

Organiska föroreningar i kust- och utsjösediment i Egentliga Östersjön

Sarah Josefsson

april 2023

SGU-rapport 2023:04

Diarie-nr: 35-1243/2019



Omslagsbild: En GEMAX-provtagare kommer upp med sediment från havsbotten
Fotograf: Sarah Josefsson

Författare: Sarah Josefsson
Granskad av: Lars Rosenqvist och Olof Larsson
Ansvarig enhetschef: Lijana Gottby
Redaktör: Johan Sporrang
Sveriges geologiska undersökning
Box 670, 751 28 Uppsala
tel: 018-17 90 00
e-post: sgu@sgu.se
www.sgu.se

INNEHÅLL

Sammanfattning.....	4
Abstract.....	5
Inledning.....	6
Undersökningar och analyser	6
Hydroakustiska mätningar.....	6
Lokaler och provtagning.....	6
Analyser.....	7
Statistik och beräkningar.....	8
Gränsvärden och bedömningsgrunder	8
Resultat och diskussion	9
Sedimentackumulationshastighet.....	9
TOC.....	10
PAH:er och alkylerade PAH:er.....	11
Tennorganiska föreningar.....	15
DDT	17
PCB:er.....	20
Dioxiner/furaner och dioxinlika PCB:er.....	22
HCB	25
PBDE:er.....	26
PFAS.....	29
Organofosfater	33
DEHP.....	36
Cybutryn.....	37
Diklofenak, D5 och klorparaffiner.....	39
Slutsatser.....	40
Referenser.....	41

SAMMANFATTNING

Den här rapporten redovisar resultaten från analyser av organiska föroreningar i kust- och utsjö-sediment från 14 lokaler i Egentliga Östersjön. Proverna togs 2019 i samband med ett projekt där olika former av fosfor, samt andra grundämnen, undersöktes. Av de 14 undersökta lokalerna ligger tre i Bråviken öster om Norrköping, fem längs en transekt i nordväst–sydostlig riktning mellan fastlandet och Gotland, och resterande sex öster om Gotland. Detta har gett möjligheter att undersöka hur halterna av föroreningarna varierar geografiskt, till exempel om det verkar finnas stora terrestra, det vill säga landbundna, källor till ämnena i området.

Av de undersökta ämnena hade PFAS och Σ PBDE₆ tydligt förhöjda halter i Bråviken. Det finns därför betydande terrestra källor till dessa ämnen, till exempel utsläpp via reningsverk eller dagvatten, eller avrinning från förorenad mark. En del ämnen förekom i högst halter i transekten mellan fastlandet och Gotland, nämligen cybutryn, HCB, organofosfater och DEHP. Sedimentet på dessa lokaler har de högsta halterna av organiskt kol i den här undersökningen – något högre än lokalerna öster om Gotland och mycket högre än lokalerna i Bråviken. Eftersom många organiska föroreningar brukar binda till organiskt kol, kan höga halter i dessa sediment förväntas för ämnen som har en diffus spridning via atmosfärisk deposition. Halterna av tre av de fyra ämnena – HCB, organofosfater och DEHP – är något förhöjda i Bråviken per enhet organiskt kol, vilket visar att det även finns mer direkta terrestra källor.

Många så kallade "*legacy pollutants*" förekom däremot i högst halter öster om Gotland – PAH:er, TBT, PCB:er, dioxiner/furaner och DDT-ämnena. Att halterna är högre öster om Gotland skulle kunna bero på en mer intensiv fartygstrafik men detta är beroende på ämnet – exempelvis är fartygstrafik inte en potentiell källa till DDT. Andra tänkbara förklaringar är ett större inflöde av partiklar och föroreningar med havsströmmar från andra områden som sedan sedimenterar öster om Gotland, eller en större atmosfärisk deposition här jämfört med väster om Gotland. Det är dock oklart varför depositionen skulle skilja sig åt mellan dessa två områden. För PAH:er mättes även alkylerade varianter, vilka inte tidigare har analyserats i den nationella miljöövervakningen av sediment i Östersjön. Av dessa kunde bara ett ämne detekteras, och halterna var högst väster om Gotland till skillnad från halterna av de vanliga 16 PAH:erna.

I framtiden vore det intressant att genomföra fler transektstudier från kusten och till utsjön, även i andra delar av Östersjön.

ABSTRACT

This report presents the results from analyses of organic pollutants in coastal and offshore sediments from 14 sampling stations in the Baltic Proper. The samples were taken in 2019 in connection with a project where different forms of phosphorus, as well as other elements, were investigated. Of the 14 sampled stations, three are located in the bay of Bråviken (east of Norrköping), five along a transect in a northwest–southeast direction between the mainland and Gotland, and the remaining six east of Gotland. This has provided opportunities to investigate how the levels of pollutants vary geographically, for example if there appear to be large terrestrial (land-bound) sources of the pollutants in the area.

