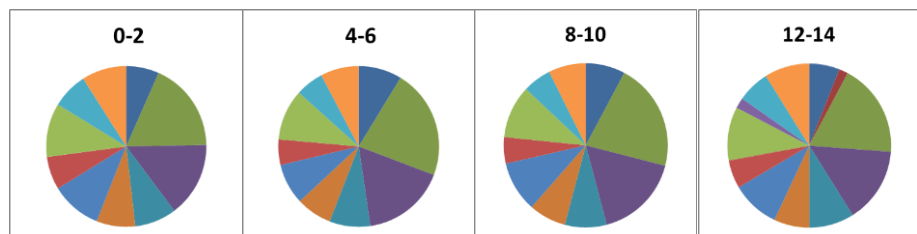


SEDIMENTEN I VÄSTRA HAMNEN, MARIEHAMN – FÖRORENINGAR I PLAN OCH DJUP



(förhållande mellan olika PAH på olika nivå i sedimenten från Mariehamn)

November 26, 2014

PROJEKT

Sedimenten i Mariehamn
Ålands landskapsregering

Projekt nummer 8114065

Utarbetat av PB

Granskat av TOH

Godkänt av PB

NIRAS AB

Besöksadress: Fleminggatan
14, 9 tr - 112 26

Boxadress: Box 70375
107 24 Stockholm, Sverige

556534-9767

www.niras.se

T: +46 0850384400

F: +460850384492

E: info@niras.se

M: +46733167880

E: per.bjoringer@niras.se

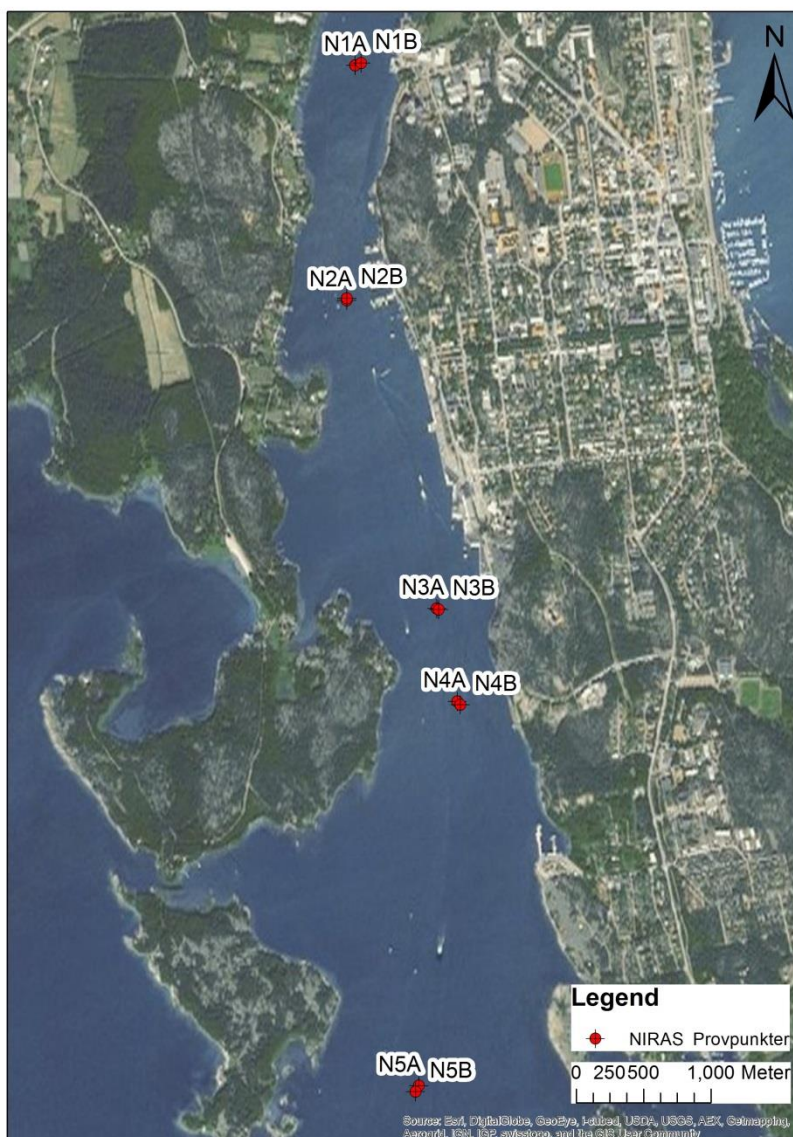
INNEHÅLL

1	Bakgrund och genomförande.....	1
2	Syfte	2
3	Undersökningsstrategi.....	2
4	Metallanalyser	3
5	Resultat från metallanalyserna	3
6	Prover för organiska analyser	6
7	Resultat från analyser av organiska ämnen och TS	7
8	Diskussion.....	9
9	Slutsatser.....	11

