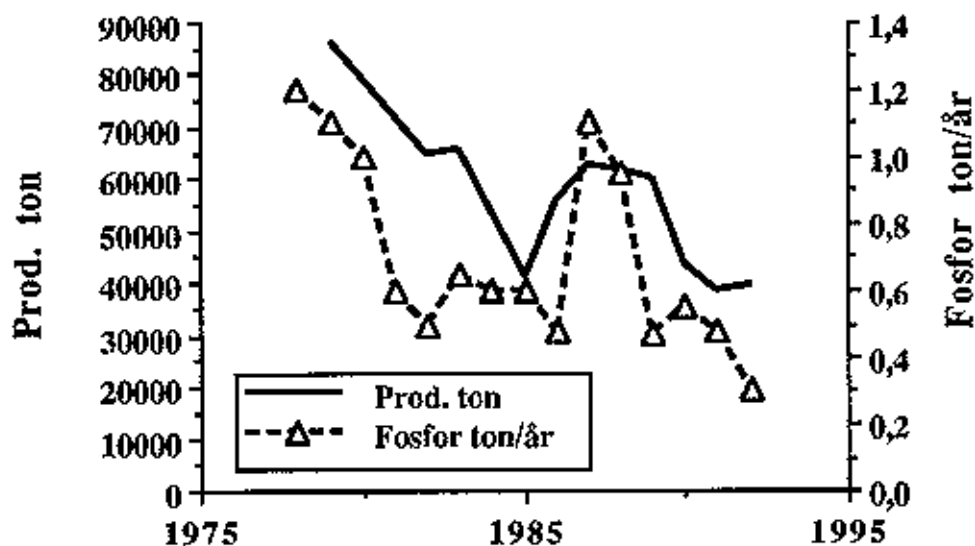
Parallellt pågår en resultatsammanställning och utvärdering av utförda undersökningar i Munksjön. Vätternvårdsförbundet återkommer till dessa redovisningar i en kommande årsskrift eller i en fristående rapport.

Produktionen 1992 bestod av 39 500 ton papper fördelat på 21 600 ton specialpapper och 17 750 ton tissuepapper. Nedan redovisas utsläppen av syretärande material (fig 8) och fosfor (fig 9) från företagen till Munksjön.



Figur 8. Produktion respektive utsläpp av syretärande material (BOD) per år från Munksjö AB, Jönköping till Munksjön under perioden 1970 - 1991.

Utsläppet av syretärande material från Munksjö i Jönköping 1992 (198 ton) var något högre än det sammanlagda utsläppet från ARV runt sjön (182 ton).



Figur 9. Produktion respektive utsläpp av fosfor per år från Munksjö AB, Jönköping till Munksjön under perioden 1970 - 1992.

Fosforutsläppet från Munksjö i Jönköping (300 kg) var ca 1/10 av fosforutsläppet från Jönköpings ARV (3090 kg) under 1992. Båda anläggningarna har sina utsläpp till Munksjön.

Gruvindustri

Gruvbolaget Vieille Montagne, numera Union Miniere, bryter zinkmalm i Zinkgruvan sedan 1857. Den zinkmalm som bryts vid Zinkgruvan anrikades fram till och med 1976 i anrikningsverket i Åmmeberg. Avfallssanden deponeras invid Kärrafjärden. Anrikningsverket flyttades 1977 till Zinkgruvan.

Under den tid då anrikningen av malmen skedde i Åmmeberg har Kärrafjärden tillförts avsevärda mängder zink och andra metaller. Omfattande åtgärder har under de senaste åren utförts för att begränsa utläckaget av metaller från det gamla sandmagasinet i Kärrafjärden (jfr Lundqvist s 47-59, Vätternvårdsförbundets årsskrift 1992).

Avfallssanden deponeras nu i ett sandmagasin strax söder om anläggningen. Därifrån avrinner avloppsvattnet till en klarningssjö med utsläpp i Ekershyttebäcken och vidare via Salaån till Kärrafjärden.

Använt vatten i anläggningen recirkuleras till ca 58% under 1992. Nytt vatten tillförs processen från Trysjön som regleras med hänsyn till pumpningen av vatten till Trysjön från Åmmelången.

Med denna återanvändningsgrad har sedan 1986 uttaget av klarvatten från Trysjön kunnat reduceras från en nivå motsvarande 64 l/s i årsmedeltal ned till en förbrukning motsvarande cirka 29 l/s under 1992. Orsaken till den låga förbrukningen under 1992 är förutom en medveten klarvattenhushållning och ökad återvinning av magasinsvatten, den minskning av anrikningsverkets årsdrifttid från 6100 timmar till 5600 har också bidragit till minskningen.

Utöver de metaller som släpps ut via klarningssjön sker en utlakning av metaller ur gamla slagg- och varphögar som

är belägna i området. Här föreligger ett stort behov av sanering för att reducera även denna metallpåverkan på Vättern (jfr Comet s 64-71, Vätternvårdsförbundets årsskrift 1992).

Bolaget erhöll 1989 tillstånd av Koncessionsnämnden för miljöskydd för en utökad drift från 700 000 till 900 000 ton/år. Tillståndet medförde bland annat att zinkutsläppen skall reduceras från nuvarande ca 1 mg zink / liter till 0,7 mg, i ett första steg. Dessutom skall bolaget under en treårsperiod utreda hur utsläppen skall kunna minskas ytterligare ner till 0,1 mg zink / liter. Utöver metallutsläpp sker utsläpp av skvotationsmedel, dvs kemikalier som används i anrikningen. Dessa ämnen har hög potentiell miljöpåverkan.

I slutet av september 1992 inlämnade företaget en slutrapport till Koncessionsnämnden över möjligheterna att minska utsläpp av metaller och xantater från gruvverksamheten. Slutrapporten innehåller tre avsnitt av vilket ett avsnitt avser reningsmetoder som studerats, ett avsnitt de åtgärder som tekniskt vidtagits i processen och slutligen ett avsnitt som belyser recipientförhållandena i Salaåns vattensystem. Företaget anhåller i samband härmed att slutliga villkor för utskovsvatten från sandmagasinet fastställs. Företagets begäran är att slutliga villkor för zinkhalten i utskovsvatten fastställs till 0,5 mg/l i årsmedeltal (fastställdes av Koncessionsnämnden 1993), vilket är en sänkning från de 0,7 mg/l som idag utgör provisoriskt villkor.

Användning av sprängmedel i gruvan ger också upphov till en viss kvävebelastning på recipienten.

Nedan återges några av de viktigare punkterna i miljörapporten 1992 relaterat till vattenbelastning.

Under 1992 uppgick genomsättningen i verket till 643 251 ton malm med halterna 10,12 % Zn, 2,42 % Pb och 59 g/t Ag. Jämfört med 1991 är genomsättningen cirka 80 000 ton mindre beroende på att en nytt långsiktigt produktionsmål runt 650 000 ton malm per år lagts fast.

Drifttiden i anrikningsverket har anpassats till detta nya produktionsmål genom att årsdrifttiden sänkts från i genomsnitt 6520 timmar ned till 5840 timmar. I samband härmed har antalet

skiftlag reducerats från fyra till tre samtidigt som bemanningen per skift också reducerats från fyra personer till tre. Anrikningsverket körs nu i princip kontinuerligt från måndag ena veckan till fredag nästkommande vecka.

Produktionen har fungerat väl enligt den nya driftorganisationen. De senare årens goda processresultat har kunnat bibehållas och endast smärre ändringar i processkonceptet har utförts.

Under 1992 har cirka 2 km av sandledningen till Enemossen bytts ut då denna sträcka började bli utsliten. Den utslitna ledningen har orsakat en förhöjd frekvens av läckage under vår och försommar. Resterande del av sandledningen planeras att bytas ut under 1993.