Of the investigated substances, PFAS and Σ PBDE₆ had clearly elevated levels in Bråviken. There are therefore significant terrestrial sources of these substances, for example emissions via sewage treatment plants or stormwater, or runoff from contaminated land. Some substances occurred in the highest concentrations in the transect between the mainland and Gotland, namely cybutryn, HCB, organophosphate esters and DEHP. The sediments at these stations have the highest levels of organic carbon in this study – slightly higher than the stations east of Gotland and much higher than in Bråviken. Because many organic pollutants tend to bind to organic carbon, high levels in these sediments can be expected for substances that mainly undergo a diffuse transport via atmospheric deposition. The levels of three of the four substances – HCB, organophosphate esters and DEHP – are slightly elevated in Bråviken per unit of organic carbon, which shows that there are also more direct terrestrial sources.

Many so-called 'legacy pollutants', on the other hand, occurred in the highest levels east of Gotland: PAHs, TBT, PCBs, dioxins/furans and DDT-substances. The observation that levels are higher east of Gotland could be due to a more intensive ship traffic here, but this depends on the substance – for example, ship traffic is not a potential source of DDT. Other possible explanations are a greater influx of particles and pollutants with ocean currents from other areas that then settle east of Gotland, or a greater atmospheric deposition here compared to west of Gotland, although it is unclear why the deposition would differ between these two areas. For PAHs, alkylated substances were also measured. These had not previously been analysed in the Swedish environmental monitoring of sediments in the Baltic Sea. Of these, only one substance could be detected, and levels were highest west of Gotland, unlike the levels of the commonly analysed 16 PAHs.

In the future, it would be interesting to carry out more transect studies from the coast to offshore areas, also in other parts of the Baltic Sea.

INLEDNING

I samband med ett projekt 2019/2020 för att undersöka olika former av fosfor vid olika syreförhållanden i sediment togs på ett urval lokaler prover även för analyser av organiska föroreningar. Resultaten från undersökningarna av förorenande grundämnen, inklusive olika former av fosfor, har redovisats i SGU-rapport 2020:05 medan resultaten av analyserna av organiska föroreningar redovisas i denna rapport. Projektet har utförts av Sveriges geologiska undersökning (SGU) med finansiering från Havs- och vattenmyndigheten och samfinansiering från SGU.

Analyserna omfattar över lag samma ämnen som undersöks vid den nationella miljöövervakningen av utsjösediment men inkluderar även ämnen som mer sällan har analyserats i sediment i Östersjön, till exempel alkylerade PAH:er och organofosfater. Tre av de undersökta lokalerna ligger i Bråviken, fem längs en transekt i nordväst–sydostlig riktning mellan fastlandet och Gotland och resterande sex öster om Gotland. Detta ger möjligheter att undersöka om föroreningshalterna varierar geografiskt, till exempel beroende på hur nära land provet är taget.