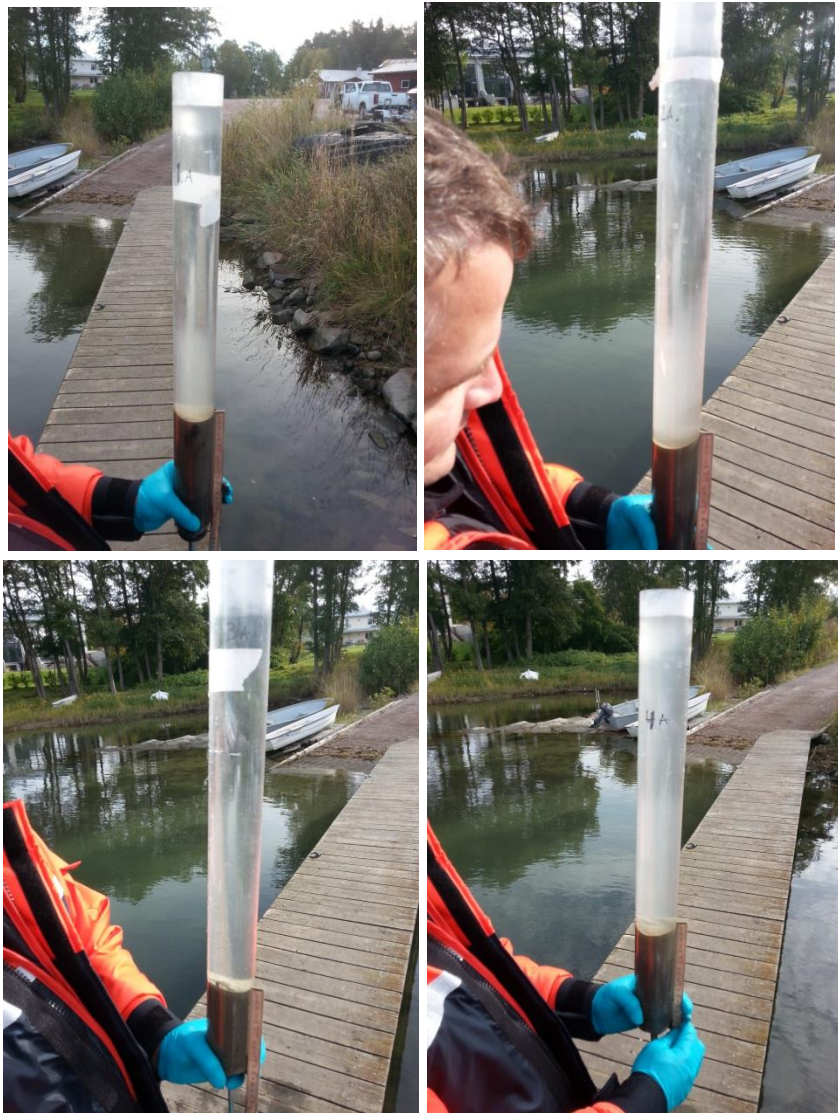
1 BAKGRUND OCH GENOMFÖRANDE

Som en del av Ålands landskapsregerings miljöövervakning har NIRAS Sweden AB ombetts att genomföra en översiktlig undersökning av föroreningsituationen i Västra hamnen, Mariehamn.

Provtagning genomfördes den 2 oktober 2014 under bra väderförhållanden vid 5 stationer i en transekt från innersta delen av viken utanför Västerhamn från i jämnhöjd med Elverksgaten i norr till Löskär i söder, se Figur 1. Två sedimentproppar per station togs med Kajak-gravitationsprovtagare, från sedimentytan ner till som mest 18 cm sedimentdjup, vilka skivades i fält i 2 cm tjocka skikt (Figur 2-5, station 1-4). Prover från samtliga nivåer sparades.



Figur 1. NIRAS provtagningspunkter (N1A, N1B, N2A...).



Figur 2. Sediment från station N1A, N2A, N2A, N4A.

2 SYFTE

Syftet med undersökningen var att erhålla en bild av föroreningsituationen i viken väster om Mariehamn, samt hur situationen varierat över tiden. De föroreningar som av Mariehamns landskapsregering bedömts som intressanta är i detta fall metaller, tennorganiska föreningar, alifater (olja), PAH och fenoler.

Rapporten syftar inte till att bedöma eventuella risker eller åtgärdsbehov till följd av påvisad förekomst av olika ämnen i sedimenten.