Den minskade drifttiden samt en något utökad vattenåtervinning har inneburit en minskad råvattentillförsel till anrikningsverket och därmed har mängden vatten från Enemossen minskat uttryckt i årsmedeltal. Zinkhalten 0,35 mg/l i utgående vatten är något högre i medeltal än för 1991 men totalt sett ligger uttransporten av zink (388 kg) från Enemossen i nivå med de fyra senaste årens låga utflöde.

Den kulvertering som utfördes i slutet av 1991 vid Trysjön har gett full effekt under 1992. Utflödet av zink uppgick till 40 kg, vilket är en markant sänkning gentemot tidigare år. En stor del av dessa 40 kg utgörs emellertid av tillförsel under en period då bräddning ur Trysjön ej kunnat undvikas till följd av stor vattentillströmning i området.

Koncessionsnämnden (1989) föreskrev som villkor i sitt tillstånd att bolaget i samråd med berörda myndigheter utreder förutsättningarna för att ytterligare minska utsläppen av zink och xantater.

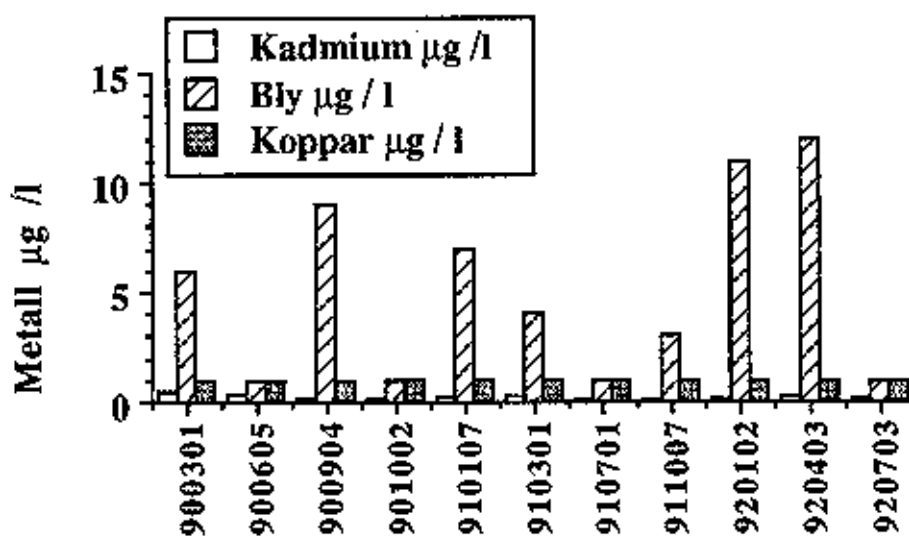
Undersökningar av ett antal olika metoder pågår i laboratorieskala där bl.a. jonbytes- och adsorptionstekniken studerats. Dessa har visat att adsorption på anrikningssand är en metod som kan användas för reducering av zink i vattenfas.

Möjligheterna att byta ut xantater mot andra alternativ har undersökts. Biotester på mercaptobenzothiazol (MBT) har utförts vid SNV:s laboratorium, men testerna visar att MBT inte är ett realistiskt alternativ.

Följande villkor vad gäller utsläpp till vatten har föreskrivits i Koncessionsnämndens beslut, september 1989.

	Riktvärde mg/l	Årsmedeltal 1992 (medelvärde)
Zink	0,7	0,24
Susp.ämnen	5	< 5
pH	> 6,5	7,5

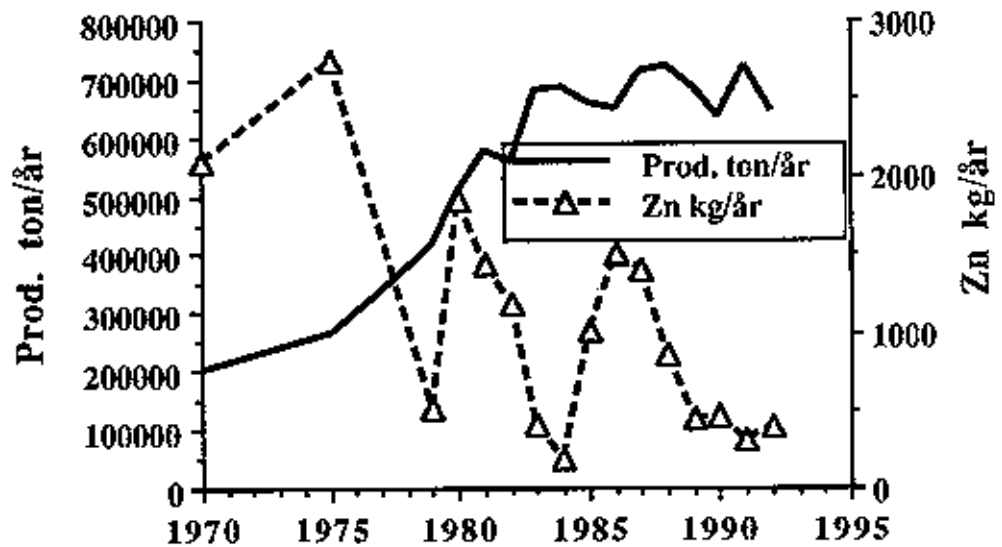
För metallerna Cu, Pb, Cd, har ej några riktvärden föreskrivits, då koncentrationerna av dessa metaller genomgående har varit låga (fig 10).



*= Flertalet mätvärden för kadmiem och koppar ligger nära eller under metodens detektionsgräns

Figur 10. Koppar-, kadmiem- och blyhalter i utskovsvattnet under 1990- 92.

En orsak till de låga zinkhalter som uppnåtts är att gruvvattnet konsekvent kunnat användas i processen under anrikningsverkets drift. Speciell omsorg har också lagts vid att pumpa gruvvattnet till områden i Enemossen som ger lång uppehållstid under de perioder som anrikningsverket ej varit i drift.

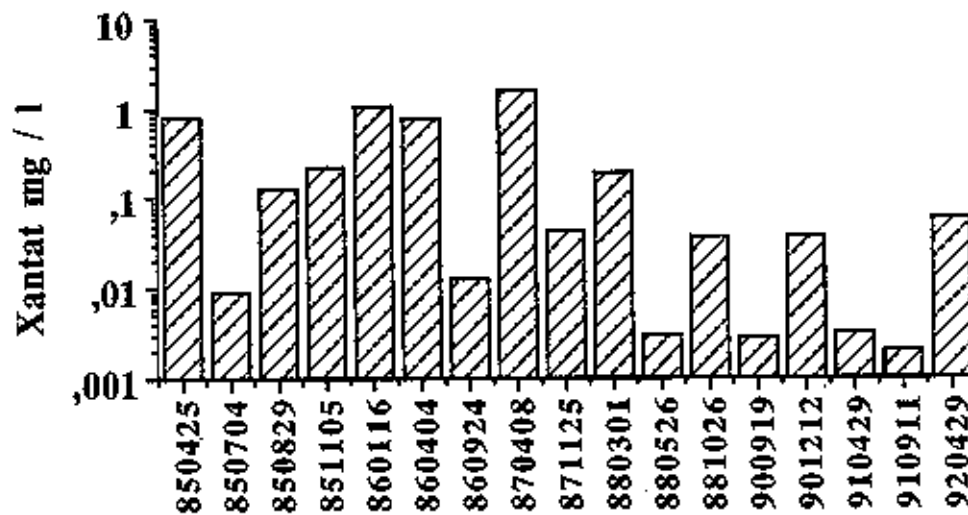


Figur 11. Produktion respektive zinkutsläpp under 1970- 92.

