

Dioxiner i sediment och fisk från Vänern och Vättern

Referensgruppsmöte Aspa bruk

Magnus Karlsson & Joakim Hållén, IVL Svenska Miljöinstitutet, 2017-05-04

Bakgrund

- ➔ Livsmedelsverket konstaterar 2011 höga halter av dioxinlika ämnen i sik från Vänern, följs upp med undersökningar i Vättern
- ➔ Lst beslut 2015 – alla som säljer sik från sjöarna måste förvissa sig att de klarar gränsvärdena. Sik till skillnad från lax, röding m. fl. arter ej med i Sveriges undantag från EUs regler
- ➔ Kontrollprogram för sikfisket i Vänern och Vättern löper sedan 2015 – syfte möjliggöra försäljning genom att hitta de bestånd, underarter, områden, årstider etc. där gränsvärdena klaras. Koordineras av SIC, IVL/SLU bistår.

- Yrkesfiskarna har också ställt sig också frågan vad har förgiftat våra vatten, vad är statens ansvar som förvaltare, kan någon ställas till svars? →
- HaV ber IVL om ett förslag att utreda förutsättningar för eventuella åtgärder
- Förslag studera historiska utsläpps eventuella betydelse
- NV ger SIC ett bidrag att utreda. SIC anlitar IVL som utförare
- SSVL går med i studien SIVL motfinansierar

SIC – Svenska Insjöfiskarens Centralförbund

SSVL – Skogsindustriernas vatten- och luftvårdsforskning

SIVL- Stiftelsen Institutet för Vatten och Luftvård

NV – Naturvårdsverket

HaV – Havs- och Vattenmyndigheten

IVL – IVL Svenska Miljöinstitutet

Lst - Länsstyrelsen

SLV – Livsmedelsverket

SVA – Statens Veterinärmedicinska Anstalt

SLU- Sveriges Lantbruksuniversitet

Vad avses med dioxiner

- Vi avser klorerade "dioxinlika ämnen"
- PCDD/Fs – klorerade dioxiner och furaner, varav speciellt 17 st kongener (varianter) anses toxiska och normalt mäts
- dl-PCBs- Vissa av totalt 209 PCB-kongener som har en plan dioxinliknande struktur
- Summan (Σ) av PCDD/Fs och dl-PCBs redovisas ofta som Σ TEQ där varje ingående kongen viktats efter toxicitet
- PCB mäts traditionellt som Σ PCB-7, dvs summan av 7 vanligtvis förekommande ej dioxinlika kongener

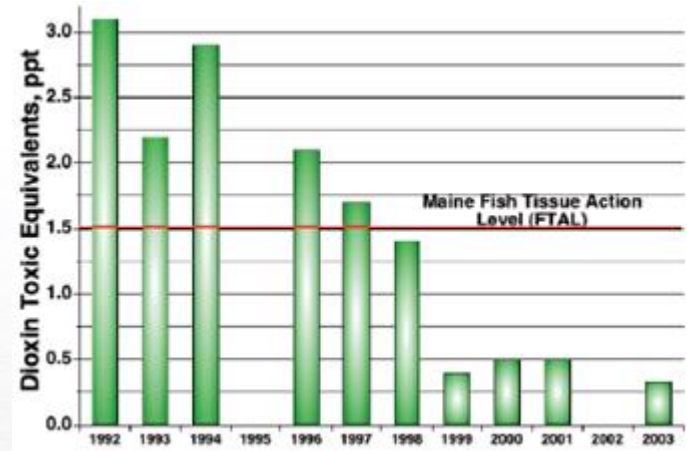
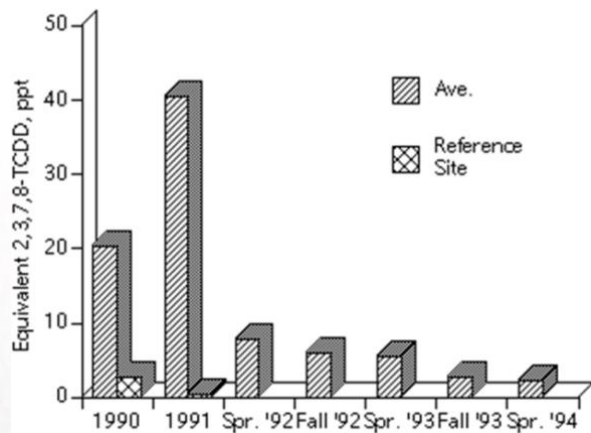
Gränsvärden

- Gränsvärden av EU administrativt satta (ALARA-principen) har ej med toxicitet och tolerabelt dagligt intag (TDI) att göra
- Gränsvärden i fisk
 - $\sum \text{PCDD/Fs} = 3,5 \text{ pg/g färskvikt}$
 - $\sum \text{PCDD/Fs} + \text{dl-PCB} = 6,5 \text{ pg/g färskvikt}$
 - $\sum \text{PCB-7} = 125 \text{ ng/g färskvikt}$ (även miljökvalitetsnorm)
- $\text{pg} = 10^{-12} \text{ g}$, sammanlagt finns cirka 1 kg i hela Östersjöns vattenmassa

Dioxinutsläpp från skogsindustrin

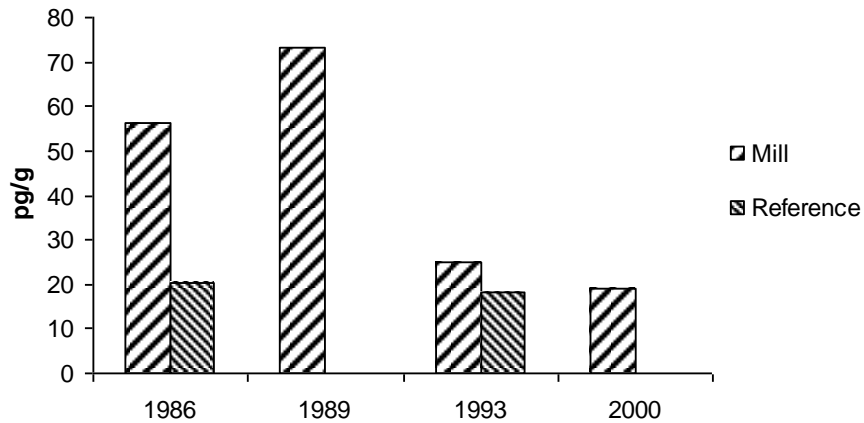
- ➔ Utsläpp till vatten i samband med klorblekning
 - Processförbättringar 1980-talet → minskade utsläpp
 - Övergång till andra blekningsmetoder början av 1990-talet → utsläppen upphör
 - Dagens resthalter en konsekvens av trädens (barkens) absorbering av luftnedfall och att en stor mängd ved processas vid fabrikerna
- ➔ Utsläpp till vatten i samband med pentaklorfenolanvändning
 - Pentaklorfenol användes på sina håll som pesticid 1968-1978
- ➔ Utsläpp till luft från pannor
 - I alla förbränningsprocesser bildas dioxiner – hög teknisk standard, förbränning vid hög temperatur och rökgasrening reducerar utsläppen