3 UNDERSÖKNINGSSTRATEGI

Inför undersökningen har, utöver färjeterminaler och staden Mariehamn, det båtvarv, den småbåtshamn samt det reningsverk som ligger i norra delen av

viken bedömts vara möjliga föroreningskällor. Luftburna källor belägna runt Östersjön kan även ha en viss, men sannolikt liten, påverkan.

Sediment kan under vissa förutsättningar fungera som historiska arkiv. En sådan förutsättning är att det sediment som faller till botten ligger still och inte transporteras vidare. En plan djuphåla utgör ofta ett sådant ackumulationsområde. Av olika djupledes gradienter i sediment från ett ackumulationsområde kan man utläsa vilka processer som sedimentet påverkats av samt hur källan till olika föroreningar förändrats över tiden. Kunskap om när olika föroreningar introduceras och fasas ut ur teknosfären, samt hur detta uttrycks i sedimentkärnor, har insamlats från materialflödesanalyser och otaliga sedimentundersökningar. Exempel på sådana föroreningar är bly, kadmium, kvicksilver, PCB och TBT. Bly (Pb) började först framställas och användas i liten skala redan under romartiden för att sedan i modern tid kulminera under slutet av 1970-talet då Pb i stora mängder användes som tillsatser i bensen. Efter 1970-/80-talet har halterna i miljön (sedimenten) tydligt avtagit över tiden. Motsvarande trender gäller för kadmium (Cd), kvicksilver (Hg) och PCB, även om tidpunkterna för både max och min skiljer sig från varandra. I motsats till dessa ämnen har användningen, och därmed spridningen i marina miljöer, av andra ämnen såsom tennorganiska ämnen snarare ökat än minskat över tiden.

Den valda undersökningsstrategin avser därför att först utifrån metaller (t ex Pb) i prov från olika nivåer i de olika stationerna påvisa trender och gradienter i plan och djup, och därefter analysera prover med avseende på tennorganiska föreningar, olja, PAH och fenoler. Metallanalyser är billiga och robusta, medan analyser av organiska ämnen generellt är dyrare samt förbrukar mer material. Genom metallanalyserna erhålls en förståelse för de processer som över tiden tillfört sedimentet föroreningar. Provuttag för de organiska analyserna har sedan gjorts sedan utifrån denna förståelse.

4 METALLANALYSER

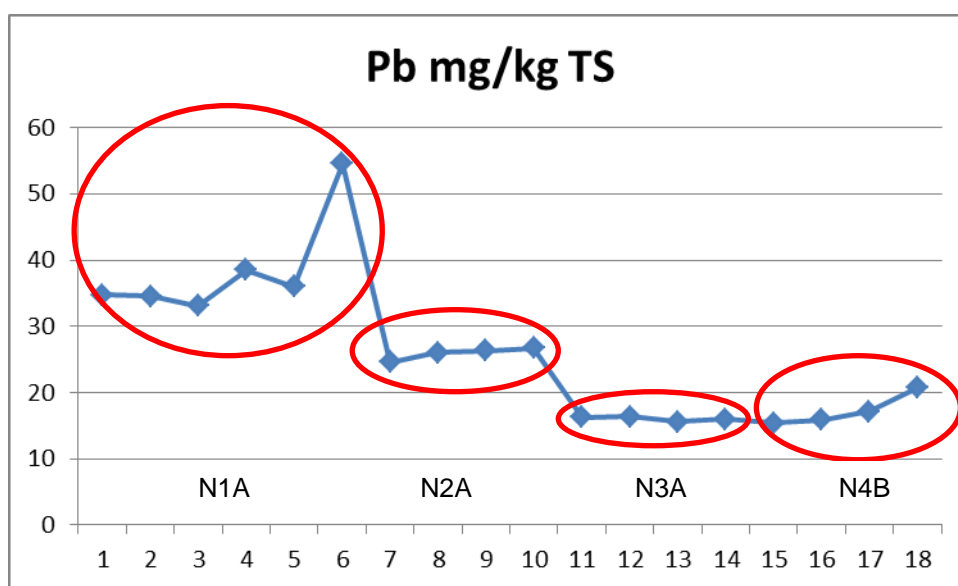
Prov från nivåerna 0-2, 2-4, 4-6 och 6-8 cm från station N1a-N4a analyserades med avseende på innehåll av torrsubstans (TS) och metaller/grundämnen (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, V och Zn). I en andra analysomgång (se nedan) analyserades även nivåerna 8-10 samt 14-16 cm i prov från station 1. Protokoll från samtliga metallanalyser finns redovisade i bilaga 1.

5 RESULTAT FRÅN METALLANALYSERNA

Enligt den valda strategin har prov från de olika stationerna analyserats på olika djup med avseende på metallinnehåll med syftet att få en bild av processer över tiden i sedimentet. I figur 3 - 5 redovisas de horisontella bly-, koppar- och zinkgradienterna från det förmodade källområdet längst in i viken i norr och vidare

söderut. Dessa metaller redovisas därför att de är typiska representanter för emissioner från varvsindustri, färjetrafik och stadsbebyggelse.