UNDERSÖKNINGAR OCH ANALYSER

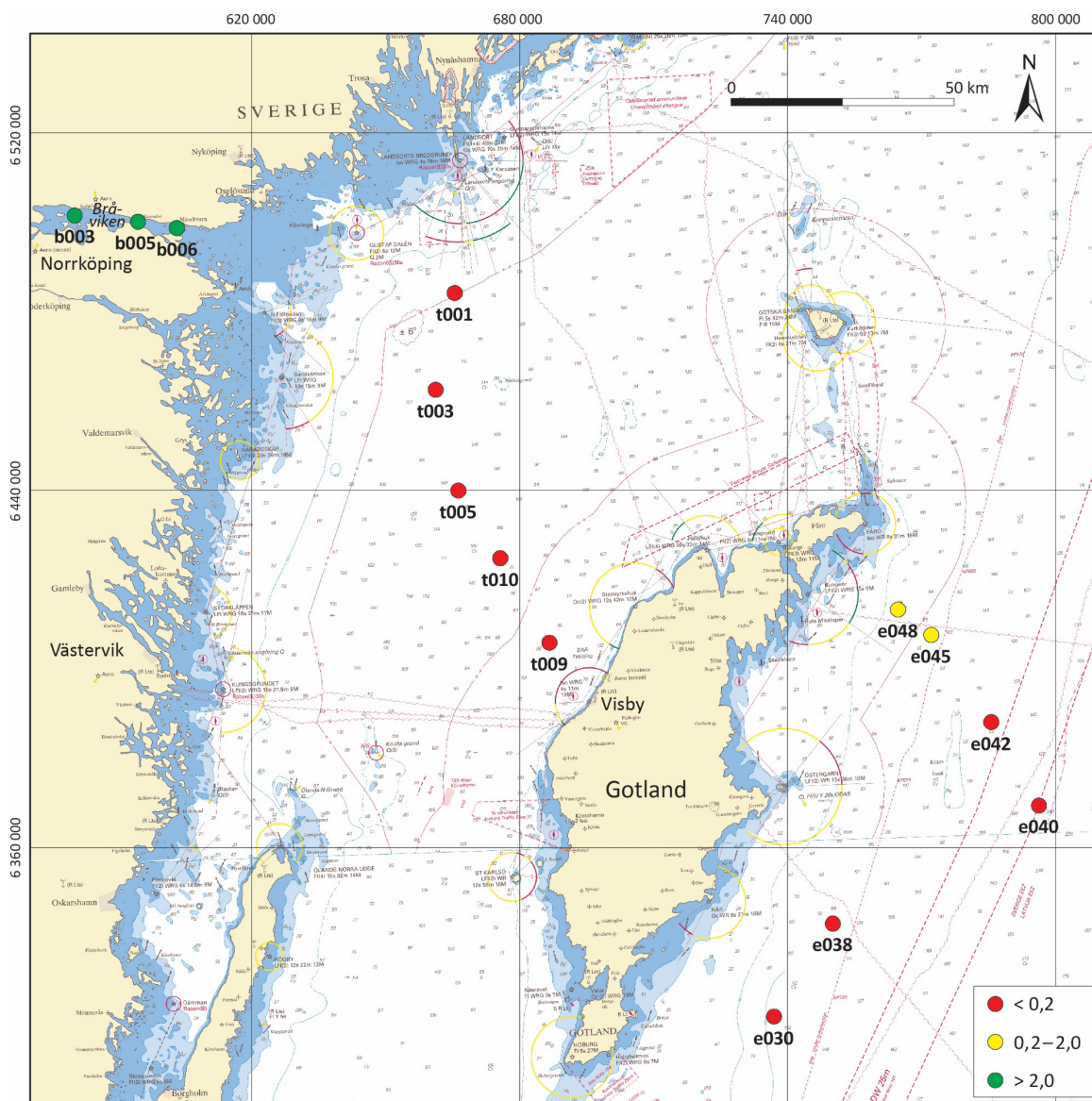
Hydroakustiska mätningar

Fältundersökningarna utfördes under juni till september 2019 med SGU:s fartyg Ocean Surveyor. De inleddes med hydroakustiska mätningar med multistråleekolod och sedimentekolod för att få kunskap om bottenarnas uppbyggnad. Utifrån denna kunskap bestämdes sedan var provlokaler skulle placeras. Kartunderlaget som används i rapporten är sjökort från Sjöfartsverket.

Lokaler och provtagning

Av de totalt 67 lokaler där sediment provtogs för fosfor och andra grundämnen valdes 14 ut för analyser av organiska föroreningar. Dessa omfattade tre lokaler i Bråviken (b003, b005 och b006), fem lokaler längs en transekt från fastlandet till Gotland (t001, t003, t005, t010 och t009) och sex prover öster om Gotland (e048, e045, e042, e040, e038 och e030). Av lokalerna öster om Gotland var fyra lokaler placerade längs en transekt från norra Gotland åt sydost (e048, e045, e042 och e040) och två lokaler var placerade successivt längre söderut (e038 och e030). Provlokaler redovisas i figur 1 med tillhörande information i tabell 1. Mer information finns i SGU-rapport 2020:05 (Josefsson m.fl. 2020). De flesta lokaler var placerade på bottenar på cirka 100 m djup eller mer, förutom de tre lokalerna i Bråviken som låg på 33 m djup och e048 öster om Gotland som låg på 72 m djup.

Sedimentets ytlager, 0–2 cm, provtogs med en GEMAX-provtagare för analys av organiska föroreningar. För att få tillräckligt med material för analyserna fick flera sedimentkärnor tas på samma lokal för att sedan slås ihop till ett prov. Sedimentet homogeniserades med metallsked i en behållare av rostfritt stål och placerades sedan i bruna glasburkar, förutom prov för analys av PFAS som placerades i plastburkar. Proverna förvarades frysta fram till analys.



Figur 1. Lokalerna som provtagits för analys av organiska föroreningar, markerade med färg utifrån syrgashalt i bottenvattnet alldeles ovanför sedimentytan (mg/l, se tabell 1). Vål syresatta, oxiska lokaler (> 2 mg/l) är markerade i grönt och anoxiska lokaler, det vill säga lokaler med syrebrist, är markerade med rött ($< 0,2$ mg/l). De gulmarkerade lokalerna är hypoxiska, det vill säga syrefattiga men inte helt utan syre ($0,2\text{--}2$ mg/l).

Analys

De flesta ämnen analyserades i alla 14 prover, men för en del ämnen begränsades antalet prover av kostnadsskäl. Cybutryn och diklofenak analyserades därför i sex prover och siloxanen D5 i tre prover. Analysmetoderna liknar de som används inom den nationella miljöövervakningen av utsjösediment (se Josefsson 2022). Analyserna har utförts av IVL Svenska miljöinstitutet AB, med ALS Scandinavia AB som underleverantör för analyser av klorerade paraffiner och alkylerade PAH:er samt Miljökemiska laboratoriet vid Umeå universitet som underleverantör för analyser av dioxiner/furaner och dioxinlika PCB:er.