Den låga halten i kombination med det begränsade utflödet av vatten från magasinet (35 l/s), som möjliggjorts genom återcirkulation av vatten, har medfört att mängden zink ut från sandmagasinet varit förhållandevis låg.

I jämförelse med det årliga zinkutsläppet från verkstadsindustrin (ytbehandlingsföretag) runt Vättern (1991 ca 150 kg) ger nuvarande gruvdrift upphov till ett drygt dubbelt så stort utsläpp av zink (1992 ca 388 kg).

Xantatanalyser (figur 11) har utförts vid ett tillfälle under året och halten låg liksom föregående år i ppb området men var något än de analysresultat som redovisats för 1990 och 1991. Sedan mitten av 1988 då det datoriserade processtyrningssystemet togs i drift har därmed xantathalterna i samtliga fall understigit nivån 60 ppb.



Figur 12. Xantathalter i utskovsvattnet under 1985- 92.
(OBS Skalan på Y-axeln är logaritmisk)

Den utgående koncentrationen av oorganiskt kväve har analyserats vid några tillfällen under året. Vid dessa analystillfällen har den oorganiska kvävekoncentrationen varit mycket konstant, ca 31-32 mg N /l i gruvvattnet och varierat mellan 1,46 - 4,96 mg/l i utskovsvattnet. Beräknat på medelhalten 3,8 mg/l (n= 4) fås ett årsutsläpp av ca 4,6 ton . Kvävebelastningen (oorganiskt kväve) på sandmagasinet beräknades 1991 till ca 16,6 ton medan den utgående mängden var 4,6 ton medförande en "årsretention" på ca 28 %.

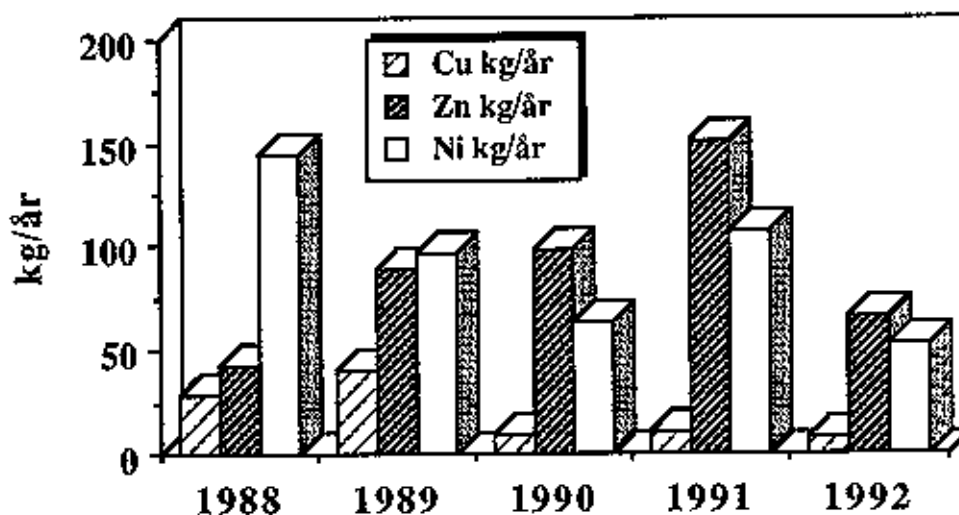
Jämfört med andra punktkällor är 4,6 ton kväve /år mindre än från de flesta ARV runt Vättern. Mätt som totalkväve är årsutsläppet från t ex Askersunds ARV ca 18 ton och från Hammars ARV ca 5 ton 1992.

Verkstadsindustri

Med verkstadsindustri avses här främst industrier med ytbehandlingsverksamhet. För närvarande finns 13 företag med ytbehandlingsverksamhet med utsläpp till Vättern. I huvudsak sker utsläpp av koppar, krom, nickel och zink samt cyanid. En beräkning av verkstadsindustrins andel av den totala tillförseln av dessa ämnen har redovisats i vattenvårdsprogrammet, Vättern 90, och i den utredning angående metaller i Vättern som färdigställdes under året (Metaller i Vättern, rapport 32, Vätternvårdsförbundet 1993). Denna utredning liksom pågående utsläppskontroll visar att andra verksamhetsområde som skogsindustri och utsläpp från avloppsreningsverk och dagvatten utgör betydligt större metallkällor för de flesta metaller än nedan redovisad industrigren.

Dessvärre har vi under 1993 (redovisas i nästa årsskrift) blivit påmind om att enstaka olyckshändelser avsevärt kan förändra årstillförseln av metaller från verkstadsindustrin till Vättern.

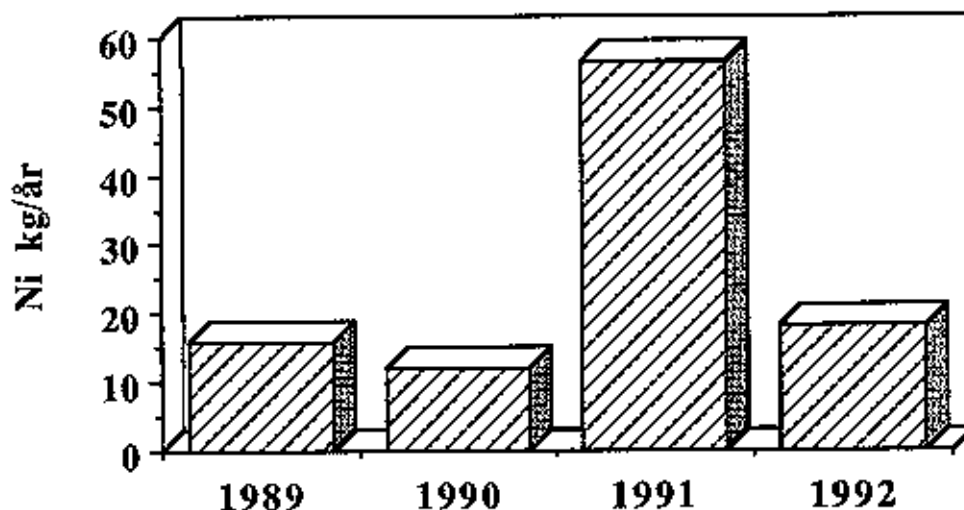
Utsläppen från metallindustrierna runt Vättern minskade avsevärt under senare delen av 80-talet (jfr Vättern 90). I föreliggande årsskrift redovisas utsläppen för perioden 1988 - 1992.



Figur 13. Utsläpp av koppar, nickel och zink till Vättern 1988-1992 från verkstadsindustrin .

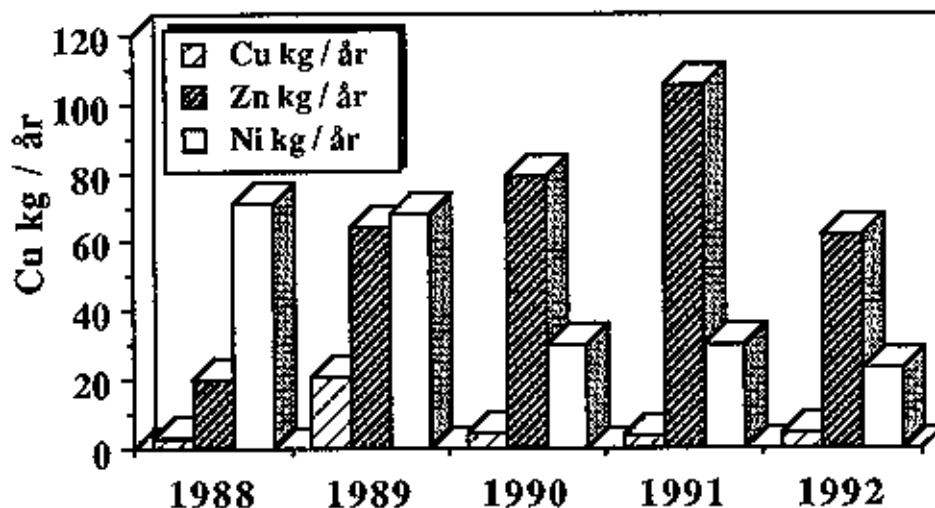
Under 1988 till 1991 skedde en ökning av zinkutsläppen till Vättern från ytbehandlingsföretagen runt sjön. Till viss del beror ökningen på att flera företag ingår i rapporteringen fr o m 1989 (jfr Årsskrift 1991).