Enligt den valda strategin kan ett blyhalts-maximum förväntas på en nivå i sedimentet motsvarande slutet av 1970-talet/början av 1980-talet. Detta maximum kunde efter första analysomgången inte påvisas, trots att en haltökning mot djupare (äldre) lager var tydlig. Två ytterligare prover från djupare nivåer från station N1A, där halterna generellt var som störst, analyserades därför med avseende på metaller. Inte heller här kunde det förväntade maximum påvisas, vilket innebär att samtliga analyserade sedimentprov från station 1 avsatts senare än ca 1980. Detta innebär i sin tur innebär att den genomsnittliga påbyggnadshastigheten varit större än 15 cm/35 år, dvs > 4,3 mm/år.



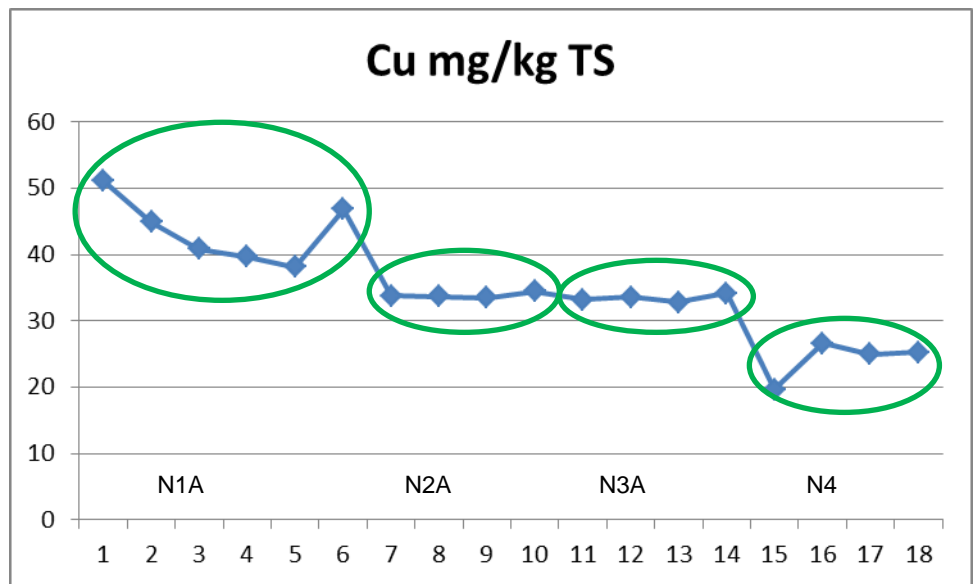
Figur 3. Bly-trender i plan och djup i sediment från station N1A (prov nr. 1 – 6 (0-2 cm – 14-16 cm)) till station N4A (prov nr. 15-18 (0-2 cm - 6-8 cm)).

Den horisontella trenden mellan stationerna för koppar (Cu) liknar den för Pb, dvs med de högsta halterna vid station 1 längst in i viken och sedan minskande halter utåt, medan de vertikala trenderna pekar åt olika håll (Figur 4). Längst in i viken ökar halten mot ytan, och längst ut minskar halten mot ytan. I stadsnära miljöer är ofta ett tillskott av koppar från korroderande kopparkat synlig i sediment.

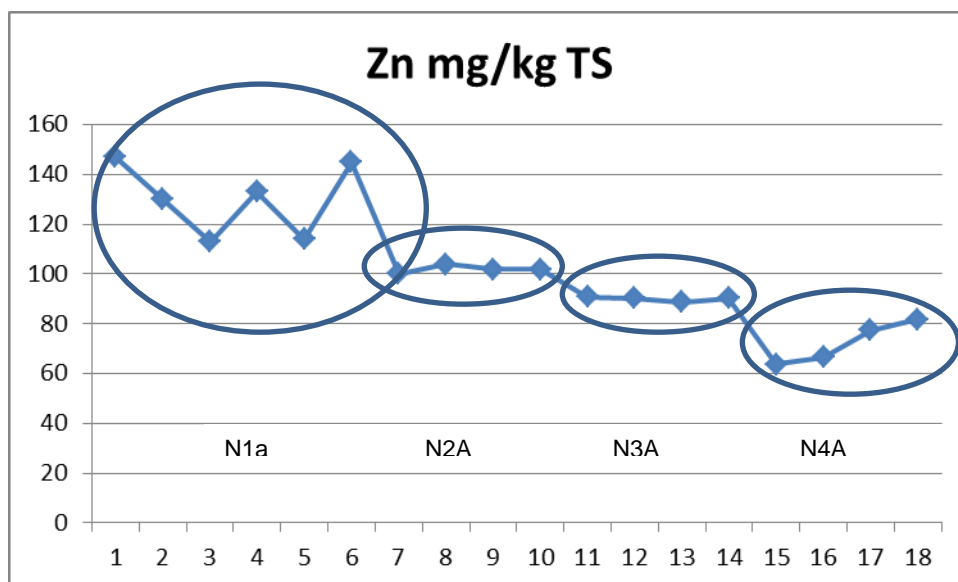
Trenderna för zink (Zn) liknar de för koppar eftersom dessa ämnen kan betraktas som typiska för varvs- och industriverksamheter (Figur 5). Av figurerna 3-5 framkommer att verksamheten i norra delen utgör en källa till metaller eftersom hal-