I korthet analyserades PCB:er, HCB, DDT och PBDE:er med GC-ECD, PAH:er med HPLC-FLD, D5 och alkylerade PAH:er med GC-MS, PFAS, cybutryn och diklofenak med LC-MS-MS, tennorganiska föreningar, organofosfater och DEHP med GC-MS-MS, samt dioxiner/furaner och dioxinlika PCB:er med GC-HRMS.

Tabell 1. Undersökta lokaler. Koordinater är angivna i SWEREF 99 TM. Syrgashalten mättes cirka 0,5 m från bottenytan med en syrgassensor. Totalt organiskt kol (TOC) mättes i ytsedimentet (0–2 cm). Sedimentackumulationshastighet kunde fastställas på tre av de undersökta lokalerna genom analyser av Pb-210; siffran efter ± betecknar 1 standardavvikelse. Mer information finns i Josefsson m.fl. 2020.

Område	Provlokal	N	E	Provtagningsdatum	Vattendjup (m)	Syrgashalt (mg/l)	TOC (%)	Sedimentackumulationshastighet (cm/år)
B	b003	6501519	580361	2019-09-23	33	8,0	2,3	-
B	b005	6500044	594541	2019-09-21	33	8,4	2,6	-
B	b006	6498624	603265	2019-09-19	33	7,7	3,3	-
T	t001	6484126	665472	2019-07-29	103	0,1	9,6	0,123 ± 0,003
T	t003	6462475	661209	2019-08-01	121	0,1	13,2	-
T	t005	6439928	666333	2019-07-28	168	0,1	13,1	-
T	t010	6424758	675656	2019-07-28	143	0,1	13,1	-
T	t009	6405844	686691	2019-07-27	105	0,1	12,5	-
E	e048	6413273	764721	2019-07-06	72	0,4	5,2	-
E	e045	6407598	772129	2019-07-25	95	0,3	10,5	-
E	e042	6388005	785600	2019-07-25	127	0,1	9,0	-
E	e040	6369459	796223	2019-07-24	210	0,1	12,3	-
E	e038	6342998	750117	2019-06-08	118	0,1	9,1	0,055 ± 0,006
E	e030	6322081	736942	2019-06-06	118	0,1	12,5	0,093 ± 0,008

Statistik och beräkningar

En rapporteringsgräns är den lägsta halt av ett ämne som det analytiska labbet kan rapportera. Denna gräns kan antingen vara detektionsgränsen (*limit of detection*, LOD) eller kvantifieringsgränsen (*limit of quantification*, LOQ). Detektionsgränsen är den lägsta halt som kan detekteras, det vill säga upptäckas eller skiljas från noll. Kvantifieringsgränsen är den lägsta halt som kan mätas med en viss säkerhet, det vill säga kvantifieras eller haltbestämmas. Kvantifieringsgränsen är sålunda högre än detektionsgränsen, och halter som är över detektionsgränsen men under kvantifieringsgränsen är mer osäkra. I den här rapporten har även dessa värden inkluderats i resultaten även om man bör komma ihåg att de exakta halterna är osäkra.

När en summaparameter beräknats, till exempel $\sum \text{PAH}_{16}$, har så kallat "lower bound"-summa använts. Det innebär att för ämnen som ingår i summan, men har halter under rapporteringsgränsen, används halten 0. Ett annat sätt att räkna är att använda "upper bound", vilket innebär att när halten är under rapporteringsgränsen används denna gräns i stället för 0 för att räkna ut summan. När alla ingående ämnen har kunnat mätas blir det ingen skillnad mellan dessa två beräkningssätt, men ju fler ämnen som är under sin rapporteringsgräns, desto högre blir summan som beräknats med "upper bound" i förhållande till "lower bound".

Gränsvärden och bedömningsgrunder

För att bedöma om halterna som förekommer i sedimenten är så höga att de riskerar att ge negativa effekter, främst på djur som lever i sedimenten, kan halterna jämföras med gränsvärden och bedömningsgrunder som har tagits fram utifrån toxicitetsstudier inom arbetet med EU:s vattendirektiv (*Water Framework Directive*, WFD). Dessa värden är publicerade av Havs- och vattenmyndigheten (2019). Gränsvärdena för prioriterade ämnen gäller för hela EU medan bedömningsgrunderna för så kallade särskilt förorenande ämnen sätts nationellt. De flesta gränsvärden och bedömningsgrunder gäller för vatten eller biota. För sediment finns värden för de

organiska föroreningarna antracen, fluoranten, tributyltenn (TBT) och dekametylcyklopentasiloxan (D5), samt för några grundämnen.

Gränsvärden och bedömningsgrunder inom EU:s vattendirektiv gäller strikt taget inte för utsjöområden, men har anammats även inom EU:s havsmiljödirektiv (*Marine Strategy Framework Directive*, MSFD; Havs- och vattenmyndigheten 2012).