Internationella erfarenheter

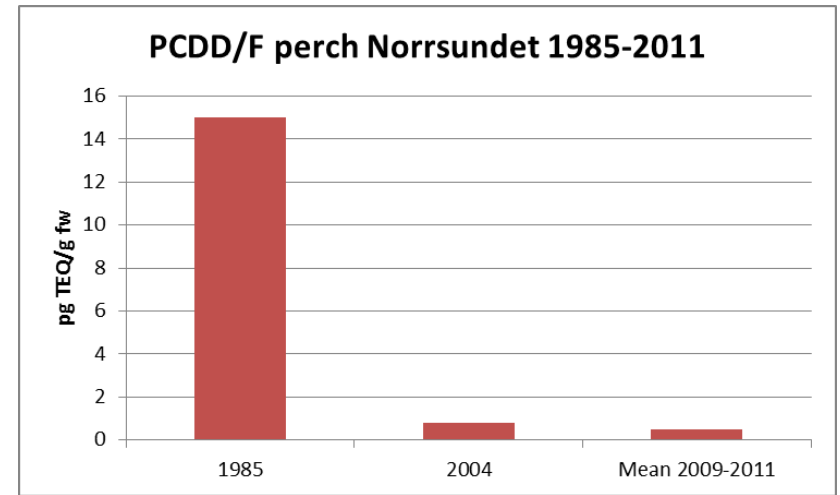


Halter i fisk från Nordamerika nedströms sulfatmassabruk

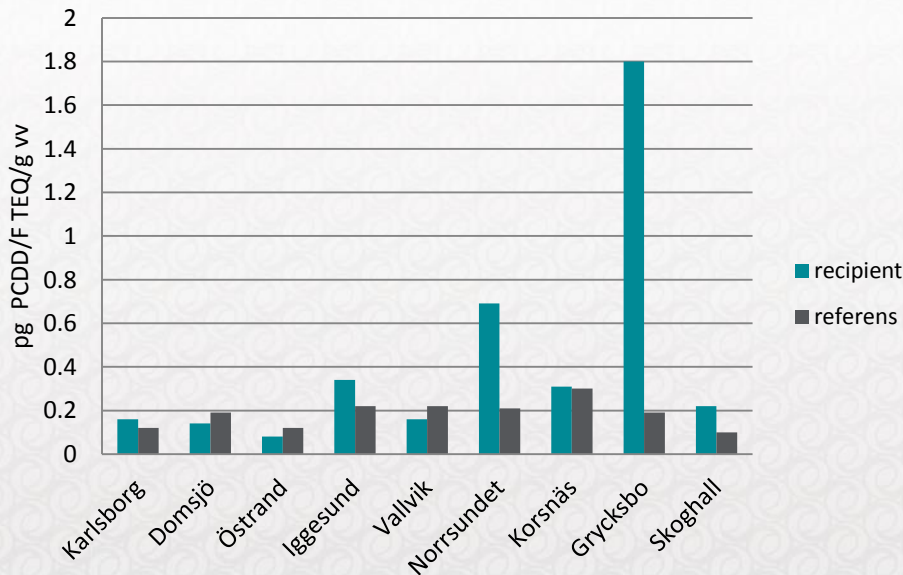
Svenska erfarenheter



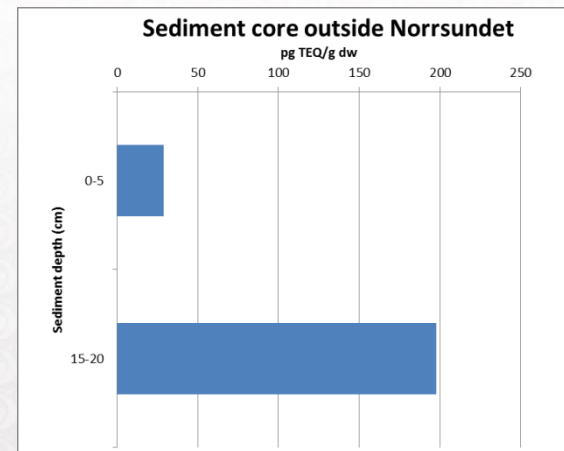
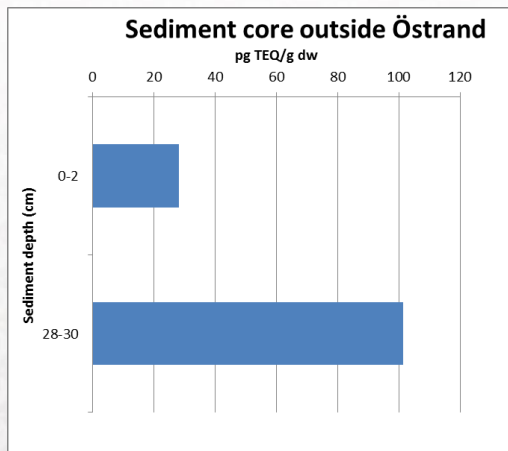
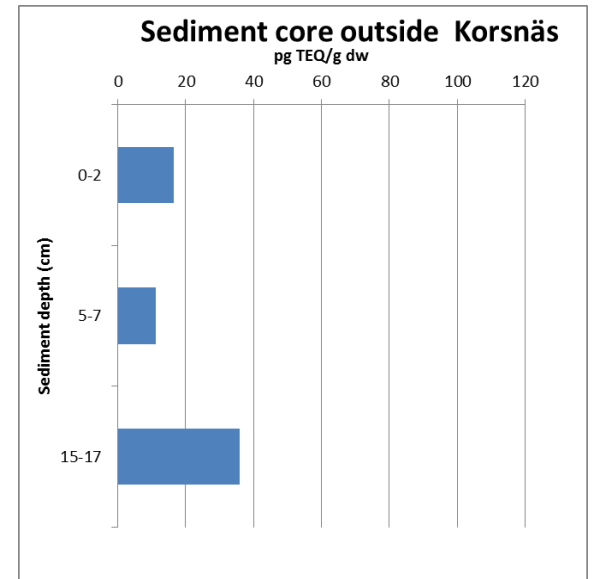
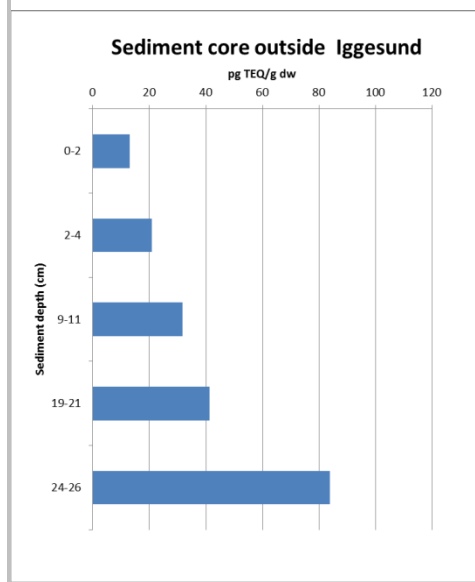
Halter i krabba (hepatopancreas) utanför Värö



Halter i abborre utanför Norrsundet

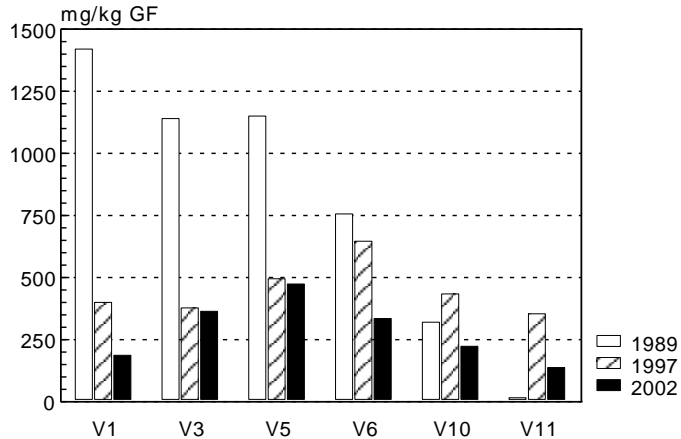


Halter i abborre utanför massabruk med blekeri



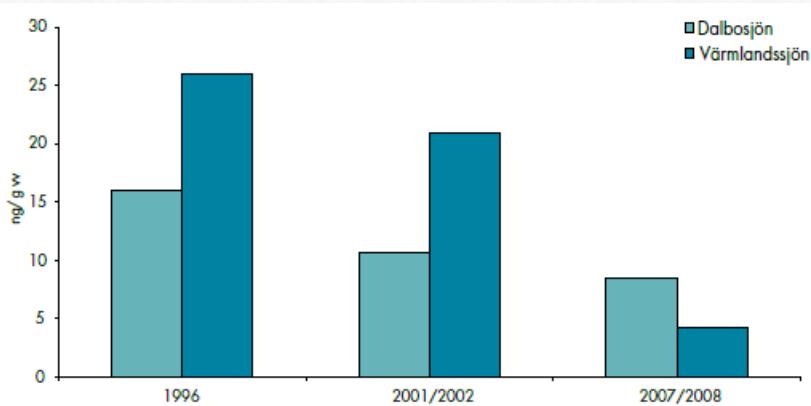
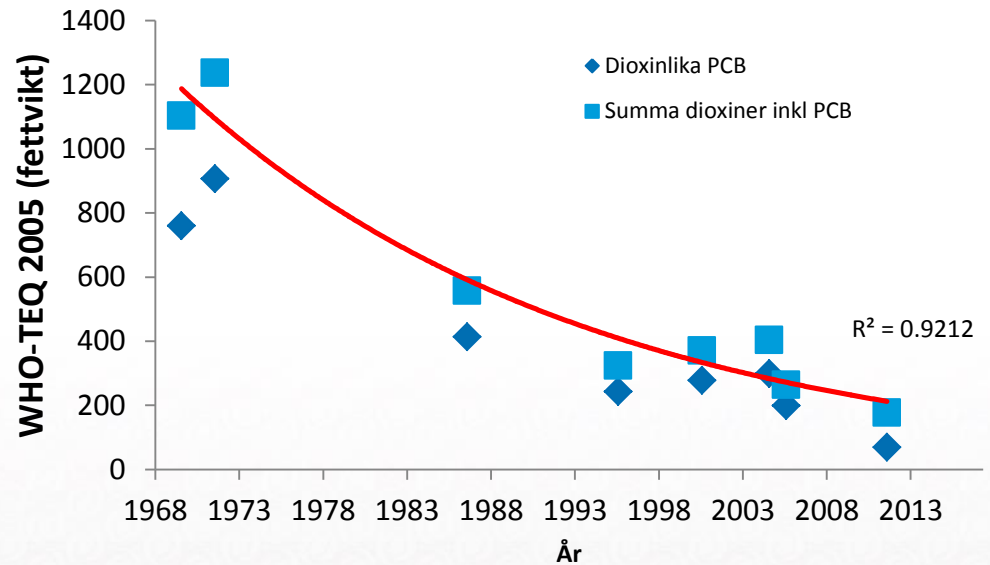
Erfarenheter Vänern och Vättern

EOCI



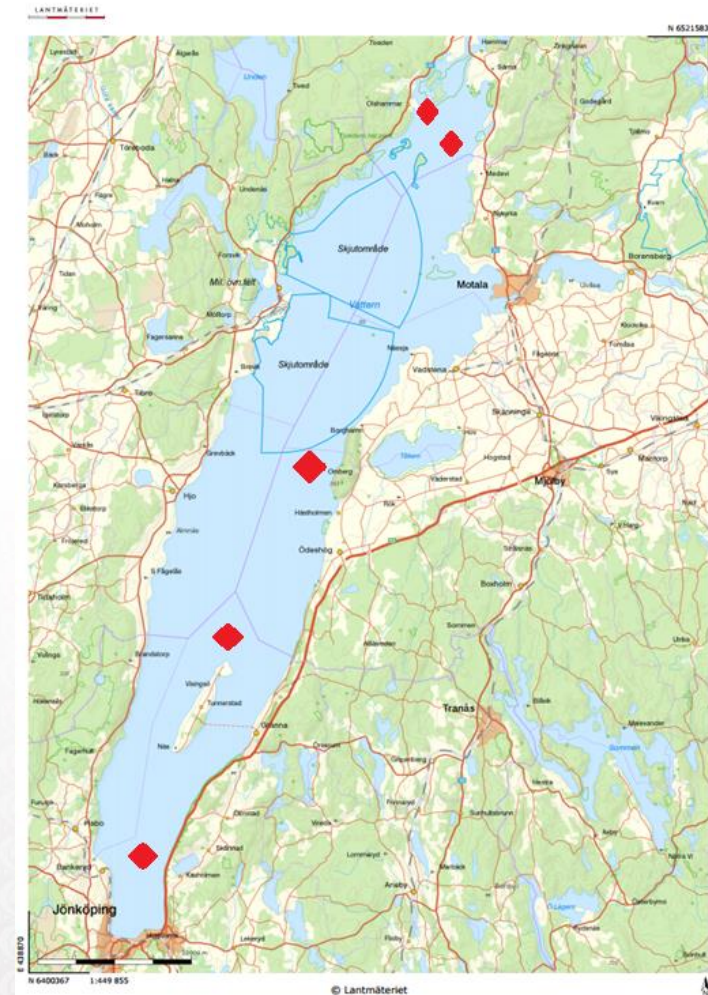
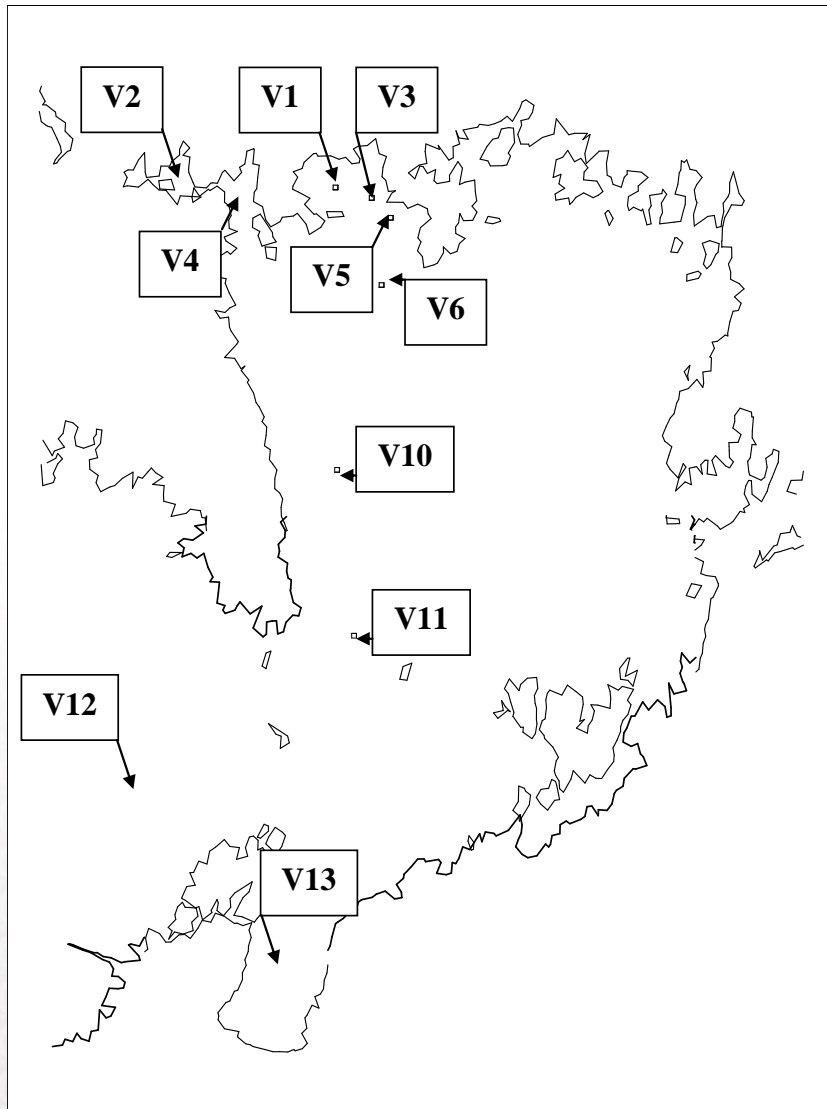
Halter av EOCI (summaparameter för klorerat material) i sediment från norra Vätern