Jämförs 1992 med föregående år är utsläppsmängderna av zink och nickel lägre än perioden 1989 - 1991. Huvuddelen av variationen i utsläppta mängder förklaras av variationer hos två företag. Nedan redovisas inrapporterade utsläppsmängder för MIHAB Ytbehandling AB i Huskvarna (fig 14) och AB CG Isaksson & Co i Habo (fig 15).



Figur 14. Nickelutsläpp från MIHAB Ytbehandling AB 1989-1992

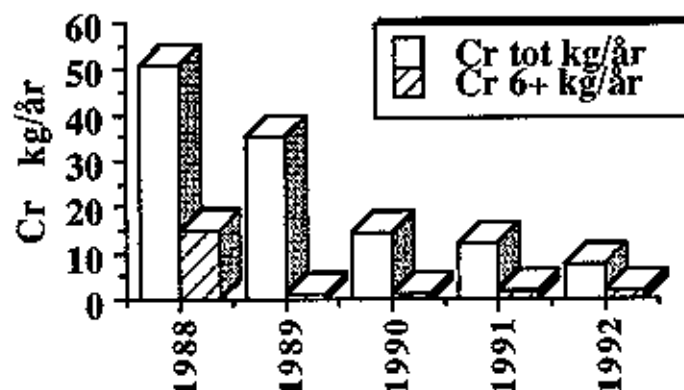
För MIHAB redovisas i miljörapporten att bristande funktion hos jonbytarna (reningsanläggning) orsakat tidvis förhöjda nickelutsläpp under 1991. Företaget har åtgärdat felet och intensifierat kontrollen av nickel i utgående vatten och 1992 års nickelutsläpp har också minskat jämfört med 1991.



Figur 15. Utsläpp av koppar, zink och nickel från AB CG Isaksson & Co under perioden 1988 - 1992.

AB CG Isaksson & Co svarade 1992 för cirka 54 % av koppar-, ca 90 % av zink- och 43 % av nickelutsläppet från verkstadsindustrin till Vättern.

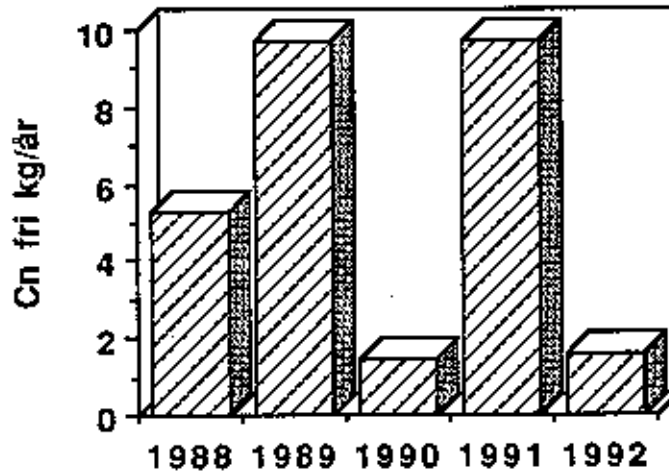
Kromutsläppen till Vättern har minskat under hela perioden 1988 till 1992. Årsutsläppet av krom från verkstadsindustrin var 1992 ca 8 kg detta kan jämföras med årsutsläppet från ARV i Jönköping och Huskvarna som var ca 100 kg.



Figur 16. Kromutsläpp till Vättern 1988-1991 från verkstadsindustrin runt sjön.

Vid ytbehandling förekommer ofta, förutom metallutsläpp, utsläpp av cyanid. Nedan redovisas utsläpp av cyanid till

Vättern. Under 1970- och 80- talen har utsläppen av cyanid reducerats avsevärt (jfr vattenvårdsplanen, Vättern 90).



Figur 17. Cyanidutsläpp till Vättern 1988-1991 från verkstadsindustrin.

Den utveckling mot minskande cyanidutsläpp som finns under perioden 1970 - 1990 uppvisar en tillfällig ökning under 1989 och 1991. Denna ökning härrör från variationer i utsläppta mängder hos AB CG Isaksson & Co. Inrapporterade utsläppsmängder är 1988 1,8 kg, 1989 9,0 kg, 1990 mindre än 1 kg, 1991 8,4 kg och 1993 ca 0,5 kg..

Det utsläppsmässigt dominerande verkstadsföretaget med Vättern som recipient, AB CG Isaksson & Co, ansökte under 1991 om tillstånd enligt miljöskyddslagen för fortsatt och utökad verksamhet. Länsstyrelsen i Skaraborgs län gav tillstånd till verksamheten i juni 1992. Bl a meddelades rikt- och gränsvärden för cyanid, krom, koppar, zink och nickel. Årsutsläppet från företaget begränsas härmed till 27 kg zink, 13 kg nickel, 9 kg krom (tot) och 9 kg koppar. För fri cyanid meddelades ett gränsvärde av 0,4 mg/l.

Som framgår av vattenvårdsplanen, Vättern 90, har reduktionen av metallutsläpp från verkstadsindustrin starkt reducerat dessa industriers andel av den totala metalltillförseln till Vättern. Dagens situation utesluter

dock inte att lokala miljöeffekter kvarstår i närområdet till vissa utsläppspunkter samt belyser vikten av att bästa möjliga reningsteknik används vid alla företag med metallutsläpp.

De nedre delarna av flera åar (t.ex. Huskvarnaån, Tabergså, Lillån (Bankeryd) och Malmabäcken (Habo) har under mycket lång tid fått motta stora mängder metallföroreningar från en omfattande metallindustri i området. Denna "historiska" metallbelastning finns avsatt i lugnvattenområden i dessa vattendrag. Det är angeläget att dessa sedimenterade metallföroreningar ej frigörs genom muddrings- eller grävningsarbeten. Det är också angeläget att kontroll av metallflödet i dessa recipienter utföres inom ramen för den samordnade recipientkontrollen.



Vätternvårdsförbundet

**Årsskrift
1993**

Bilaga*

**Organiska klorföreningar av
naturligt och industriellt
ursprung**

Anders Grimvall

*Tema vatten i natur och samhälle, Universitetet i
Linköping*

* Grimvalls uppsats kom in till
Vätternvårdsförbundet efter tryckning av årsskriften
och bilägges därför årsskriften.

Rapport nr 33
från Vätternvårdsförbundet 1993

ORGANISKA KLORFÖRENINGAR AV NATURLIGT OCH INDUSTRIELLT URSPRUNG

Anders Grimvall

Tema vatten i natur och samhälle, Universitetet i Linköping

Inledning

Klor i form av klorgas, hypoklorit, klordioxid och klororganiska föreningar har funnit praktisk användning inom ett stort antal fält. Fram till 1920-talet var det nästan uteslutande klorgasens blekegenskaper och desinfektionsförmåga som stod i centrum. Under mellankrigstiden lades grunden till en stor del av den nuvarande användningen av klororganiska föreningar. Klororganiska lösningsmedel kom i allmänt bruk, industriell produktion av polyvinylklorid (PVC) och polyklorerade bifenyler (PCB) inleddes, klorfluorkolföreningar (CFC) utvecklades och DDTs inverkan på insekter upptäcktes. Den kvantitativt stora användningen av klor och klororganiska föreningar är dock i allt väsentligt en efterkrigsföreteelse; världsproduktionen av klorgas tiodubblades från slutet av 40-talet till början av 80-talet.