När det inte finns några bedömningsgrunder baserade på ekotoxikologiska studier på sedimentlevande organismer, har i stället så kallade indikativa värden använts när sådana finns tillgängliga (Havs- och vattenmyndigheten 2018). Dessa baseras ofta på ekotoxikologiska studier på pelagiska organismer, det vill säga djur som lever i den fria vattenmassan, och har räknats om för att gälla för sedimentorganismer. Eftersom det finns stora skillnader i toxicitet mellan pelagiska och sedimentlevande organismer, samt att parametrarna som används för omräkningen är osäkra, är de framräknade indikativa värdena mer osäkra än andra bedömningsgrunder. De kan användas för att identifiera vattenförekomster där det kan finnas en risk att miljöstatusen inte är god, och ett överskridande av det indikativa värdet indikerar ett behov av uppföljande undersökningar, exempelvis genom att provta andra matriser där det finns fastställda bedömningsgrunder (Havs- och vattenmyndigheten 2018). Av de ämnen som har undersökts i den här rapporten finns det indikativa värden för SCCP, DEHP, HCB, cybutryn och de fyra PAH:erna naftalen, benso(a)pyren, benso(b)fluoranten och benso(k)fluoranten. Det indikativa värdet för en femte PAH, benso(ghi)-perylene, rekommenderas inte att användas.