Utveckling av dioxiner i Vätternröding

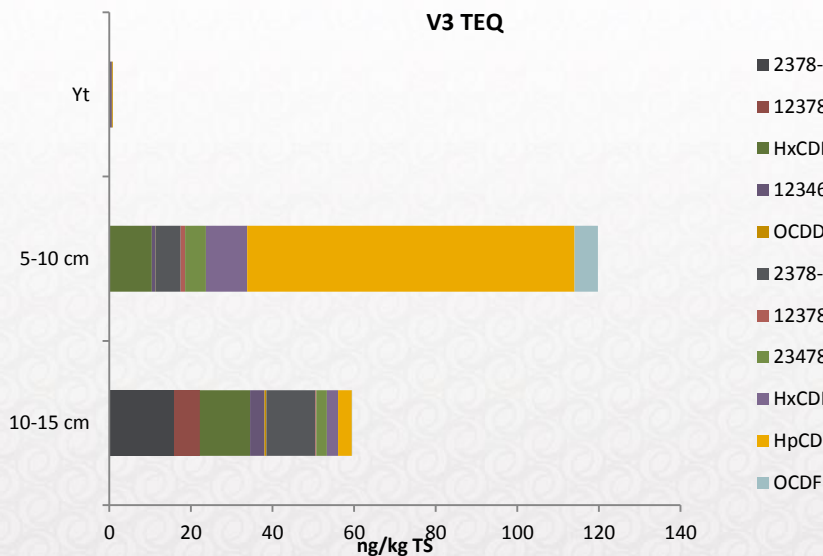
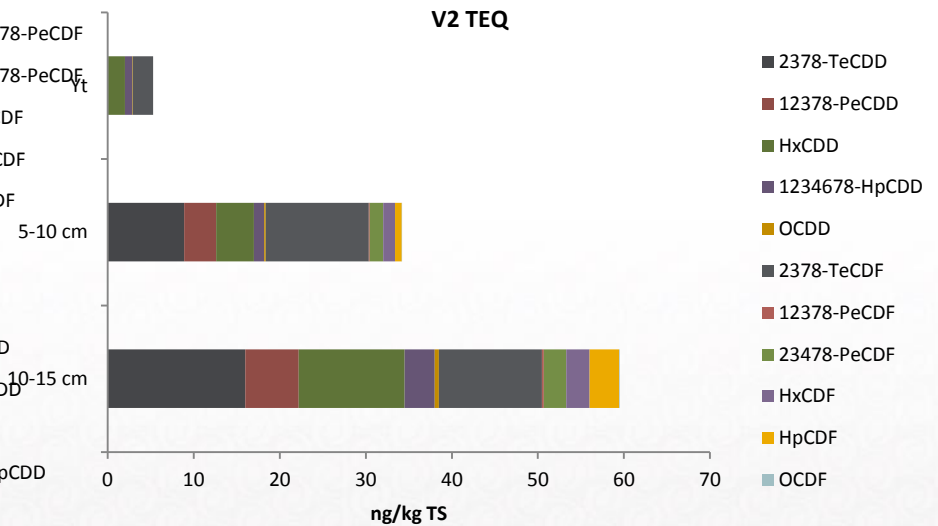
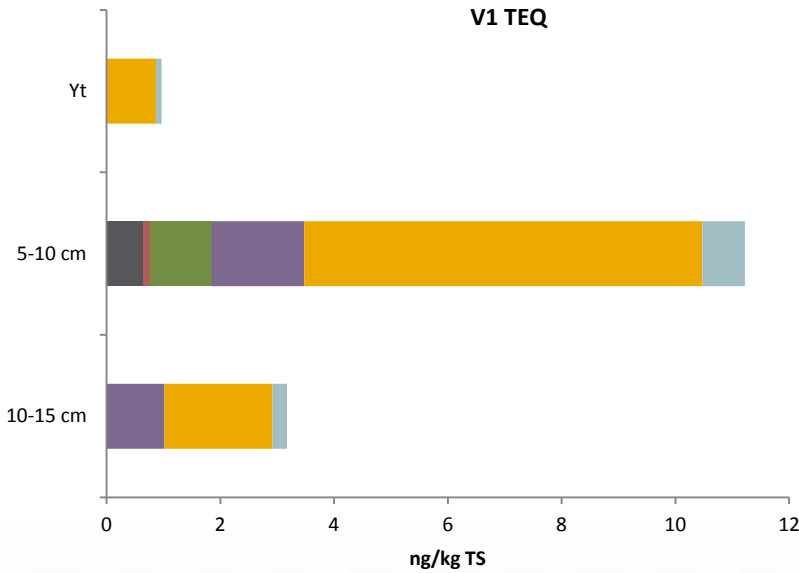


Öring från Vätern

Projektets undersökningar



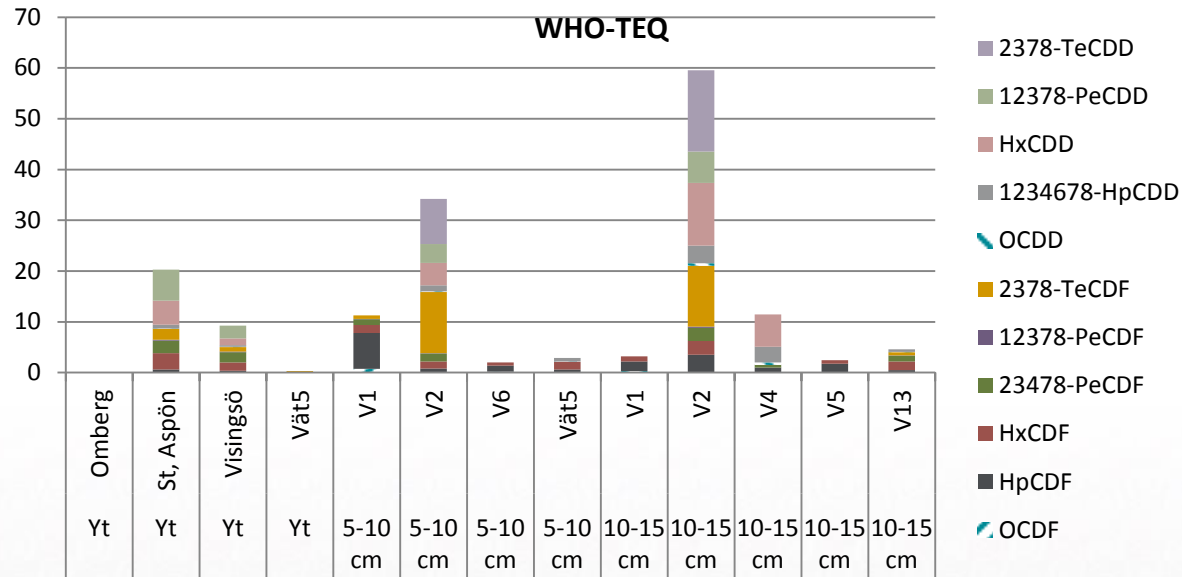
Avtagande halter mot sedimentytan



Gruvön

Skoghall

Ytsediment



Flertalet ytsediment i Vänern under detektionsgräns

Halter i Vätterns ytsediment lägre jämfört Vätternvårdsförbundets undersökning 2012. Speglar sannolikt analysinstrumentets dagsform snarare än avtagande halter. Nya prover (replikat) från några Vätternstationer har insamlats och skall analyseras för att kontrollera variansen.

Halter i sik rapporteras fortlöpande

www.ivl.se/sidor/omraden/miljodata/kontrollprogram-for-fisk-som-livsmedelsravara.html