terna är högst längst inne i viken och minskar i riktning söderut ut mot det öppna havet. När det gäller bly är halterna något högre i djupare liggande lager än vid ytan. Denna sistnämnda trend är tydlig i sediment från urbana områden, t ex i Stockholms närhet, och bedöms vara en konsekvens av över tiden minskande användning i teknosfären, inte minst som bensintillsatser.

Förklaringen till successivt avtagande halter från innersta delen av viken och ut mot havet är sannolikt att föroreningskällan är punktformigt belägen längst in i viken, samt att en viss materialtransport sker från viken och ut mot öppna havet och i viss utsträckning för med sig föroreningar.



Figur 4. Koppar-trender i plan och djup i sediment från station N1A (prov nr. 1 – 6 (0-2 cm – 14-16 cm)) till station N4A (prov nr. 15-18 (0-2 cm - 6-8 cm)).



Figur 5. Zinktrender i plan och djup i sediment från station N1A (prov nr. 1 – 6 (0-2 cm – 14-16 cm)) till station N4A (prov nr. 15-18 (0-2 cm - 6-8 cm)).

6 PROVER FÖR ORGANISKA ANALYSER

Det tydligaste påslaget av metaller påvisades i prov från station 1. I denna station uppvisade sedimentationen inte heller tecken på att vara störd. De organiska analyserna har därför genomförts på material från station N1B i 4 nivåer; 0-2 cm, 4-6 cm, 8-10 cm samt 14-16 cm. Analyserna omfattar parametrarna:

PAH (naftalen, acenaftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, bens(a)antracen, krysen, bens(b)fluoranten, bens(k)fluoranten, bens(a)pyren, dibens(ah)antracen, benso(ghi)perylene, indeno(123cd)pyren)

PAH, summa 16, PAH, summa cancerogena, PAH, summa övriga PAH, summa L PAH, summa M PAH, summa H PAH

Fenoler (fenol, o-kresol, m-kresol, p-kresol, 2,3-dimetylphenol, 2,4-dimetylphenol, 2,5-dimetylphenol, 2,6-dimetylphenol, 3,4-dimetylphenol, 3,5-dimetylphenol, 2,3,5-trimetylphenol, 2,4,6-trimetylphenol, 2-etylphenol, 3-etylphenol, 4-etylphenol, 2-isopropylphenol, 2-n-propylphenol, 4-n-propylphenol, 3-t-butylphenol)

oljeindex >C10-<C40, fraktion >C10-C12, fraktion >C12-C16, fraktion >C16-C35, fraktion >C35-<C40

Tennföreningar (monobutyltenn, dibutyltenn, tributyltenn (TBT), tetrabutyltenn, monooktyltenn, dioktyltenn, tricyklohexyltenn, monofenyltenn, difenyltenn, trifenyltenn)