De klororganiska föreningarnas rykte som miljögifter går tillbaka till början av 1960-talet och uppmärksamheten kring negativa miljöeffekter av DDT. Tvärtemot vad som ofta hävdas, hade man redan på ett tidigt stadium allvarligt diskuterat om DDT kunde vara ett hot mot balansen i naturen. DDT:s giftighet mot olika djurarter blev också föremål för ingående studier som alla pekade mot att föreningen generellt sett hade en låg toxicitet mot människor, däggdjur och fåglar. Men oförsiktig användning av DDT ledde till uppmärksammade fall av akuta fågelförgiftningar, och även bland insiktsfulla forskare kom

det som en chock att DDT kunde återfinnas långt från de platser där det en gång använts och i koncentrationer som var betydligt högre än i den omgivande miljön.

Larmet om DDT följdes snart av flera miljöalarm. Grupper av föreningar som polyklorerade bifenyler, dibensodioxiner och dibensofuraner (PCB, PCDD, PCDF) kom i blickpunkten genom sin toxicitet mot människan eller vissa däggdjur och genom sin förmåga att anrikas i näringskedjan. Under senare år har oron även spritts till möjliga effekter av klororganiska föreningar i atmosfären. Mönstret har också blivit allt tydligare. De föreningar som vållar oro är oftast klorerade föreningar, som antingen produceras avsiktligt eller bildas oavsiktligt i industriella processer. Trots att det sedan länge funnits en omfattande forskning kring naturlig produktion av organiska klorföreningar, har i stort sett alla klorföreningar kommit att betraktas som naturfrämmande, och starka krafter verkar för en total utfasning av klorinnehållande organiska föreningar.

Syftet med denna artikel är att ge en kort sammanfattning av den idag tillgängliga kunskapen om förekomsten av klororganiska, och i viss omfattning även brom- och jodorganiska föreningar av både industriellt och naturligt ursprung i vatten, sediment och nederbörd. Flera av exemplen kommer att hämtas från undersökningar i Vättern och dess omgivning. Vidare kommer de eventuella skiljelinjerna mellan klororganiskt material av naturligt och industriellt ursprung att diskuteras.

Naturlig produktion av specifika organiska halogenföreningar

De första beläggen för naturlig produktion av organiska halogenföreningar erhöles i slutet av 1800-talet, när en joderad aminosyra isolerades från en korall. På 1930-talet visade flera forskare att lavar och svampar också kan produceras halometaboliter, men det verkliga genombrottet för identifieringen av naturligt producerade organiska halogenföreningar kom på 1970-talet. Detta gäller speciellt marina halometaboliter, som nu svarar för huvuddelen av de

hittills identifierade naturliga organohalogenerna (Gribble, 1992). Strukturerna för de identifierade föreningarna varierar från enkla alkaner, såsom klormetan, till mycket komplexa molekyler. Dessutom kan all fyra av de viktigare halogenerna, d.v.s. fluor, klor, brom, jod, förekomma naturligt i organisk form. Tabell 1 ger en sammanställning av de viktigaste grupperna av föreningar och deras huvudsakliga källor.

Tabell 1. Vanligt förekommande grupper av halometaboliter och deras huvudsakliga källor.

Grupp av föreningar	Huvudsakliga källor
Enkla alkaner	Marina alger, marksvampar, högre växter
Monofunktionella alkaner (alkoholer, ketoner, karboxylsyror)	Marina alger, marksvampar, högre växter
Terpener	Marina alger och svampar, koraller, högre växter
Pyrroler	Bakterier och marina svampar
Indoler	Marina djur och svampar, högre växter
Fenoler och fenoliska etrar	Marina svampar och djur

Kvantitativa uppskattningar av den naturliga produktionens storlek har i huvudsak utförts för halometaner. Resultaten i tabell 2 sammanfattar den nuvarande informationen inom området.

Tabell 2. Kvantitativa uppskattningar av förekomst och produktion av klorometan, brommetan, jodmetan och bromoform.

	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CHBr ₃
Koncentration i luft (pptv)	630	23	2	2
Koncentration i havsvatten (ng/l)	11,5	1,2	1,6	10,0
Atmosfärisk uppehållstid (år)	1,5	1,5	0,02	0,04
Naturlig tillförsel till atmosfären (10 ⁶ ton/år)	3 - 5,5	0,1 - 0,3	0,3 - 1,3	1,0 - 2,0
Antropogen tillförsel till atmosfären (10 ⁶ ton/år)	0,03	0,08		

Spridning av antropogena klorföreningar

Bland de antropogena organiska föreningar som fått global spridning kan man urskilja två huvudgrupper. Den ena huvudgruppen består av lättflyktiga föreningar, som i huvudsak återfinns i atmosfären. För dessa föreningars spridning är motståndskraften mot angrepp av hydroxylradikaler den mest avgörande faktorn, och flera klororganiska föreningar är tillräckligt motståndskraftiga för att få en global spridning i luft och vatten. Kromatogrammet i Fig. 1 visar att man lätt kan påvisa bl.a. triklormetan (kloroform), 1,1,1-trikloreten (metylkloroform) och tetrakloreten (perkloretylen) i nederbörd över södra Sverige. Den andra huvudgruppen av föreningar med global spridning kan representeras av kända miljögifter som DDT, PCB, PCDD och PCDF. Samtliga dessa föreningar har en

flyktighet är tillräckligt hög för att de ska spridas globalt via atmosfären men tillräckligt låg för att de ska hållas kvar i terrestra och akvatiska miljöer under lång tid. De är också tillräckligt lipofila för att ackumulering i biota och sediment ska bli betydelsefull.

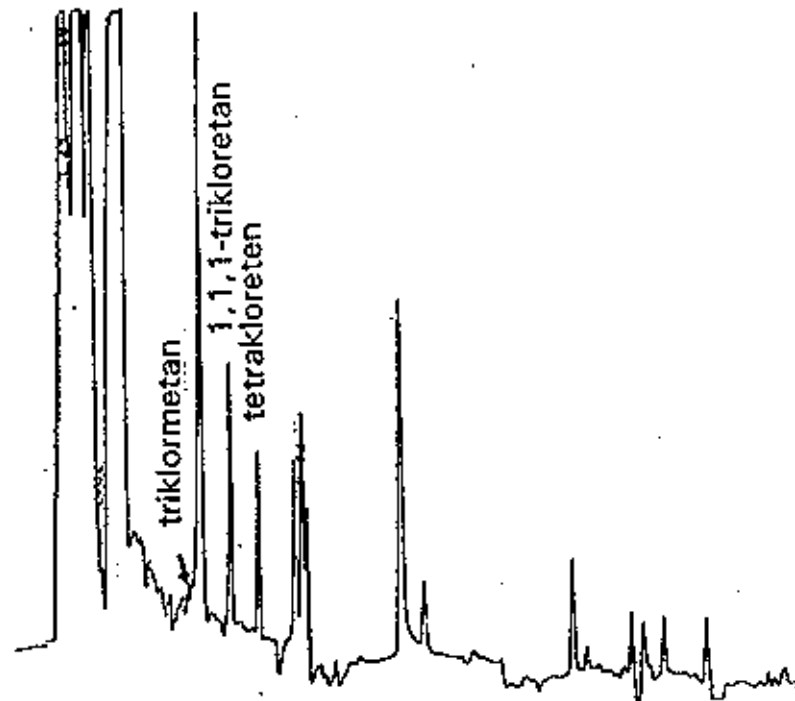


Fig. 1. Förekomst av lättflyktiga föreningar i regnvatten från Östergötland. Anrikning genom pentanextraktion. Detektion med EC-detektor.