Art	Sjö	Plats	Fångstdatum	Provbeteckning	antal individer	Vikt (kg)	Längd (cm)	Ålder (år)	Könsstadium	Fetthalt (%)	SPCDD/F TEQ (pg/g v)		
											IPCCDD/F+PCB TEQ (pg/g v)	EPCB-7 (ng/g v)	
sik	Spjörns Nordamerika		dec-15	SS13-14	2	0.00	42			2.9	0.2	3.4	53
sik	Vänern Medhamn NV		apr-15	S15-17	3	0.0-1.3	44-60		ufekt	7.7	8.8	13.0	38
sik	Vänern Medhamn SO		apr-15	S18-19	2	0.6-0.8	40-42		ufekt	3.8	6	10	34
sik	Vänern Högen		apr-15	S20-22	3	0.7-0.8	41-44		ufekt	4.16	6.4	10.3	33
sik	Vänern Sjöhalla		apr-15	S23-24	2	0.6-0.8	42		ufekt	3.65	5.2	8.6	27
sik	Vänern N Brommö		apr-15	S25-30	6	0.4-0.6	36-38		ufekt	5.2	8.8	12.7	38
sik	Vänern S Djurö		apr-15	S31-34	4	0.5-0.7	39-42		ufekt	6.36	7.9	12.6	41
sik	Vänern N Djurö		apr-15	S35-38	4	0.4-0.5	36-39		ufekt	6	7.9	12.1	33
sik	Vänern SV Hammarö		apr-15	S39-41	3	0.7-0.8	39-42		ufekt	6.2	7.9	12.2	33
sik	Vänern Vänersnäs		maj-15	S42-44	3	0.23-0.45	33-38		ufekt	1.42	1.2	2.7	14
sik	Vänern Vingens hamn		maj-15	S45-48	4	0.4-0.6	36-41		ufekt	8.43	8.8	14.3	64
sik	Vänern Vingens hamn		maj-15	S49-52	4	0.5-0.64	37-41		ufekt	2.05	2.9	5.3	23
sik	Vänern S. Kinnevik		maj-15	S53-58	6	0.18-0.24	28-31		omogen	1.51	1.7	2.8	9
sik	Vänern S. Kinnevik		maj-15	S59-61	3	0.34-0.48	34-37		mogen	2.08	2.5	4.2	12
sik	Vänern S. Kinnevik		okt-15	S62-65	3	0.29-0.37	34-39		mogen	2.63	1.8	3.0	9
sik	Vänern S. Djurö		okt-15	S66-67	2	0.32-0.37	37-38		mogen	5.45	4.4	7.1	17
sik	Vänern N. Djurö		okt-15	S68-69	2	0.53-0.62	37-39		mogen	5.37	3.3	6.2	18
sik	Vänern Kungen		dec-15	VÄ7-8	2	0.62	39.5		omogen	2.7	2.5	3.8	23
sik	Vänern Marpil		dec-15	VÄ9-10	2	0.55	37		omogen	9.2	11.3	11.1	43
sik	Vänern Pinnelbanen		dec-15	VÄ11-12	2	0.70	38.5		mogen	11	11.8	10.1	41
sik	Vänern S. Kinnevik		maj-16	Skinnevik 1	1	0.27	33			7	5.3	8.6	27
sik	Vänern S. Kinnevik		maj-16	Skinnevik 2	1	0.28	32			3.83	3.0	5.4	19
sik	Vänern S. Kinnevik		maj-16	Skinnevik 3	1	0.31	33			5.02	4.5	7.1	23
sik	Vänern S. Kinnevik		maj-16	Skinnevik 4	1	0.39	33			7.65	5.5	9.3	31
sik	Vänern S. Kinnevik		maj-16	Skinnevik 5	1	0.78	42			6.45	4.4	7.5	23
sik	Vänern S. Kinnevik		maj-16	Skinnevik 6	1	0.79	40			10.3	12.9	12.1	40
sik	Vänern Vänersnäs		maj-16	V1-V3	3	0.63	41.3			2.28	1.3	2.6	15
sik	Vänern S. Kinnevik		sep-16	SK1	1	0.41	35.5			0.71	0.3	1.1	9
sik	Vänern S. Kinnevik		sep-16	SK4	1	0.57	38			6.09	3.1	4.3	13
sik	Vänern S. Kinnevik		sep-16	SK5	1	0.50	36.5			13	7.7	10.9	29
sik	Vättern Karlsborg		mar-15	S 1-5	5	0.37-0.45	37-40		ufekt	1.6	2.1	5.2	26
sik	Vättern Karlsborg		mar-15	S 6-9	4	0.43-0.58	39-44		ufekt	1.5	1.6	5.1	29
sik	Vättern Karlsborg		mar-15	S10-14	5	0.25-0.39	34-37		ufekt	1	2	4.9	29
sik	Vättern Hjo		sep-15	S70-73	4	0.46-0.57	38-46		omogen-mogen	0.92	1.3	4.1	18
sik	Vättern Hjo		sep-15	S74-75	2	0.37-0.43	36-38		omogen-mogen	1.53	0.7	3.5	18
sik	Vättern Axstäl		sep-15	S76-78	3	0.42-0.51	39-40		omogen-mogen	0.64	0.4	2.3	8
sik	Vättern Axstäl		sep-15	S79-81	3	0.28-0.43	33-40		1/4 mogen	1.22	0.7	2.8	12
sik	Vänern Brandsorp		dec-15	V71-2	2	0.58	41		omogen	0.8	0.4	1.2	21
sik	Vänern Svedalen		dec-15	V73-4	2	0.54	41		omogen	1.2	0.3	1.5	8
sik	Vänern Tusenstad		dec-15	V75-6	2	0.56	41		omogen	1.0	0.3	1.3	25
sik	Vättern Habo		nov-15	SETH SIK	5	0.38	37			2.12	0.5	4.7	29
sik	Vättern Hjo		nov-15	HJO SYD SIK	5	0.42	40			1.59	0.8	3.8	33
sik	Vänern Klagehamn		maj-16	P1	1	0.47	39			1.12	0.3	1.7	9
sik	Vänern Klagehamn		maj-16	P2	1	0.44	36			1.07	0.3	1.2	7
sik	Vänern Klagehamn		maj-16	P3	1	0.37	34			0.88	0.3	1.0	5
sik	Vänern Klagehamn		maj-16	P4	1	0.58	42			1.34	1.2	4.1	25
sik	Vänern Hjo		sep-16	RGII 2	1	0.45	39			2.02	0.7	1.9	9
sik	Vänern Hjo		sep-16	RGII 4	1	0.38	35			1.87	0.5	1.8	11
sik	Vänern Hjo		sep-16	RGII 5	1	0.49	39			1.9	1.0	3.0	14
sik	Vättern Hjo		sep-16	RG 1	1	0.44	38			1.32	0.3	1.2	11
sik	Vättern Hjo		sep-16	RG 3	1	0.39	38			1.85	0.2	1.7	11
sikrom	Vänern S. Kinnevik		okt-15	SR1	3	12.6	10.2			12.6	5.9	10.2	26
sikrom	Vänern N. Djurö		okt-15	SR2	2	12.6	6.3			12.6	6.3	12.1	33
sikrom	Vättern Hjo		sep-15	SR3	3	10.3	12.0			10.3	12.0	33.0	126
sikrom	Vänern Habo		nov-15	SETH 5 ROM	2	9.55	11			9.55	11	33.1	139

Klarar gränsvärde för saluföring
 Överstige gränsvärde för saluföring

Alla prover från Vättern har hittills klarat gränsvärdena
 Flertalet prover från Vänern har inte klarat gränsvärdena
 Alla prover på sikrom har överstigit gränsvärdena
 Halter i Vättersik på samma nivå som importsiken från Nordamerika – bättre att Spikens fiskeläge m.fl. som säljer rökt sik använder sig av Vättersik

Beredda produkter



Bilden 1. På vänster, rå stömming (ner) och böckling, varm rökt (up). På höger, rå strömming (vänster) och surströmming (höger).



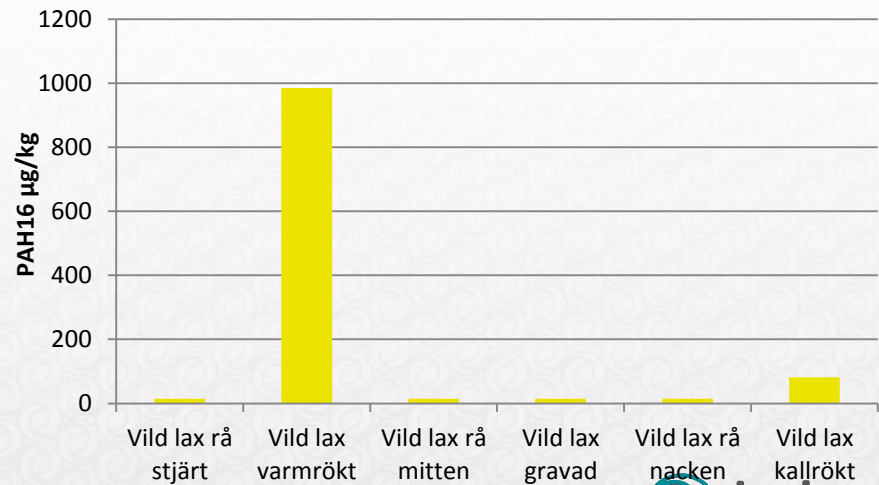
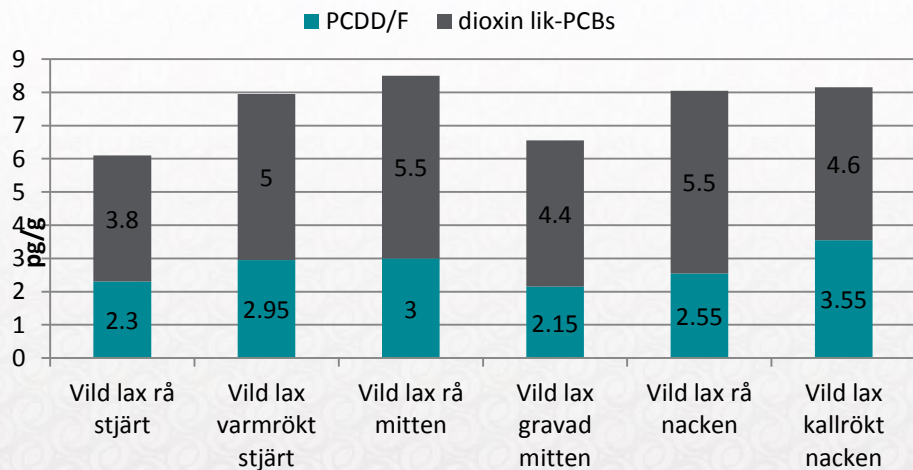
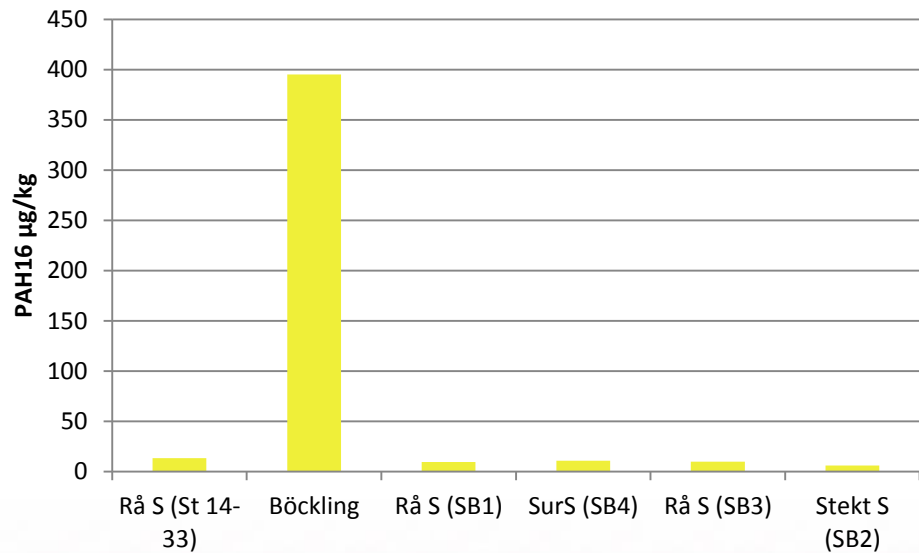
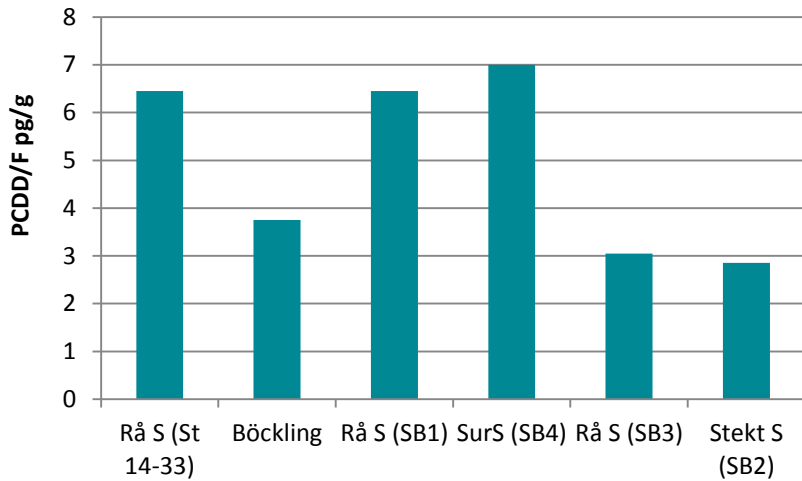
Bilden 2. På vänster rå strömming och på höger stekt strömming.