7 RESULTAT FRÅN ANALYSER AV ORGANISKA ÄMNEN OCH TS

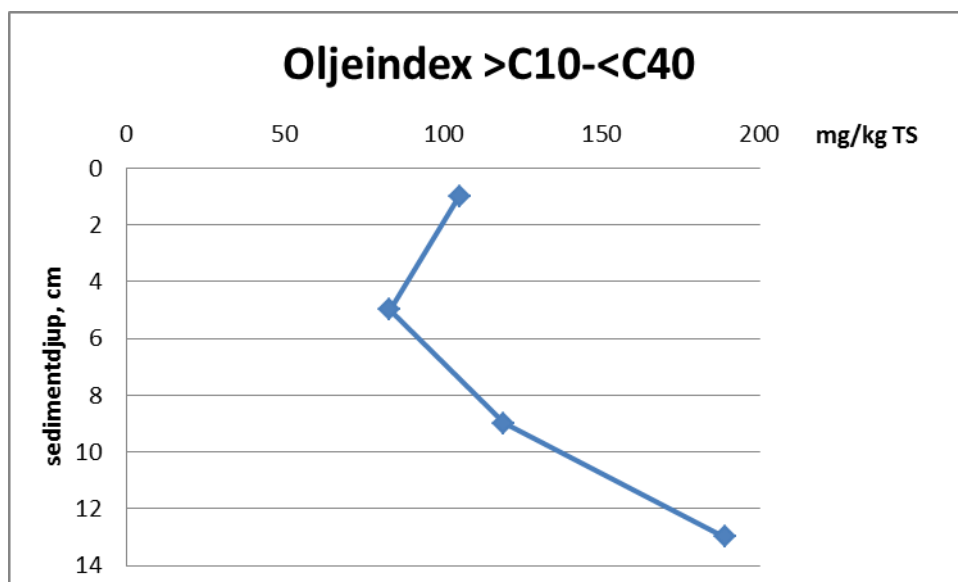
I det följande redovisas resultat från analyser av prover från olika nivåer ifrån station N1B.

Torrsubstans (TS_{105°C})

TS-halten, dvs den procentuella andelen av materialets ursprungliga massa efter uppvärmning till 105°C, är indirekt ett mått på sedimentets kornstorlek och i viss mån på halten organiskt material. T ex., ett finkornigt sediment med en TS-halt om 40 % kan antas innehålla större andel silt med lägre innehåll av organiskt material än ett finkornigt sediment med en TS-halt om 20 %. I utsjö ackumulationsområden i Östersjön är TS-halten normalt högst vid ytan, sjunker därunder och stabiliseras normal vid 15 – 25 cm. TS halten vid station N1A varierar från ca 25 % vid 1 cm till ca 40 % från 8-10 cm och djupare. TS-halterna föreslår inte att sedimentet påverkas av omblandning eller erosion.

Olja

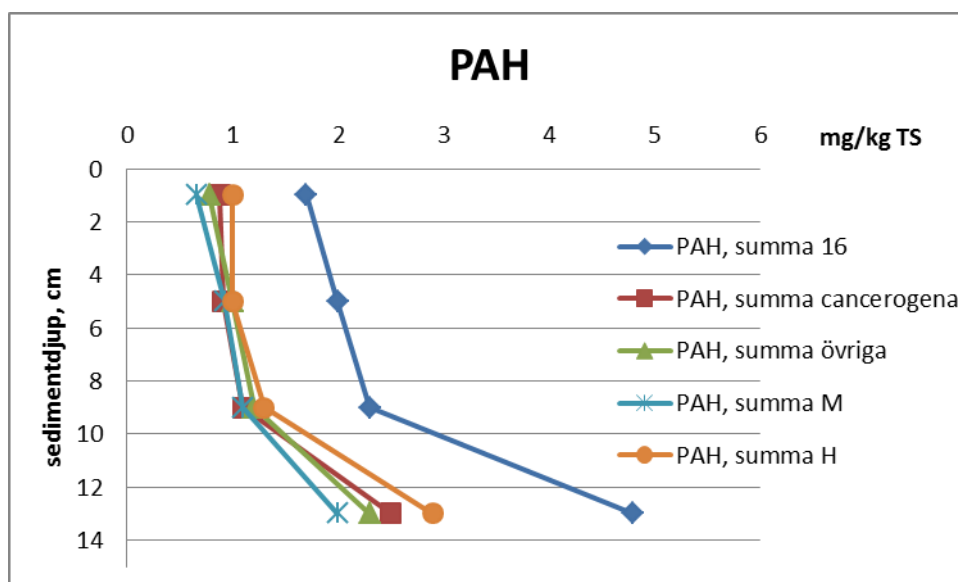
Halten olja har analyserats med GC-FID. Uppmätt oljehalt relateras till signalen av en referensolja. Referensoljan motsvarar en blandning av diesololja och en tyngre olja, vilken kan sägas vara representativ för t ex fartygsbränslen. I Figur 6 redovisas halten uttryckt som oljeindex >C10-<C40, dvs halten i spannen från lätta till tunga kolväten. Av dessa utgörs 90 – 100 % av fraktionen >C16-C35 och resterande mängd av fraktion >C35-<C40, kolväten typiska för brännoljor. Enligt Figur 6 avtar halten mot ytan från djupare/äldre nivåer vid station N1B.



Figur 6. Halten olja uttryckt som oljeindex >C10-<C40 från nivån 0-2 cm ner till nivån 12-14 cm vid station N1B.