Vätterns belastning med klororganiska föreningar kännetecknas av att man utöver den globala föroreningsbelastningen också har haft en betydande tillförsel av klororganiska föreningar från punktutsläpp, främst Aspa Bruk. Genom analyser av klorfenoler i vatten vet man att sådana föreningar åtminstone tidigare spritts över hela Vättern (Fig. 2). De har också påvisats i sediment från de största ackumulationsbottnarna i centrala Vättern (Fig. 3). Den kraftiga koncentrationsgradienten från Aspa bruks närområde till södra Vättern indikerar att de analyserade föreningarna relativt snabbt elimineras från den fria vattenmassan. En mer detaljerad kalkyl för en av klorfenolerna, 3,4,5-triklorguajakol, visar att utflödet via Motala ström är försumbart. Några få procent av de samlade utsläppen, sedan klorblekning inleddes på 1950-talet, har

ackumulerats i sediment, men merparten har brutits ned (Fig. 4). Halveringstiden i vatten uppskattades vara av storleksordningen veckor. Undersökningsresultat från Östersjön har bekräftat resultaten från Vättern. Klorfenoler har kunnat spåras i vatten från i stort sett alla delar av Östersjön, eftersom de är lätta att detektera i mycket låga halter. I sediment är de stabila, men halveringstiden i vatten är förhållandevis kort.

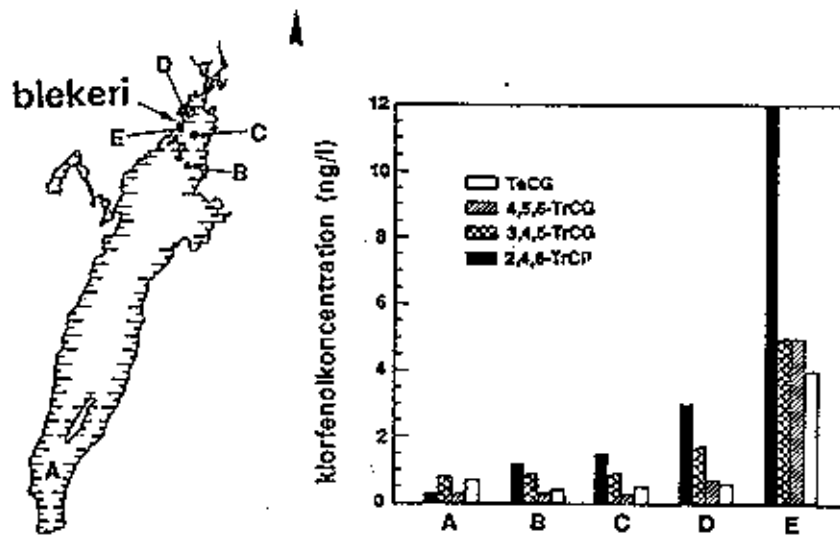


Fig. 2. Koncentrationer av klorfenoler i olika delar av Vättern. TeCG=tetraklorguajakol, TrCG=triklorguajakol, TrCP=triklorfenol. Källa: Grimvall *et al.*, 1991a.

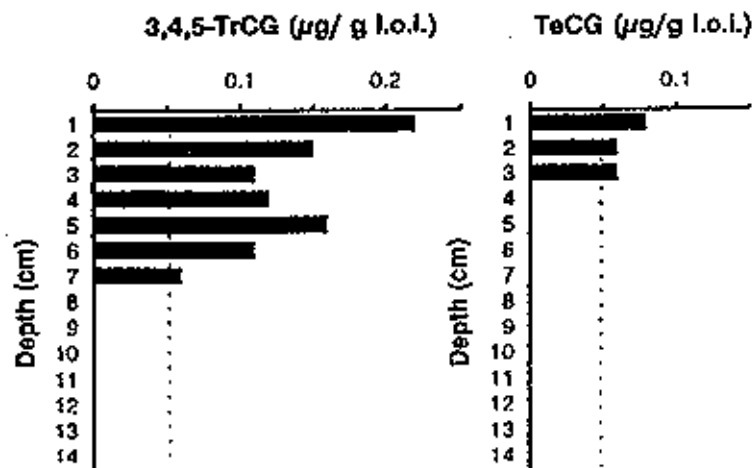


Fig. 3. Koncentrationer av klorfenoler i sediment från den centrala delen av Vättern. TeCG=tetraklorguajakol, TrCG=triklorguajakol. Källa: Grimvall *et al.*, 1991b

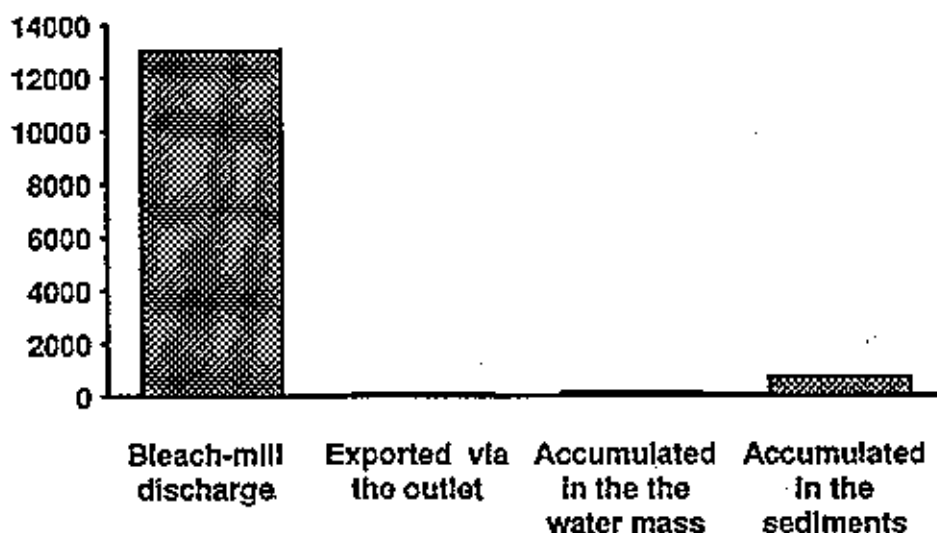


Fig. 4. Massbalanskalkyl för 3,4,5-triklorguajakol (kg) i Vättern. Kumulerade utsläpp sedan 1950-talet. Data från Grimvall *et al.*, 1991b.

En motsvarande massbalanskalkyl för de relativt hydrofila organiska substanser som svarar för merparten av det organiska klorinnehållet i blekeriavloppsvatten visar ett liknande resultat. Även om man helt bortser från andra källor till AOX (adsorberbar organiskt bunden halogen) än blekeriutsläpp, kan man i Vättern bara återfinna en mindre del av de samlade utsläppen under efterkrigstiden (Grimvall *et al.*, 1991b).

När det gäller stabiliteten av de extraherbara organiska klorföreningarna i blekeriutsläpp är situationen delvis något annorlunda. Både fältmätningar och laboratoriestudier tyder på att den fraktion man brukar mäta med parametrarna EOCl (extraherbart organiskt klor) och EOX (extraherbar organisk halogen) är utomordentligt stabil när den nått bottensedimenten i recipienten (Granmo *et al.*, 1991; opublicerade data från Universitetet i Linköping). Vidare har modellberäkningar indikerat att en stor del av efterkrigstidens samlade blekeriutsläpp av EOCl till Östersjön fortfarande kan återfinnas i Östersjöns sediment. Denna slutsats är dock inte oomtvistlig, eftersom ingen hänsyn tagits till naturliga källor (se nedan).