Bilden 3. På vänster, stjärt rå (upp) och varmrökt (ner). På höger, mitten gravad (upp) och rå (ner).



Vild lax nacken rå (upp) och kallrökt (ner). odlad norsk lax i varianterna rå och varmt rök



Multivariat analys av dioxiner och PCB i sik och sediment från Vänern och Vättern

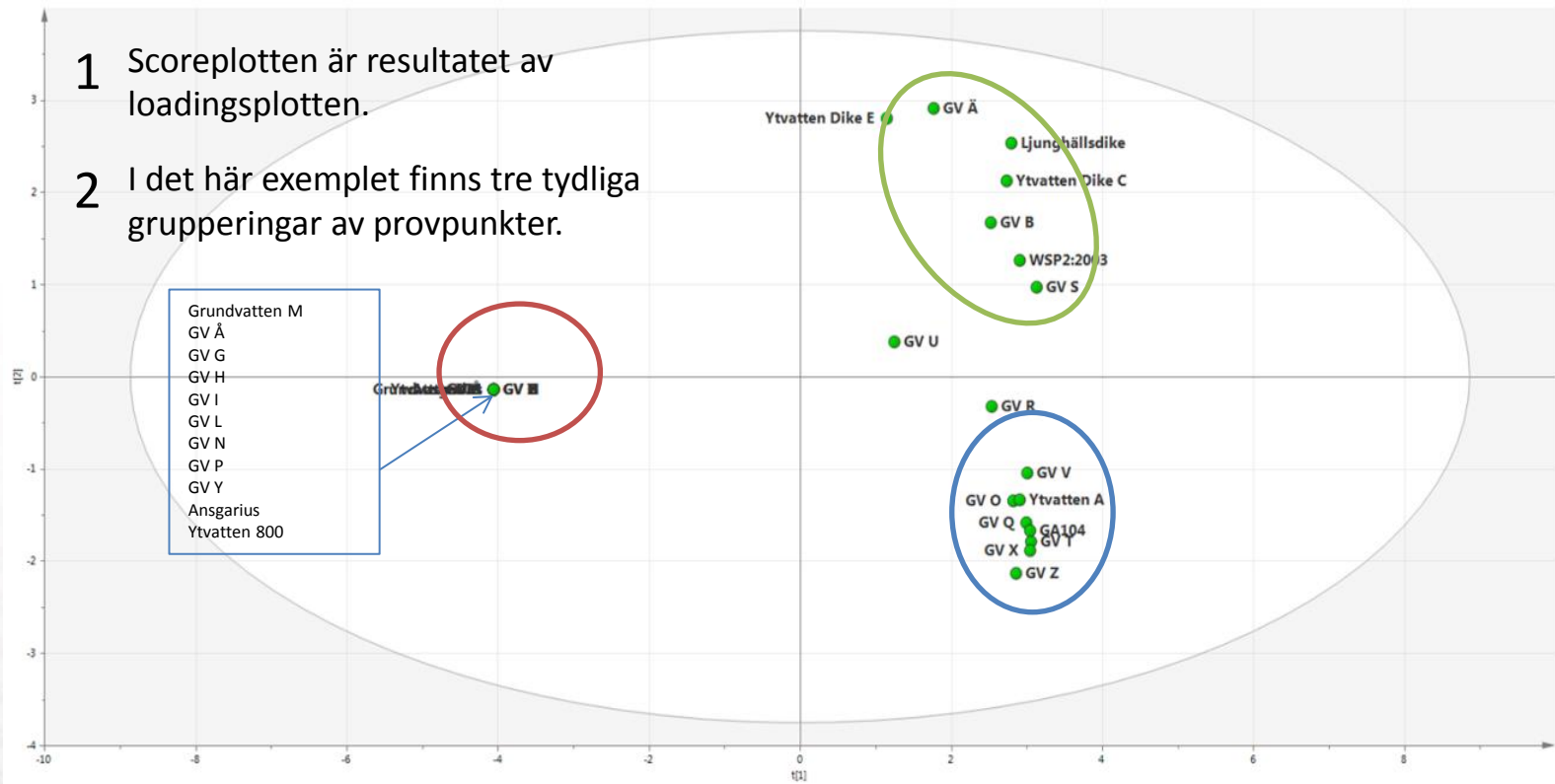
- Syfte: att med principalkomponentanalys (PCA) kartlägga eventuella statistiska samband mellan kongenprofiler av PCDD/F och PCB i fisk och sediment
- Få en överblick över befintliga data

Principalkomponentanalys (PCA)

- Komprimerar stora dataset så de blir mer lättöverskådliga
- Resultat presenteras i loading- och scoreplots
- Scoreplot: visar hur *observationer* samvarierar (eller inte samvarierar)
- Loadingplot: visar hur *variabler* samvarierar (eller inte samvarierar)

Exempel: Scoreplot – PAH i vatten

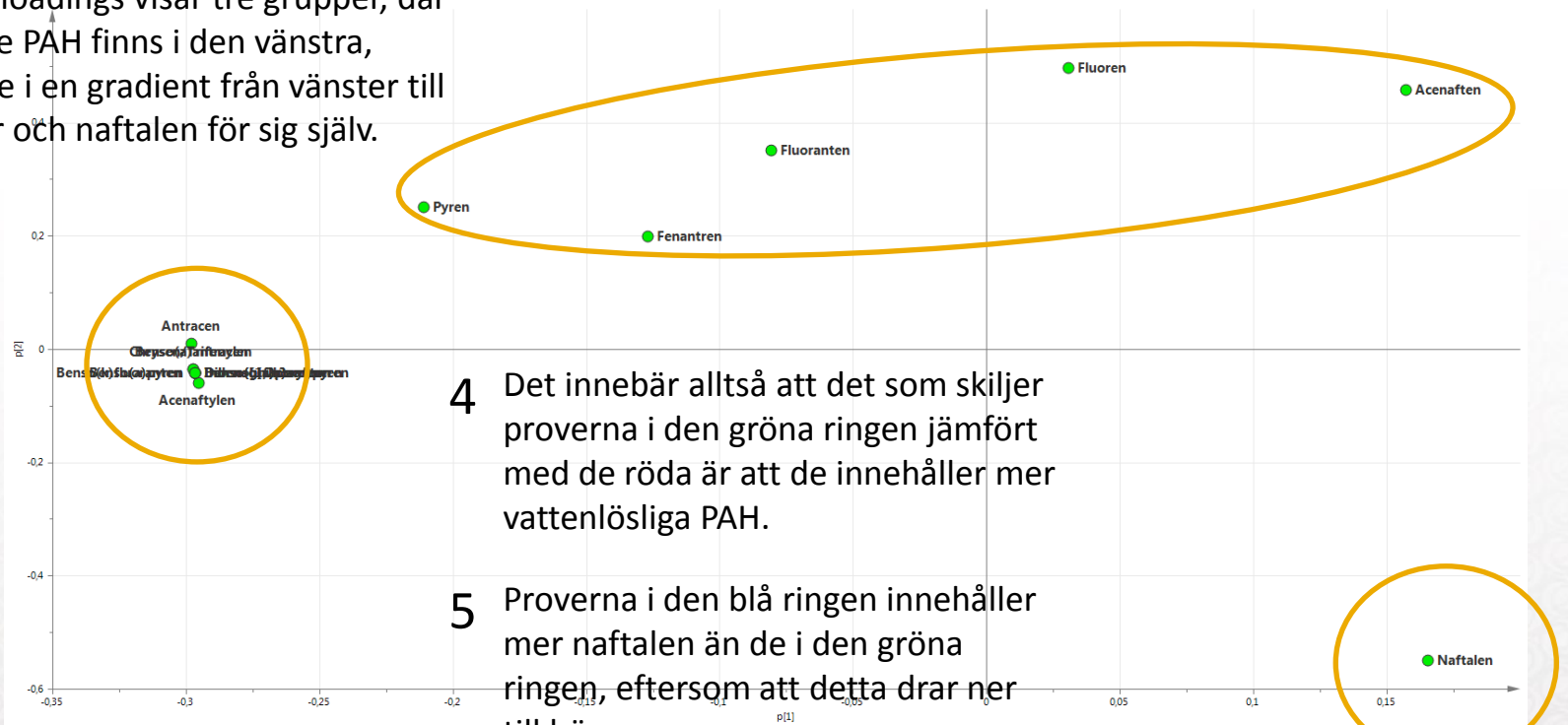
- 1 Scoreplotten är resultatet av loadingsplotten.
- 2 I det här exemplet finns tre tydliga grupperingar av provpunkter.



Exempel:

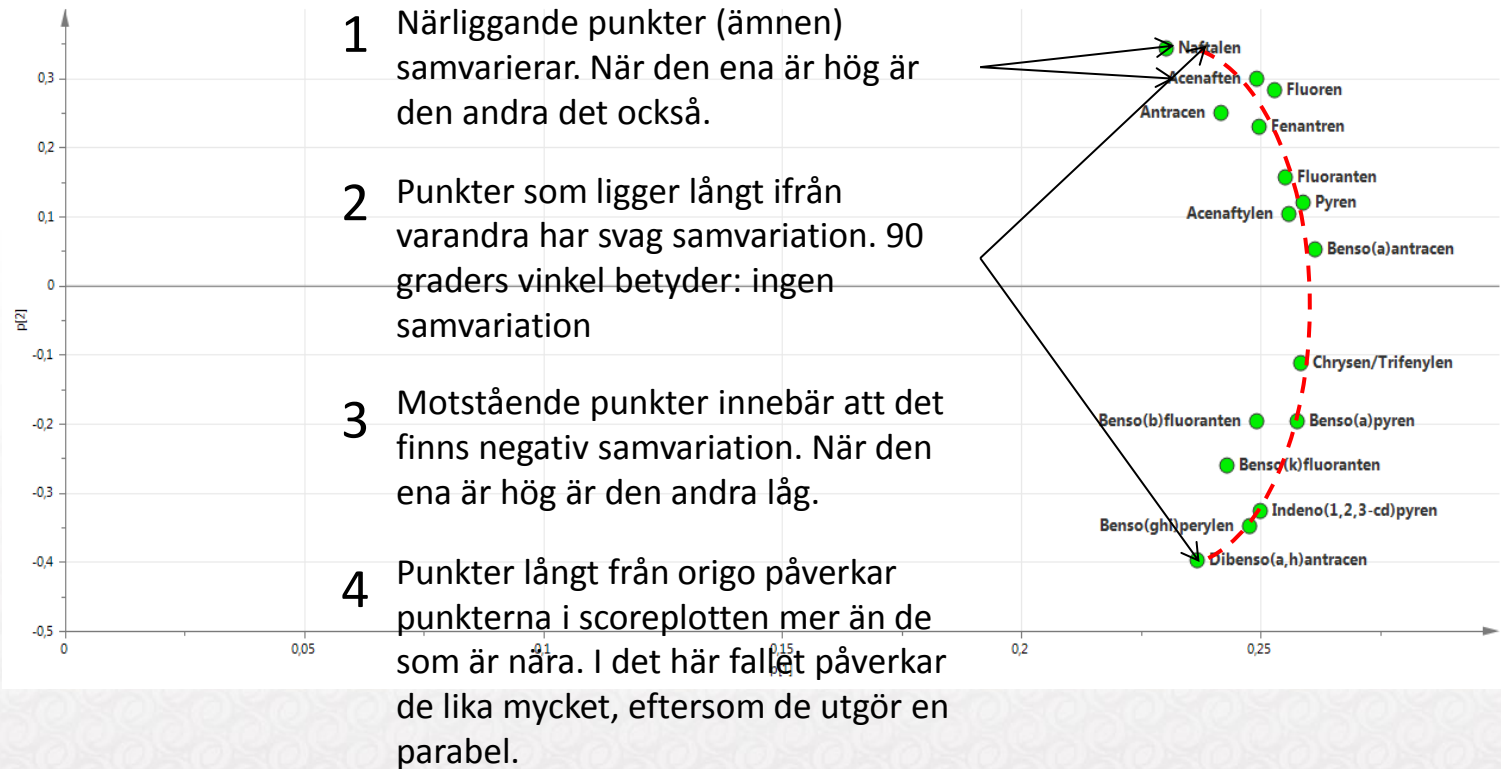
Loadingplot – PAH i vatten

- 3 Även loadings visar tre grupper, där tyngre PAH finns i den vänstra, lättare i en gradient från vänster till höger och naftalen för sig själv.