.PAH – HALTER OCH TRENDER

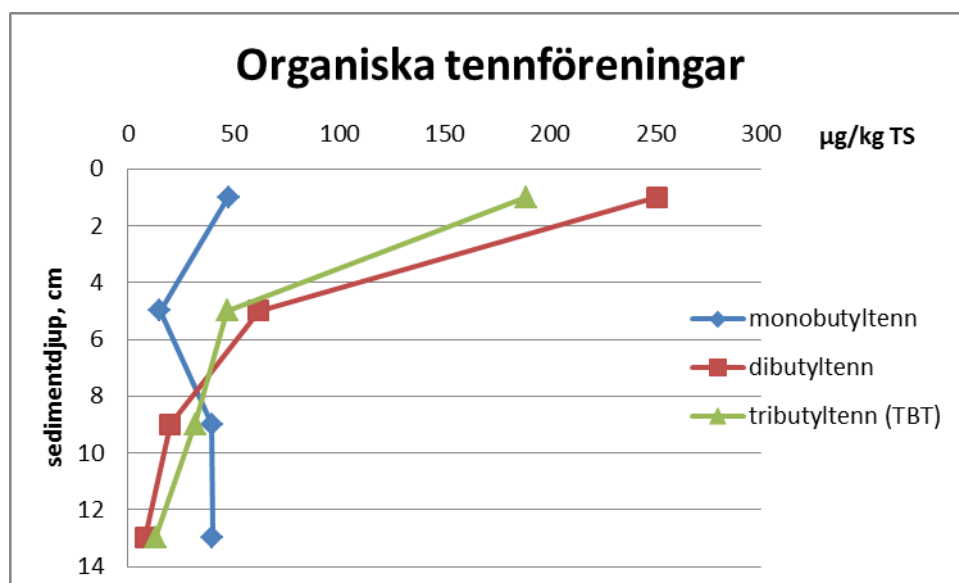
Halten PAH i sedimenten är avsevärt lägre i nyligen avsatta sediment nära sedimentytan än i äldre sediment på större djup (Figur 7). I Figuren är olika kategorier PAH inritade, dels efter egenskaper (PAH, summa 16; PAH, summa cancerogena) och dels efter massa (PAH, summa M/L), där PAH, summa cancerogena, PAH, summa M/L utgör olika delmängder av PAH, summa 16. Utsläppen av PAH har minskat över tiden.



Figur 7. PAH i sediment från station N1B, från ytan ner till intervaller 12-14 cm. I samtliga prov var halten PAH, summa L lägre än laboratoriets rapporteringsgräns, 0.075 mg/kg TS.

ORGANISKA TENNFÖRENINGAR

Halterna av mono-, di- och tributyltenn (TBT) ökar mot sedimentytan, dvs avtar med djupet, se Figur 8. Den stora skillnaden mellan nivå 5 cm och nivå 1 cm föreslår att användningen av tennorganiska ämnen, sannolikt i båtottenfärget tagit fart under 2000-talet. Halterna av andra tennföreningar var låga (tetrabutyltenn, difenyltenn, trifenyltenn) eller i många fall under analysens rapporteringsgräns (monooktyltenn, dioktyltenn, tricyklohexyltenn, monofenyltenn), se Bilaga 1.



Figur 8. Organiska tennföreningar uppmätta vid station N1B på olika sedimentdjup.

FENOLER

I inget prov kunde förekomst av fenoler (fenol, o-kresol, m-kresol, p-kresol, 2,3-dimetylfenol, 2,4-dimetylfenol, 2,5-dimetylfenol, 2,6-dimetylfenol, 3,4-dimetylfenol, 3,5-dimetylfenol, 2,3,5-trimetylfenol, 2,4,6-trimetylfenol, 2-etylfenol, 3-etylfenol, 4-etylfenol, 2-isopropylfenol, 2-n-propylfenol, 4-n-propylfenol, 3-t-butylfenol) analyserade med en rapporteringsgräns om 0,1 mg/kg TS påvisas.

8 DISKUSSION

Sedimenten i Västra Hamnen Mariehamn är tydligt påverkade av hamn- och varvsverksamhet i den inre delen av viken, och i minskande omfattning i en gradient ut från hamnen. De vertikala profilerna av Pb som använts för att, i skenet av metallens kända storskaliga användning som bensintillsats, få en uppfattning

om sedimentens påbyggnadshastighet visar på tydligt minskande utsläpp av olja och PAH i dag, jämfört med för minst 30 år sedan. Metallerna minskar tydligt från Västra hamnens innersta delar och ut mot havet.

Metallerna visar ofta på svagt ökande eller oförändrade halter mot ytan, förutom Pb som generellt minskar mot ytan, förslagsvis speglade den generellt minskande användningen i teknosfären. Uppmätta halter av metaller är generellt låga och i nivå med naturliga bakgrundshalter i de yttre stationerna.