Storskalig naturlig halogenering

Vid sidan om den naturliga produktionen av specifika lågmolekylära halometaboliter finns det också en storskalig naturlig halogenering av organiskt material. Detta har under de senaste åren framgått av flera olika studier. Ett av de första beläggen för att humus är naturligt klorerat erhölls genom analys av flera tusen år gammal fulvosyra som isolerats från djupa grundvatten. Närmare bestämt utgjorde de organiskt bundna halogenerna (mätta som klor) mellan 0,23 och 0,37 % av det organiska materialet (se Tabell 3).

Tabell 3. Halter av organiskt bunden halogen i fulvosyra (FA) isolerad från djupa grundvatten. Källa: Asplund *et al.*, 1989.

Provtagningsplats	Finnsjön	Fjällveden	Gideå
Ålder (år)	4600	1300	5200
mg Cl/g FA	0,230	0,370	0,250

Eftersom humus tycks vara naturligt halogenerat, skulle man kunna misstänka att humusrika vatten har höga AOX-halter. Detta har också visat sig stämma. Analyser av vatten från industriellt opåverkade insjöar på sydsvenska höglandet och i Vätterns tillflöden har visat att AOX halterna i humusrika vatten ofta är betydligt högre än i den skogsindustriellt påverkade men relativt humusfattiga Vättern.

Eftersom den största mängden humus finns i mark borde vidare de riktigt stora mängderna organiskt bundna halogener finns i mark. Detta visades första gången i en studie av Komosse väster om Jönköping. Resultaten i Fig. 5 visar förråd och flöden för hela Sverige. Som framgår av denna figur spelar mänskliga aktiviteter bara en marginell roll för totalmängden organiskt bunden halogen i den svenska miljön.

Av figur 5 framgår också att nederbörd svarar för ett

betydande flöde av organiska halogenföreningar. Räknat i antal ton organiskt bunden halogen per år är våtdepositionen i Sverige numera med stor sannolikhet större än de skogsindustriella utsläppen. Ursprunget av AOX-innehållet i nederbörd är fortfarande okänt, men analyser vid Universitet i Linköping av flera hundra år gammal glaciäris visar att det även i nederbörd finns organiska halogenföreningar av naturligt ursprung. Detta understryker ytterligare omfattningen av de naturliga halogeneringsprocesserna.

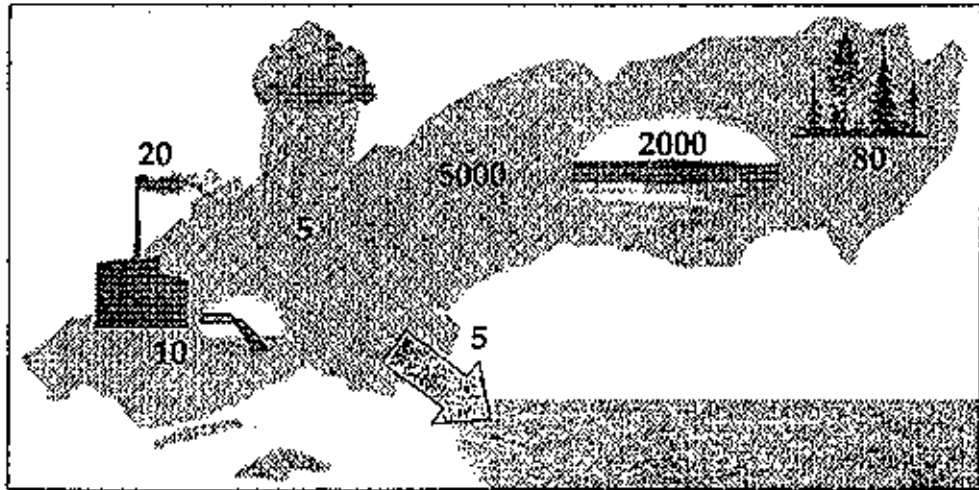


Fig. 5. Förråd och flöden av organiskt bunden halogen i Sverige. Förråd i mark, sediment och vegetation är uttryckta i 1000 ton Cl. Årligt utsläpp till vatten respektive luft (1989) samt flodtransport till havet och våtdeposition är uttryckta i 1000 ton Cl/år. Källa: Asplund, 1992.

Likheter och skillnader mellan naturliga och industriellt producerade organohalogener

Många av de industriellt producerade organiska halogenföreningarna har aldrig påträffats naturligt. Detta gäller t.ex. flertalet klorerade bekämpningsmedel. PCB utgör en annan grupp föreningar som sannolikt heller inte produceras naturligt. När det gäller PCDD och PCDF finns nu starka belägg för att det förekommer en viss naturlig produktion men att de antropogena tillförseln är betydligt större.

Den stora mängden AOX i opåverkade, humusrika vatten gör det naturligtvis intressant att undersöka vilka organiska halogenföreningar man finner i sådana miljöer. Därför har humusvatten analyserats med gaskromatografi efter anrikningssteg som anpassats efter olika huvudgrupper av föreningar. En ofta använd anrikningsmetod, som ger ett gott utbyte av neutrala föreningar med kokpunkter upp till 350°C är s.k. strippinganrikning. Det övre kromatogrammet i Fig. 6 visar resultatet av en analys av ett industriellt opåverkat humusvatten med en kolspecifik detektor. Som framgår av figuren fanns det ett stort antal flyktiga organiska föreningar i provet. Det undre kromatogrammet visar samma prov analyserat med en klor-specifik detektor. Skillnaden är slående; uppenbarligen var ingen av de dominerande föreningarna i det analyserade vattnet klorerad.

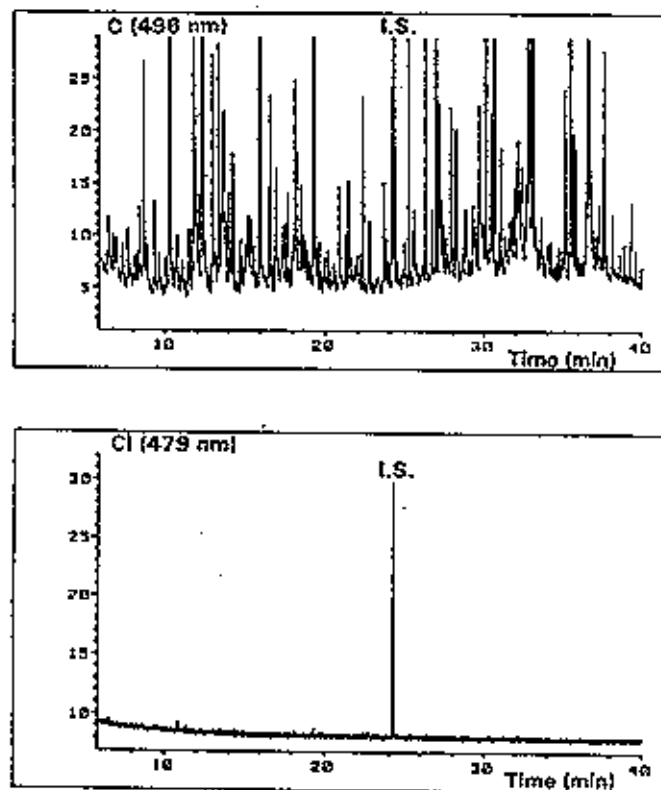


Fig. 6. Gaskromatografisk analys med atomemissionsdetektion (GC-AED) av flyktiga, neutrala föreningar i ett humusrikt vatten från Östergötland. Anrikning med stripping. Övre kromatogrammet detektion av kol. Undre kromatogrammet detektion av klor. I.S. = intern standard.