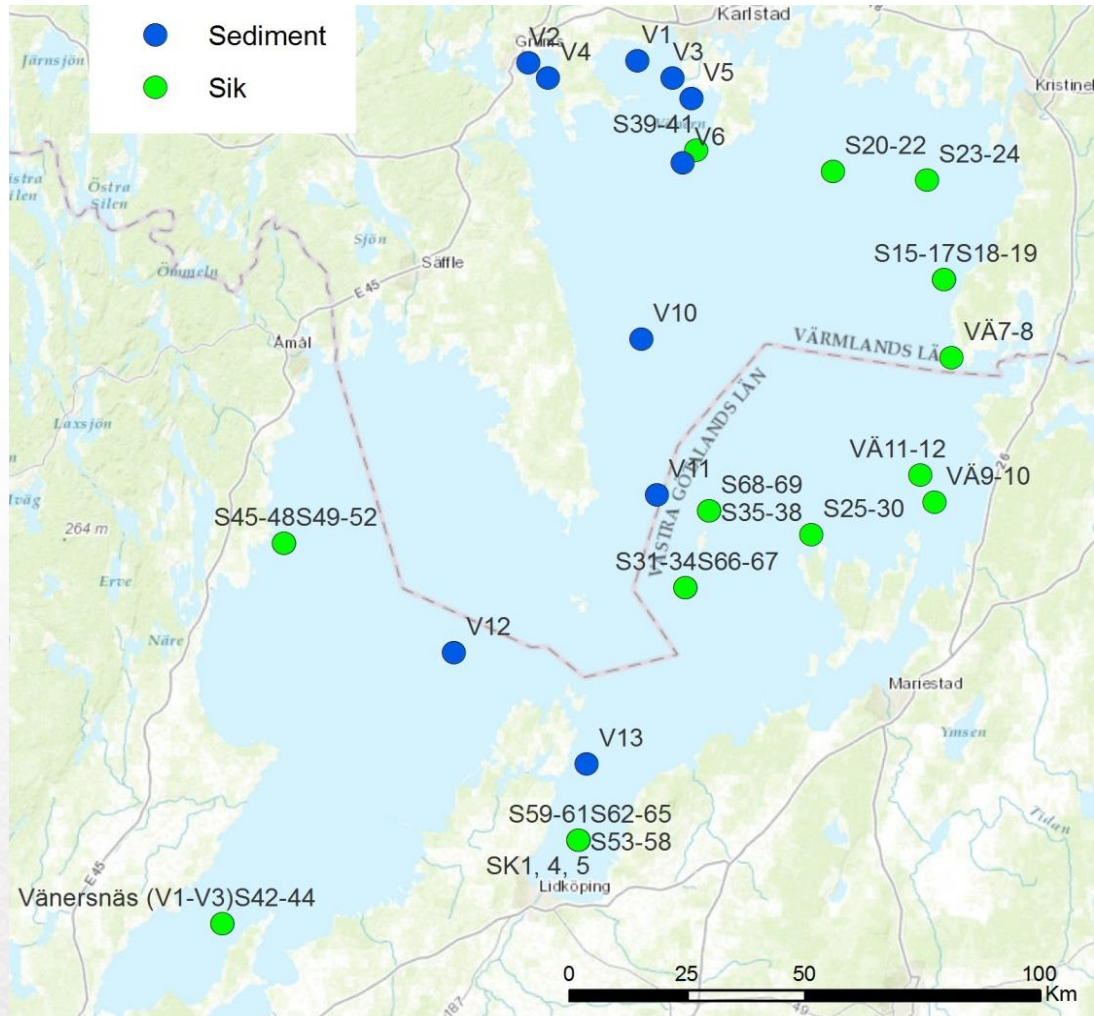


Exempel:

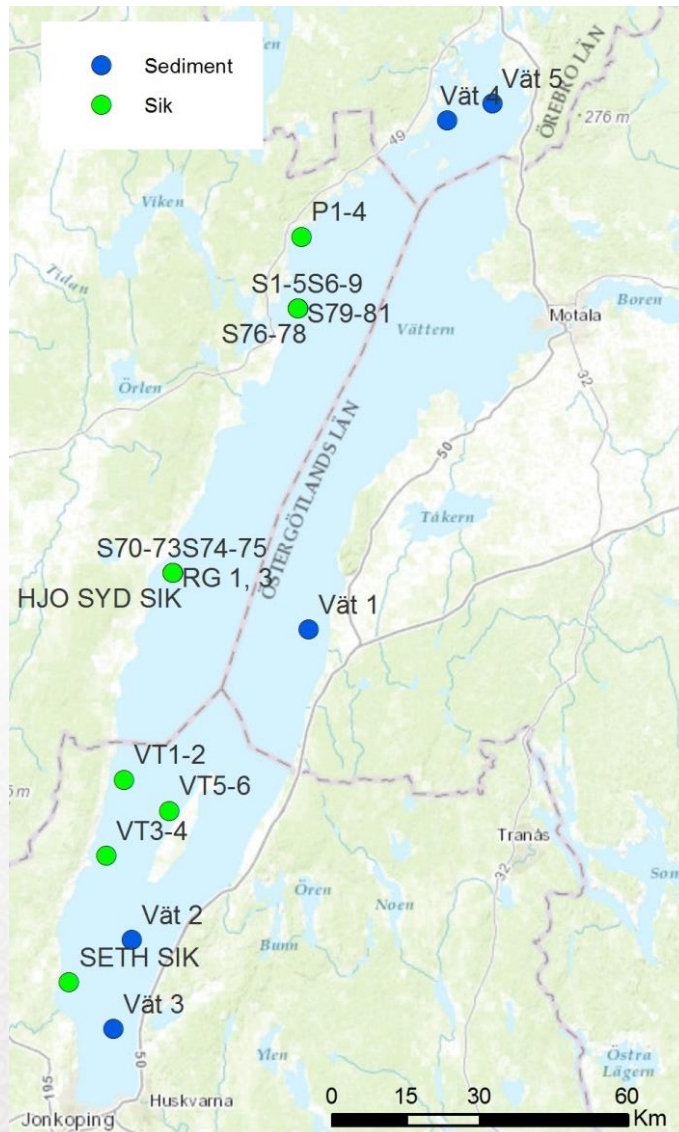
Loadingsplot för PAH:er i jord



Provpunkter Vänern



Provpunkter Vättern

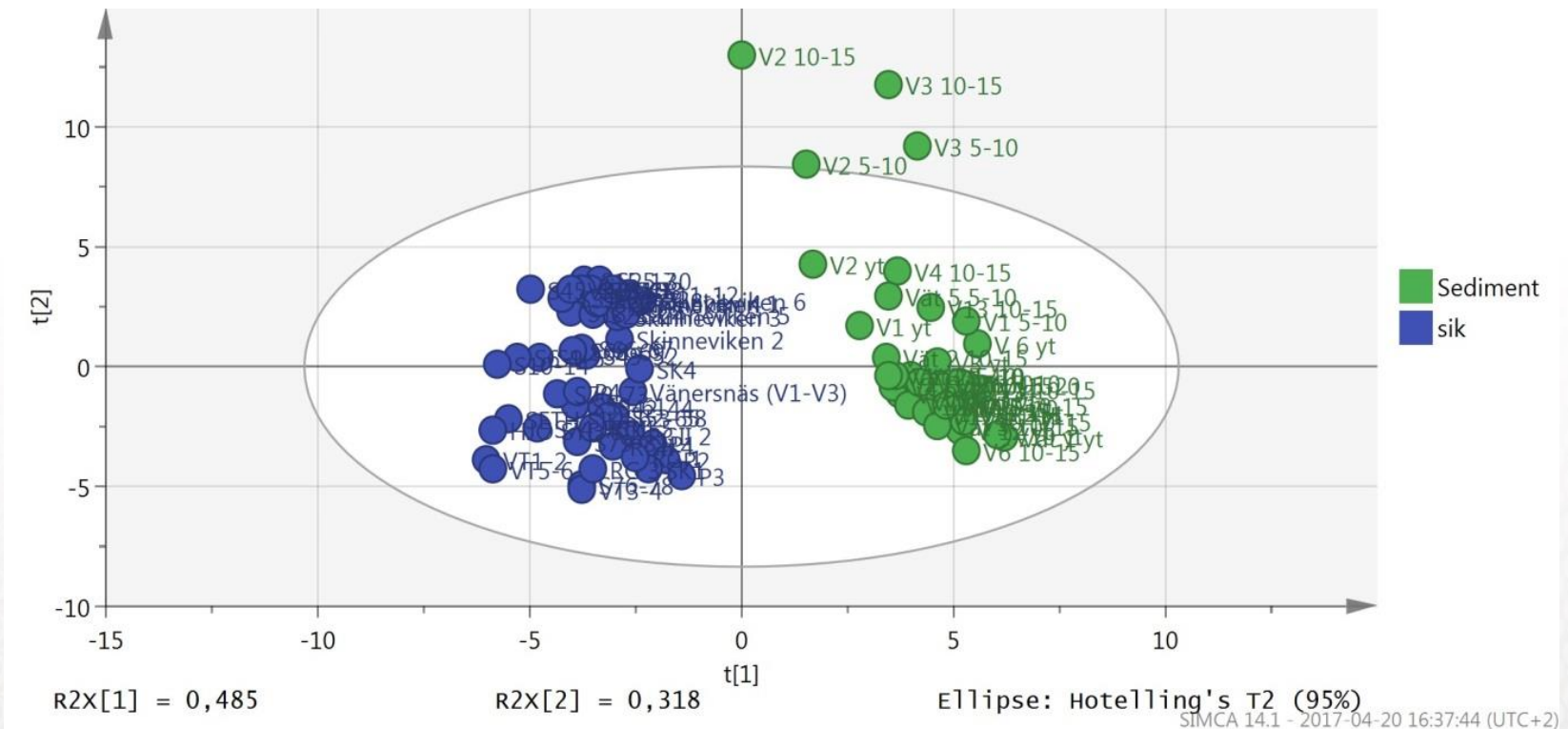


Resultat

- ➔ Både PCDD/F och PCB
- ➔ Endast PCDD/F
- ➔ Endast PCB

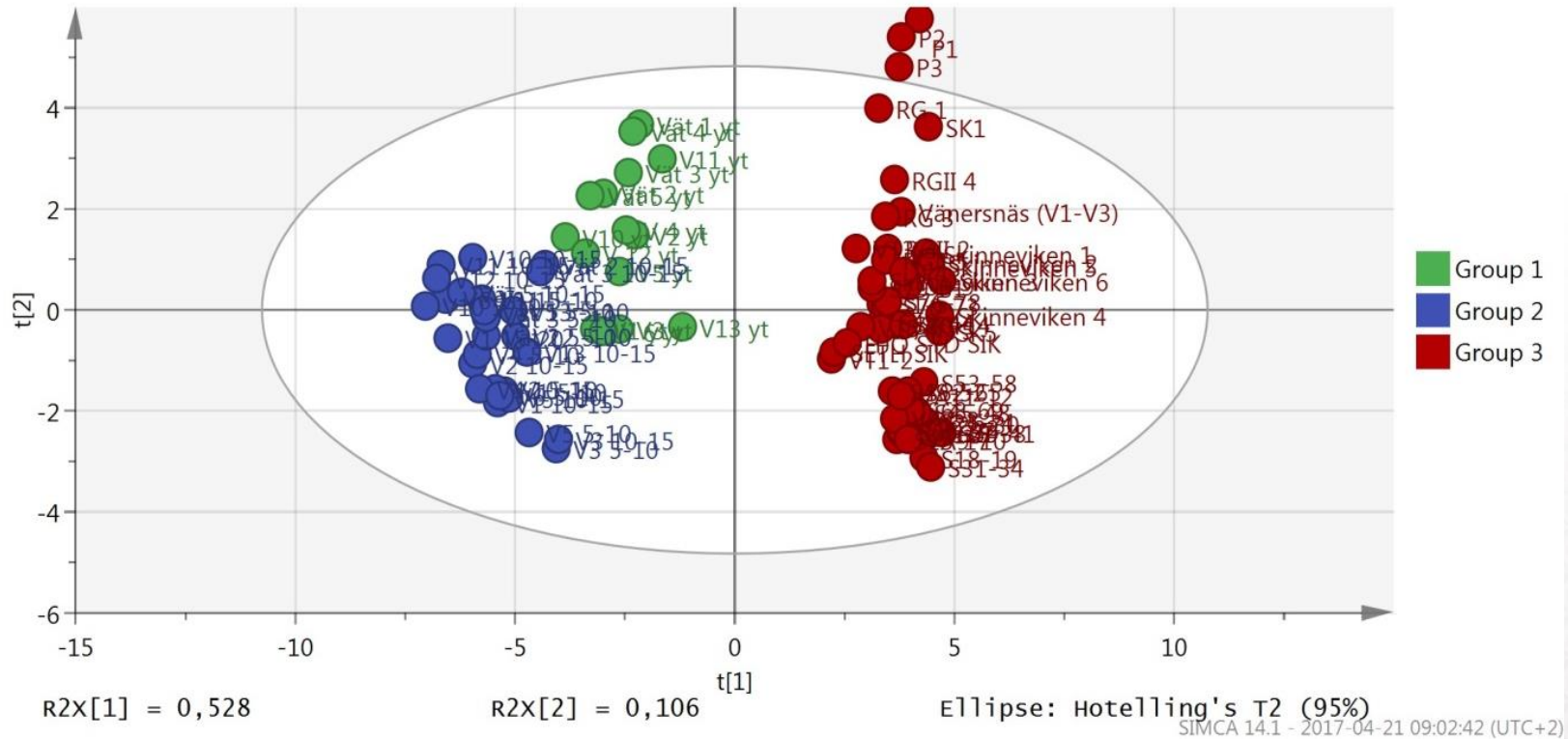
Scoreplot, absoluta halter PCDD/F och PCB

→ Två grupper: sik och sediment



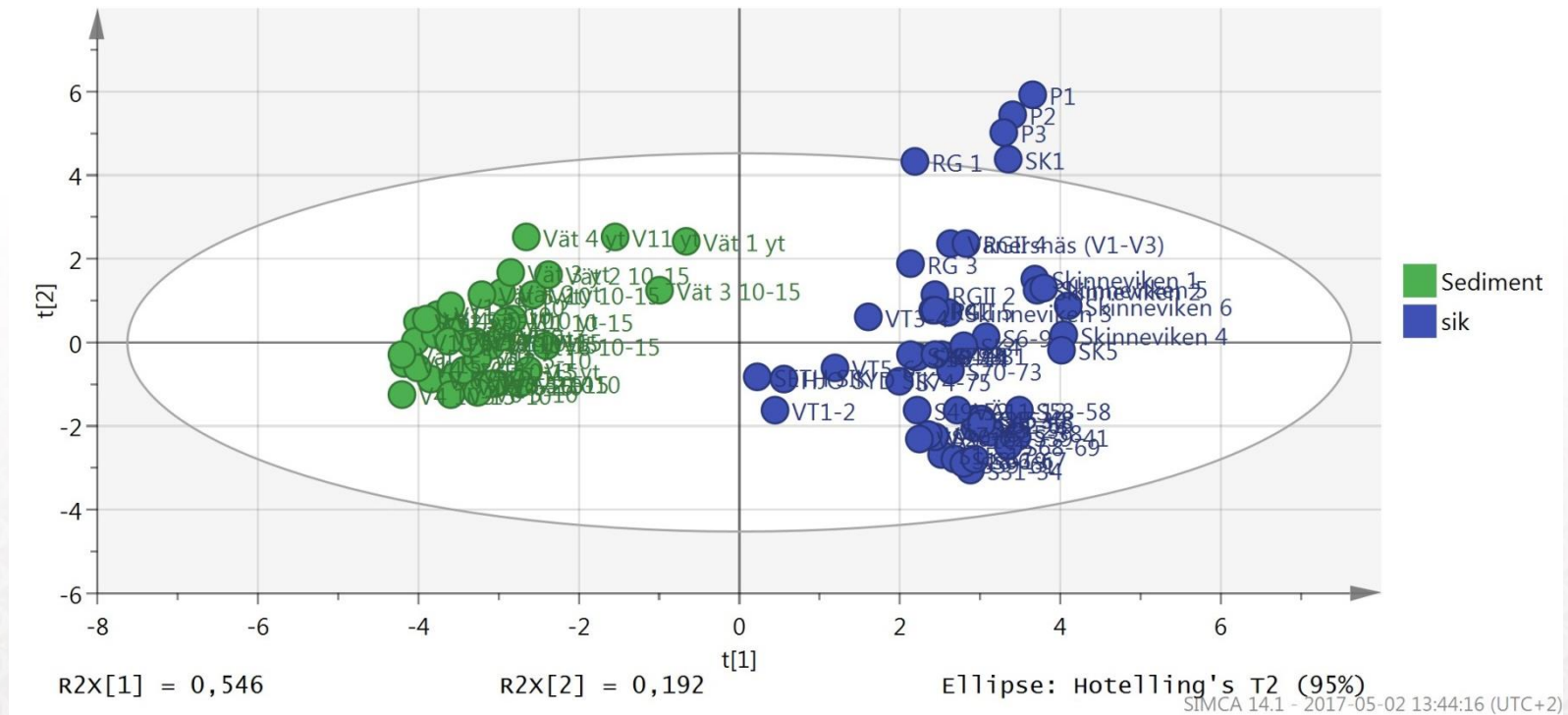
Scoreplot, relativa halter PCDD/F och PCB

- ➔ Fortfarande två huvudsakliga grupperingar: sik (röd) och sediment (blå/grön)
- ➔ Undergrupper



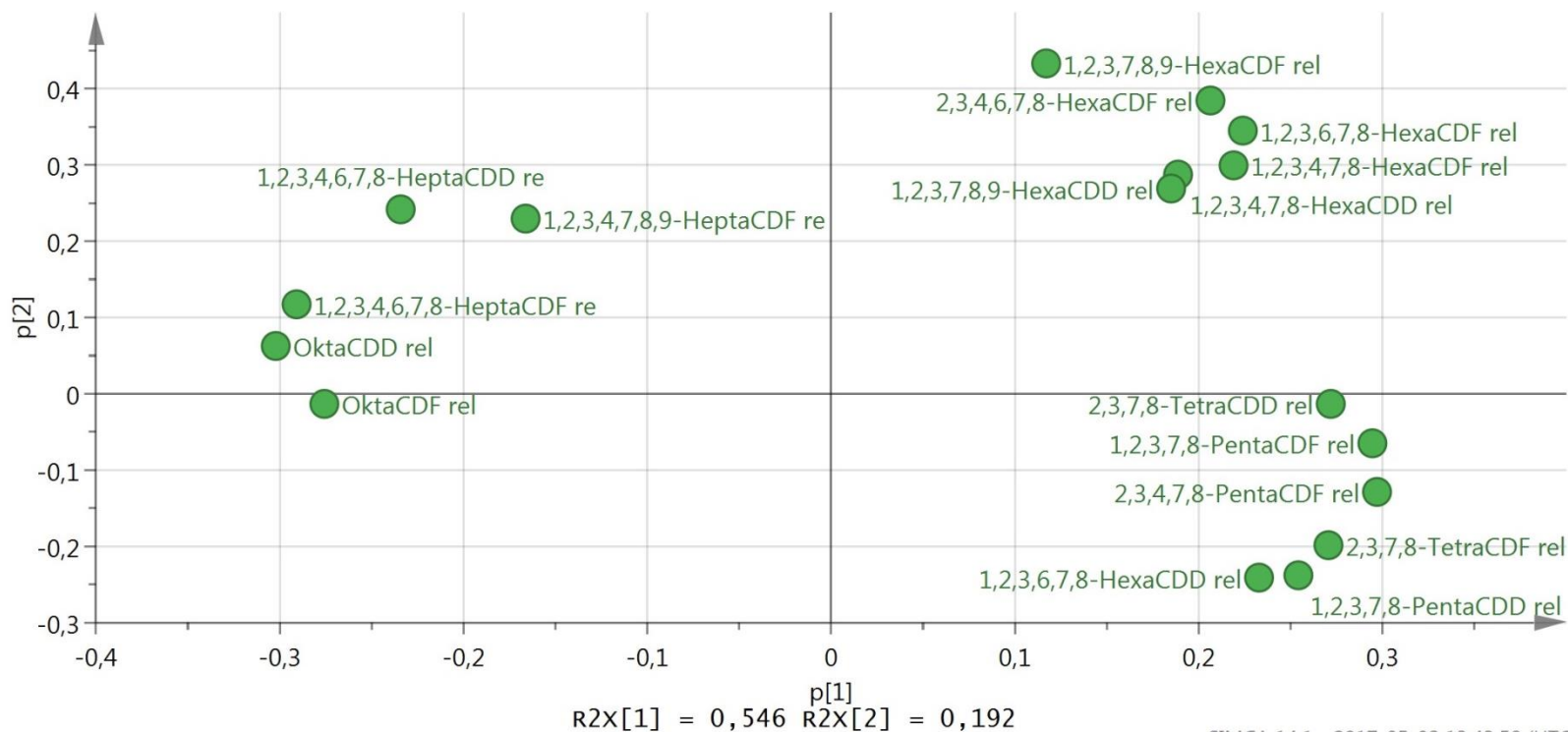
Scoreplot, relativa halter, endast PCDD/F