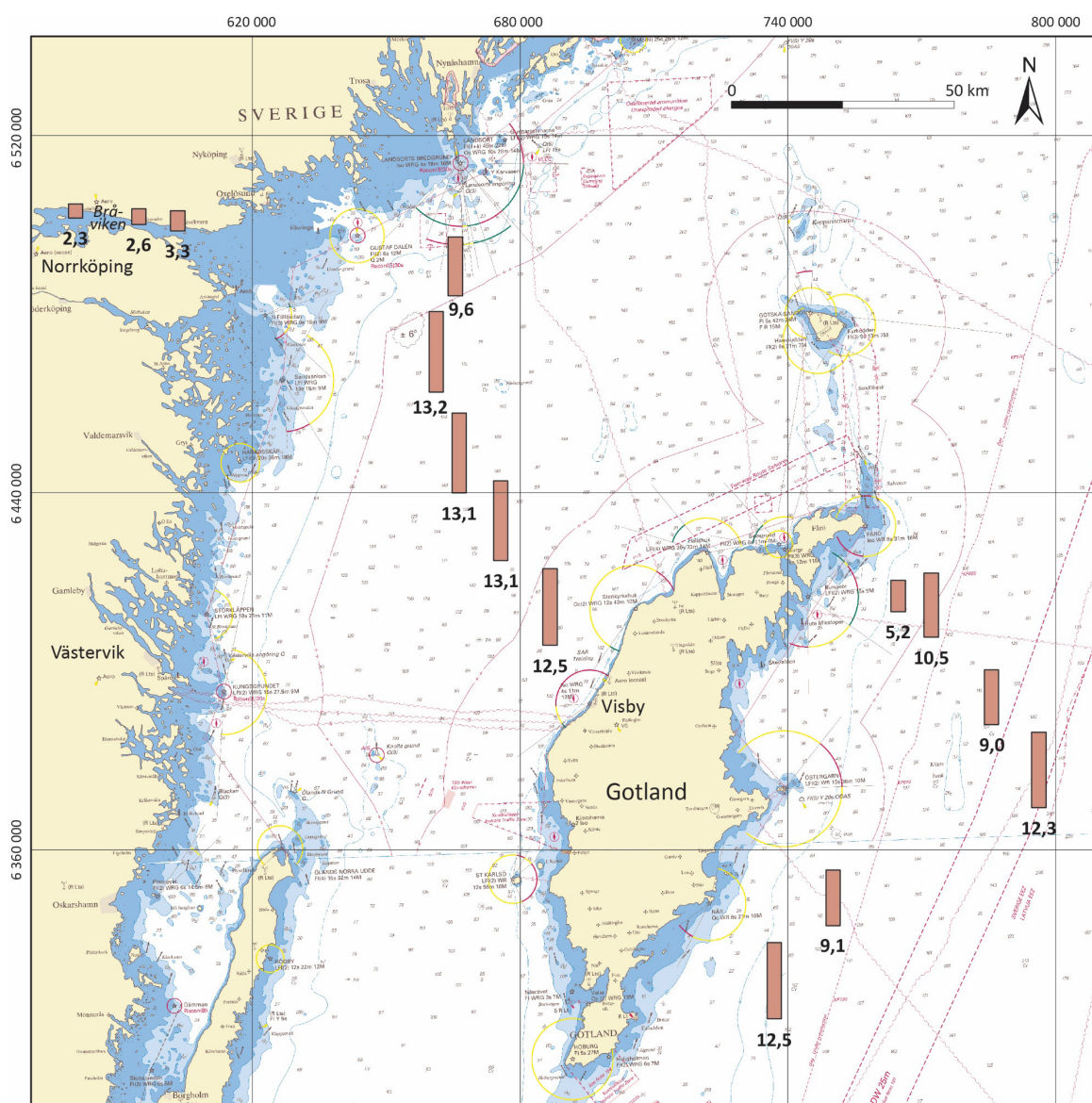
RESULTAT OCH DISKUSSION

Sedimentackumulationshastighet

Sedimentackumulationshastigheten, det vill säga hur snabbt sedimentet byggs på, har bestämts på tre lokaler i den här undersökningen (tabell 1). Hastigheten är något högre på lokalen längst norrut på transekten mellan fastlandet och Gotland (t001, cirka 8 år för att bilda 1 cm) än de två lokalerna sydost om Gotland (e038 och e030, cirka 11–18 år för att bilda 1 cm). I den nationella miljöövervakningen av utsjösediment har sedimentackumulationshastigheten bestämts på fler lokaler. Den är betydligt högre norr om Gotland, till exempel cirka 1 år för att bilda 1 cm på en station öster om Gotlands nordspets, än i söder, till exempel 13 år per cm på en station öster om Gotlands sydspets (Josefsson 2022). Att sedimentackumulationshastigheten skiljer sig åt mellan lokalerna gör att den genomsnittliga åldern på sedimentet skiljer sig. Ytsediment (till exempel 0–2 cm) från en lokal med hög sedimentackumulationshastighet är i genomsnitt yngre än samma sedimentdjup på en lokal med låg sedimentackumulationshastighet. Detta kan givetvis ha en påverkan på halterna i sedimentet på olika lokaler, i synnerhet för ämnen vars halter i vattenmassan har förändrats märkbart över tid. Eftersom hastigheten endast kunde fastställas för tre av lokalerna i den här undersökningen är det inte möjligt att dra slutsatser om ytsedimentets ålder på resterande lokaler eller använda detta för att tolka resultaten av föroreningsanalyserna.

TOC

Totalt organiskt kol (TOC) är en viktig parameter för halterna av organiska föroreningar i sediment eftersom många av dessa binder till organiskt kol. Föroreningshalterna brukar därför vara högre när halterna av organiskt kol är högre. Generellt förekommer det lägre halter av TOC i grovkornigt sediment och högre i finkornigt sediment. Det förekommer vanligtvis högre halter i syrefritt sediment där nedbrytningen av organiskt material går långsammare. Att halterna är högre i sediment på djupare lokaler där syrebrist förekommer syns tydligt i figur 2 (se även tabell 1). Kustnära, väl syresatta sediment från grundare bottnar, det vill säga de tre lokalerna i Bråviken öster om Norrköping, har däremot lägre halter. Även lokal e048 öster om Gotland har lägre halt TOC (5,2 %). Detta är en förhållandevis grund lokal (72 m) som är syrefattig men inte har syrebrist (0,4 mg/l; tabell 1). Å andra sidan har lokalen strax öster om denna, e045, betydligt högre TOC-halt (10,5 %) trots att den har liknande syrgashalt (0,3 mg/l). Den är däremot djupare (95 m) och kan ha något mer finkornigt sediment.