Liknande analyser av andra fraktioner av organiska föreningar har gett ytterligare bevis för att gaskromatograferbara klororganiska föreningar är relativt sällsynta i naturliga vatten. Kromatogrammet i Fig. 7 härrör från ett acetylerat extrakt av en fenolfraktion från ett humusrikt vatten. En av de detekterade föreningarna har identifierats och resultatet visade att 2,4,6-triklorfenol fanns i det analyserade humusvattnet. Denna fenol kan av allt att döma produceras naturligt, men bildas också vid blekning av pappersmassa med elementärt klor och vid klordesinfektion av dricksvatten. I avloppsvatten från blekning av pappersmassa med elementärt klor finns också olika klorguajakoler och klorkatekoler (jfr Fig. 2), men ingen av dessa föreningar har hittills med säkerhet påvisats i industriellt opåverkat vatten.

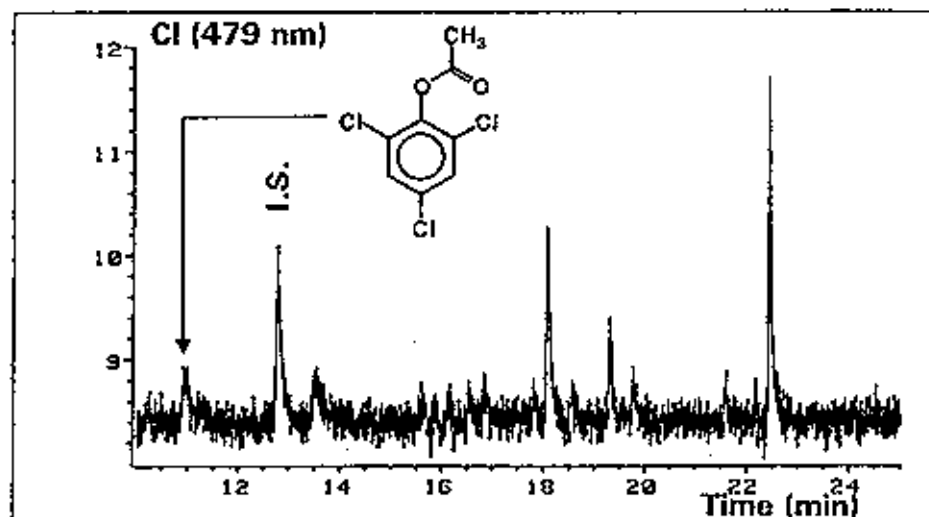


Fig. 6. Gaskromatografisk analys med atomemissionsdetektion (GC-AED) av en fenolfraktion av ett humusrikt vatten från Östergötland. Acetylering av fenolerna före detektion med klorsspecifik detektor. I.S. = intern standard.

Om man vill analysera klorerade strukturer i humus och andra högmolekylära organiska föreningar, måste dessa i de flesta fall först brytas ner. Detta kan ske genom en teknik för oxidativ nedbrytning som ursprungligen utvecklades för

studier av hur klor lagras in i lignin vid klorblekning av pappersmassa. De erhållna aromatiska nedbrytningsprodukterna analyseras sedan, efter derivatisering, med gaskromatografiska metoder. Under det senaste året har den just beskrivna metoden tillämpats på ett ganska stort antal prover av organiskt material av olika ursprung. Huvudresultatet är att de klorerade aromatiska strukturer som bildas vid klordioxidblekning av pappersmassa också finns naturligt i humus. Däremot varierar den relativa fördelningen av olika klorerade strukturerna mellan olika typer av prover. Sammanställningen i Fig. 7 visar vilka klorerade aromatiska nedbrytningsprodukter som förekommer i störst mängd i olika prover av industriellt och naturligt ursprung.

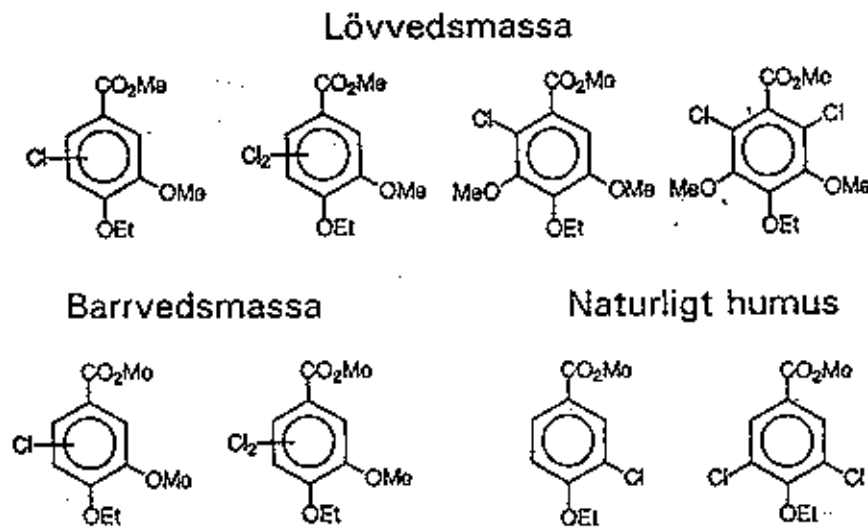


Fig. 7. Karaktäristiska halogenerade aromatiska nedbrytningsprodukter vid oxidativ nedbrytning av organiskt material av olika ursprung. Källor: Dahlman *et al.*, 1993; Johansson *et al.*, 1993.

I ett pågående projekt har analysmetoden utnyttjats för att bestämma ursprunget av klorerade aromatiska strukturer i Östersjösediment. I närområdet till ett större blekeri dominerade de skogsindustriella strukturerna, men i sediment från Gotlandsdjupet återfanns bara de klorerade föreningar som är karaktäristiska nedbrytningsprodukter av humus.

Slutsatser

Den största mängderna organiskt bundna halogener återfinns i humusrika miljöer och är av naturligt ursprung

Det går ingen klar skiljelinje mellan klororganiska föreningar av naturligt och antropogent ursprung

Litteraturreferenser

Asplund, G. 1992. On the origin of organohalogenes found in the environment. Doktorsavhandling, Universitetet i Linköping.

Asplund, G., Grimvall, A., Pettersson, C. 1989. Naturally produced adsorbable organic halogens (AOX) in humic substances from soil and water. *Sci. Tot. Environ.* **81/82**:239-248.

Asplund, G and Grimvall, A. 1991. Organohalogenes in nature. *Environ. Sci. Technol.* **25**:1346-1350.

Dahlman, O., Mörck, R., Ljungquist, P., Reimann, A., Johansson, C., Borén, H. and A. Grimvall. 1993. Chlorinated structural elements in high-molecular-weight organic matter from unpolluted waters and bleached-kraft mill effluents. *Environ. Sci. Technol.* **27**:1616:1620.

Granmo, Å., Jonsson, P., Brydsten, L., Ekelund, R., Magnusson, K., Berggren, M. 1991. Long-term degradation test with coastal Baltic Sea sediments contaminated with extractable organic halogens. In: *Environmental fate and effects of bleached pulp mill effluents*, Södergren, A. (ed.), Swedish Environmental Protection Agency, Report 4031, pp.68-73.

Gribble, G. W. 1992. Naturally occurring organohalogen products. *J. Natural Products* **55**:1353-1395.

Grimvall, A., Borén, H., Jonsson, S., Karlsson, S., Sävenhed, R. 1991a. Organohalogenes of natural and industrial origin in large recipients of bleach-plant effluents. *Wat. Sci. Technol.* **24**:373-383.

Grimvall, A., Borén, H., Jonsson, S., Lundström, U., Sävenhed, R. 1991b. Long-term accumulation and degradation of bleach-plant effluents in receiving waters. In: *Environmental fate and effects of bleached pulp mill effluents*, Södergren, A. (ed.), Swedish Environmental Protection Agency, Report 4031, pp.74-84.

Johansson, C., Pavasars, I., Borén, H., Grimvall, A., Dahlman, O., Mörck, R., Reimann, A. 1993. A degradation procedure for determination of halogenated structural elements in organic matter from marine sediments. Submitted to *Environment International*.