- ➔ PCDD/F styr variationen i sikproverna



Loadingplot, relativa halter, endast PCDD/F

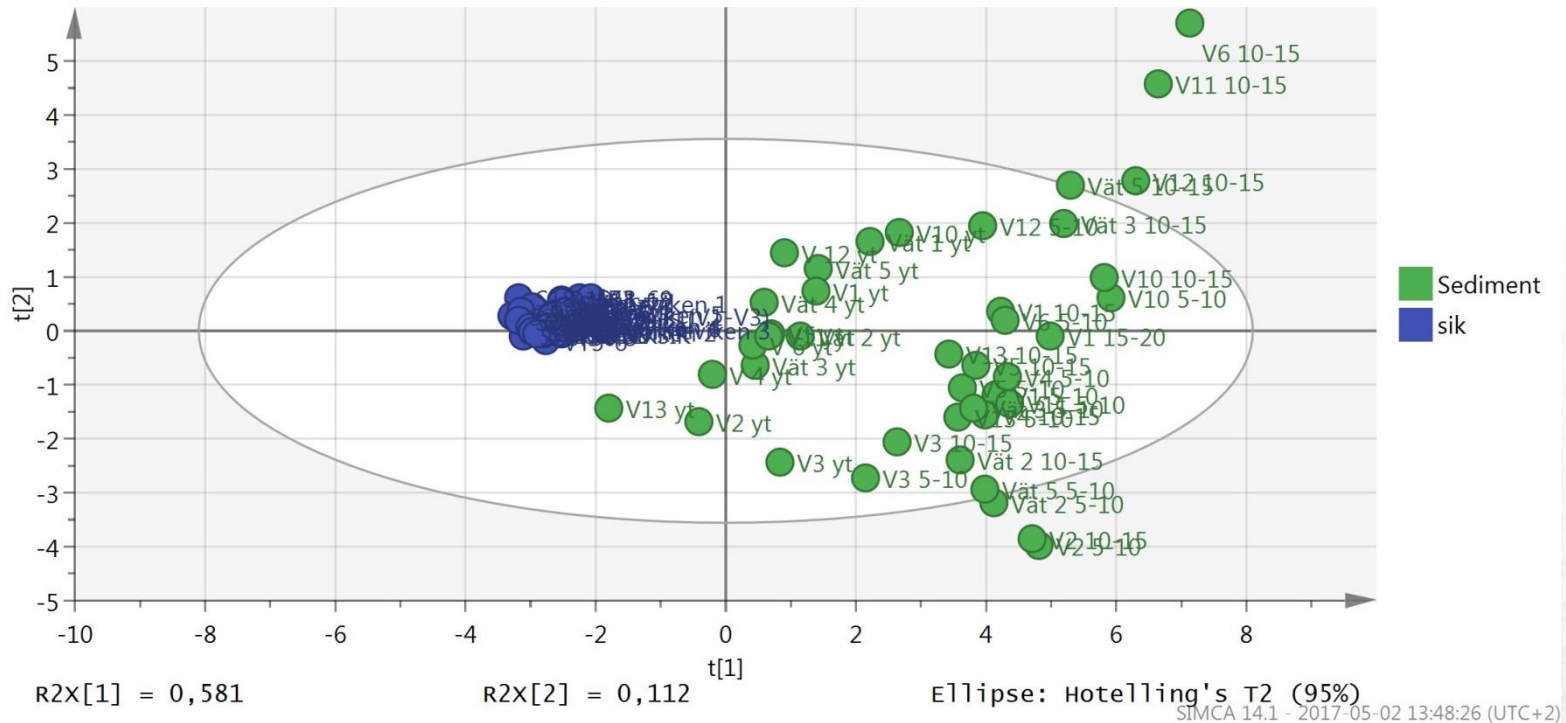
- Högklorerade PCDD/F i sediment, lågklorerade i sik



SIMCA 14.1 - 2017-05-02 13:43:58 (UTC+2)

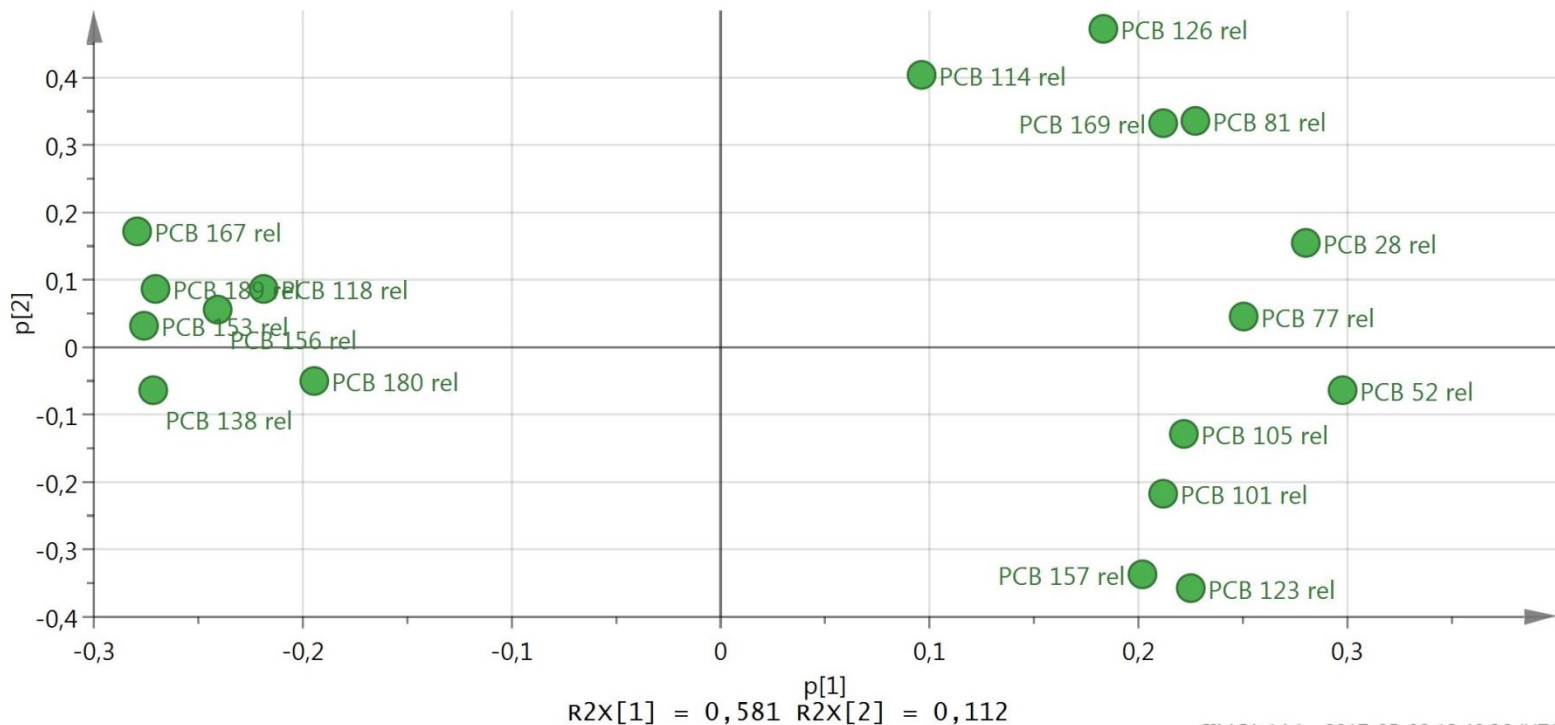
Scoreplot, relativa halter, endast PCB

→ PCB styr variationen i sedimentproverna



Loadingplot, relativa halter, endast PCB

- ➔ Högklorerade PCB i sik, lågklorerade i sediment



SIMCA 14.1 - 2017-05-02 13:48:26 (UTC+2)

Slutsatser från PCA

- Inget uppenbart samband mellan PCDD/F och PCB i analyserade sediment- och fiskprover
 - Sik: lågklorerade PCDD/F och högklorerade PCB
 - Sediment: högklorerade PCDD/F och lågklorerade PCB (djupare sediment)
 - Skillnad mellan sammansättning i ytliga och djupare sediment – tyder på att belastningen i dagsläget i större grad utgörs av atmosfärisk deposition, tidigare var lokala utsläpp av större betydelse
 - Finns felkällor man måste väga in: metabolisering av ämnena i fisk m.m.
- Preliminära resultat!

Sammanfattande preliminära slutsatser

- Vätern och Vätterns av dioxiner tidigare lokalt belastade områden har återhämtat sig väl från den historiska tillförseln
- Sedimentkärneprofiler visar på lägre halter i recenta (nyligen avsatta) ytsediment jämfört mot äldre djupsediment
- Det finns inga uppenbara samband mellan kongensammansättning i sik och sediment från historiskt belastade områden
- Halter i pelagisk fisk (sik, lax, öring, röding) speglar mest den storskaliga atmosfäriska depositionen.
- I stationär fisk (gädda, abborre) kan ett visst påslag fortfarande noteras lokalt
- Till luftdepositionen av PCDD/Fs bidrar framförallt förbränningskällor med låg teknisk standard. Bidraget från södra och östra Europa är betydande.
- Användningen av PCB förbjöds på 1970-talet. Ämnesgruppen förekommer fortfarande i det biogeokemiska kretsloppet. Halterna klingar av med typiskt cirka 5 %/år.

Budskap

- ➔ ”Dioxinproblematiken” kommer även om halterna i miljön successivt sjunker att finnas kvar inom överskådlig tid.
- ➔ Det är osannolikt att lokala åtgärder mot förorenade områden skulle ha någon positiv effekt för halterna i fet pelagisk fisk (sik, lax, röding, öring) från sjöarna.
- ➔ Kunskapsläget när det gäller eventuella utsläpp från kraftvärmeverk behöver förbättras
- ➔ Viktigt att samhället och fisket adapteras efter dessa förutsättningar
- ➔ Kontrollprogram för fisket synes vara en framkomlig väg!

Kommande aktiviteter

- Möte Samförvaltning Fiske Vättern – arbetsgrupp miljögifter planerat till försommaren
- Utvärdering och rapport under sommaren
- Förslag att denna grupp träffas för ett slutmöte till hösten på Gruvön eller Skoghall
- ”Stora” projektet ”Dioxiner i fet fisk” pågår fram till och med 2019. Hemsida www.sisdioxin.se fortlöpande rapportering av resultat.