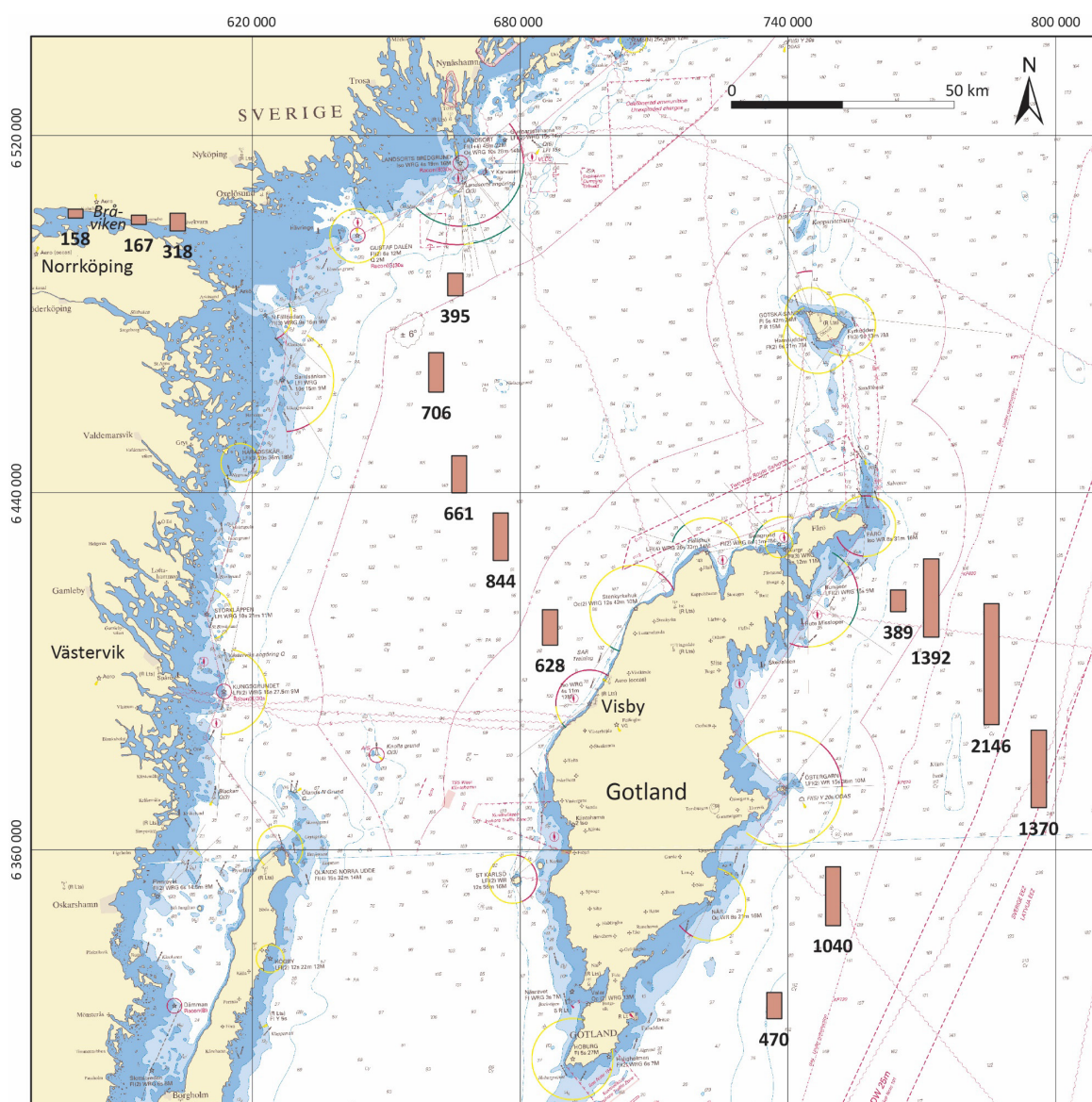


Figur 2. Halterna av totalt organiskt kol (TOC, %) i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

PAH:er och alkylerade PAH:er

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH:er) bildas vid ofullständig förbränning av organiskt material men kan också härröra från till exempel utsläpp av fossila bränslen.

Halterna av PAH:er i sediment, uttryckt som ΣPAH_{16} , är lägst i Bråviken och högst på lokalerna öster om Gotland (fig. 3, tabell 2). Att halterna är låga i Bråviken (158–318 $\mu\text{g/kg}$ torrsvikt (tv)) och på lokal e048 öster om Gotland (389 $\mu\text{g/kg}$ tv) är inte förvånande med tanke på de låga TOC-halterna i sedimentet på dessa lokaler. Däremot är det oväntat att halterna är lägre på utsjö-lokalerna väster om Gotland jämfört med öster om Gotland, med tanke på att TOC-halterna snarare är något högre väster om Gotland (se fig. 2, tabell 1).



Figur 3. Halterna av ΣPAH_{16} ($\mu\text{g/kg}$ tv) i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