PAH bildas i varierande utsträckning naturligt, genom nedbrytning och genom skogsbränder, och en naturlig bakgrundshalt är därför svår att föreslå. I en omfattande undersökning i Stockholm innerstad föreslogs 2 mg/kg TS som övre gräns för bakgrundshalter av summa-PAH. "Summa-PAH" utgörs dock av ett större antal PAH än de 16 som omfattas av "PAH, summa 16", men även med hänsyn till detta är de uppmätta halterna i ytsedimenten på god väg att närma sig bakgrundshalter.

Tennorganiska ämnen (TBT), har använts som ett gift med biocidverkan i bl.a. träskyddsmedel och textilier, men framförallt är det känt som en tillsats i båtbottnfärger med syfte att förhindra påväxt av t.ex. alger och havstulpaner. Sedan mitten av 1980-talet har användningen av TBT-baserade färger i många länder förbjudits för applicering på båtar (<25 m) samt på utrustning för akvatisk odling och fångst (nät). I Sverige infördes motsvarande användningsförbud först 1989. Förbudet utökades 1993 till att gälla alla fartyg, oberoende av längd. Inom EU har man sedan juli 2003 förbjudit användningen av dessa färger på alla inom medlemsstaterna registrerade båtar och fartyg oavsett storlek. Enligt EU:s vattendirektiv är organiska tennföreningar ett av de högst prioriterade ämnena att övervaka och åtgärda i miljön.

TBT-halterna i miljön varierar stort. För två år sedan lät NIRAS analysera 23 sedimentprov från en del av Stockholm som trafikeras med fartyg bl a till och från Mariehamn, m a p bl a TBT. Den högsta halten på ytan uppgick till 304 µg/kg TS, vilket kan jämföras med den högsta uppmätta halten om 189 µg/kg TS i Mariehamn. TBT har en tendens att binda till sediment och därigenom inte brytas ner i lika hög grad som TBT i vatten, varvid sedimentlevande organismer exponeras för högre halter än pelagiska. TBT övervakas också främst i sediment snarare än i vatten. Det finns således ett behov av ett gränsvärde för sediment.

Riskbaserade gränsvärden för TBT i sediment saknas, medan gränsvärden för vad som bedömts acceptabelt vid muddring/dumpning har föreslagits av ett stort antal europeiska länder, t ex av Finland. I Sverige har frågan hittills avgjorts av Mark- och miljödomstolen i samband med prövningen av de ansökningar om undantag från förbudet mot dumpning som lämnats i samband med önskade dumpningar. Mycket få länder anger gränsvärden i ett rent ekologiskt riskperspektiv i form av halter i sediment som inte planeras att muddras.

För TBT föreslås av EU att 1,6 µg/kg torr vikt används som gränsvärde för sediment, som utgångspunkt vid statusklassificering inom vatten- och havsförvaltning. Gränsvärdet är tillämpligt både i marin och i limnisk miljö och utgör ett steg i genomförandet av direktiv 2008/105/EG gällande miljö kvalitetsnormer inom vattenpolitikens område.

En kommentar kan vara att det föreslagna gränsvärdet kan uppfattas som extremt lågt i jämförelse med de halter som mäts upp runt om Sveriges kuster, och nu utanför Åland, och kommer sannolikt därför ställa till med en hel del oro, om dom accepteras av medlemsstaterna. Oavsett det kommande gränsvärdet känns det som om man bör avvakta något innan man beslutar sig för åtgärder och i stället övervaka förloppet. Dessa ämnen har trots allt förbjudits och det är rimligt att förvänta sig att ythalterna minskar med tiden på samma sätt som de gör för t ex PAH och sannolikt för PCB. I Bilaga 3 till direktivet, Nationella gränsvärden och bedömningsgrunder för farliga ämnen, föreslår Havs och Vattenmyndigheten i Sverige trendövervakning som en lämplig åtgärd och anger att vid en depositions hastighet om ca 0,2 cm per år är det t ex rimligt att provta den översta centimetern av sedimentet en gång per förvaltningscykel, dvs 4 år. NIRAS föreslår dock utifrån sina erfarenheter att trendövervakning bör omfatta ett antal nivåer i en sedimentkärna just därför att de lokala skillnaderna och mellanårsvariationerna beträffande sedimentprocesser kan vara betydande, samt därför det är omöjligt att återkomma vart fjärde år till samma punkt.

9 SLUTSATSER

Sedimenten i Västra Hamnen i Mariehamn är påverkade av lång tids hamn-, varvsverksamhet och sjöfart. Med undantag för organiska tennföreningar, där halterna i ytliga/unga sediment är högre än i äldre, kan dock med tiden tydligt minskande halter av olja och PAH påvisas. De relativt höga halterna tennorganiska ämnen bör inte lämnas utan uppföljning.

Per Björinger,
NIRAS Sweden AB
Dag som ovan