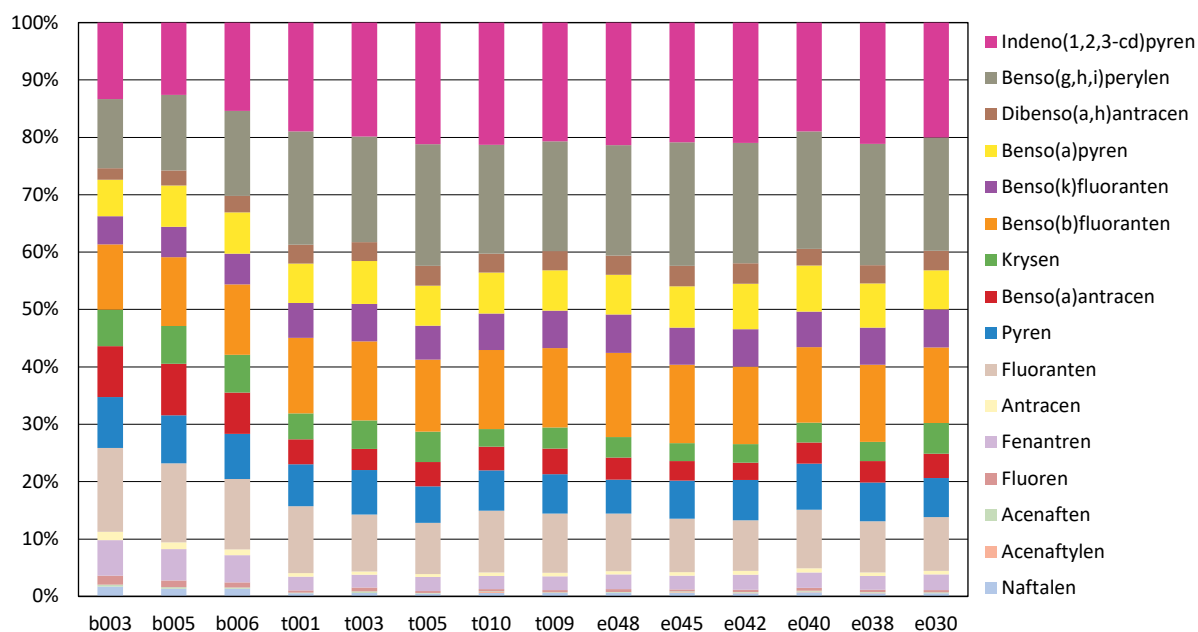
Tabell 2. Halterna (µg/kg tv) av PAH:er och alkylerade PAH:er samt ΣPAH₁₆ i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. De alkylerade PAH:erna markeras med C1, C2 eller C3, beroende på hur många alkylkol ämnet har. Halter under detektionsgränsen är markerade med grå text och <-tecken följt av detektionsgränsen. Halter över detektionsgränsen men under kvantifieringsgränsen är markerade med kursiv text. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
Naftalen	2,7	2,2	4,3	2,2	4,3	3,4	5,2	3,7	2,6	8,5	12	10	5,7	2,7
Acenaftylen	<0,41	<0,53	<0,71	<1,2	<1,1	<1,6	1,3	<0,92	<0,45	1,8	2,4	1,3	1,3	<1,1
Acenaften	0,57	0,48	0,66	0,38	2,1	0,56	0,94	0,68	0,49	1,7	2,7	2,5	1,2	0,58
Fluoren	2,4	2,0	2,9	1,5	4,4	2,3	3,4	2,5	1,8	5,0	7,9	6,4	3,8	1,8
Fenantren	9,8	9,1	15	9,6	16	16	19	15	10	33	56	37	25	13
Antracen	2,3	1,9	3,3	2,4	3,7	3,3	5,5	3,8	2,2	8,9	14	9,9	6,2	2,9
Fluoranten	23	23	39	46	70	59	91	65	39	130	190	140	93	44
Pyren	14	14	25	29	55	42	59	43	23	92	150	110	70	32
Benso(a)-antracen	14	15	23	17	26	28	35	28	15	47	65	50	39	20
Krysene	10	11	21	18	35	35	26	23	14	44	69	48	35	25
Benso(b)-fluoranten	18	20	39	52	97	83	116	87	57	190	290	180	140	62
Benso(k)-fluoranten	7,7	8,8	17	24	46	39	54	41	26	90	140	85	67	31
Benso(a)pyren	10	12	23	27	53	46	60	44	27	100	170	110	80	32
Dibenso(ah)-antracen	3,2	4,4	9,3	13	23	23	28	21	13	50	77	40	33	16
Benso(ghi)-perylene	19	22	47	78	130	140	160	120	75	300	450	280	220	93
Indeno(123-cd)pyren	21	21	49	75	140	140	180	130	83	290	450	260	220	94
Naftalen (C1-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,0	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
Naftalen (C2-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	2,0	3,4	3,3	2,6	3,2	0,41	1,5	1,4	1,8	1,5	2,4
Naftalen (C3-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,0	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
Fenantren/antracen (C1-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,4	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
Fenantren/antracen (C2-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,0	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
Fenantren/antracen (C3-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,0	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
Dibensotiofen	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,0	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
Dibensotiofen (C1-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,0	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
Dibensotiofen (C2-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,0	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
Dibensotiofen (C3-alkyl.)	<0,25	<0,25	<0,25	<1,0	<1,0	<1,0	<0,50	<1,0	<0,25	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,0
ΣPAH₁₆	158	167	318	395	706	661	844	628	389	1392	2146	1370	1040	470

En möjlig orsak till de högre PAH-halterna öster om Gotland är att det finns fler och större källor till PAH:er i detta område, till exempel en mer intensiv fartygstrafik. Användandet av skrubbrar för att rena fartygsavgaser under senare tid har också gett större utsläpp av PAH:er direkt till ytvatten i stället för via atmosfärisk transport och deposition (Hermansson m.fl. 2021). Som redovisas senare i rapporten finns det emellertid en del ämnesgrupper som inte kan härröra från fartygstrafik, men som också har högre halter öster om Gotland (se exempelvis avsnitten om DDT respektive PCB:er).

Av de analyserade alkylerade PAH:erna, som inte har mätts tidigare vid miljöövervakningen av sediment i Östersjön, är det bara C2-alkylerad naftalen, det vill säga naftalen med två alkylkol, som har gått att mäta i halter över detektionsgränsen (tabell 2). Här är halterna emellertid högre väster om Gotland än öster om Gotland, vilket är en intressant iakttagelse som inte kan förklaras i nuläget. Halterna i Bråviken är under rapporteringsgränsen. Alkylerade PAH:er uppkommer i samma processer som de icke-alkylerade, och förhållandet mellan dessa två grupper kan ge information om vilken process som har gett upphov till PAH:erna. Förbränningsprocesser vid hög temperatur, det vill säga en pyrogen källa, ger upphov till ett mycket litet inslag av alkylerade PAH:er i förhållande till icke-alkylerade (Stout m.fl. 2015). Petrogena källor, där PAH:erna har bildats när organiskt material har brutits ned under längre tid vid lägre temperatur, till exempel i olja, innehåller däremot ett större inslag av alkylerade PAH:er (Stout m.fl. 2015). I så fall skulle mönstret som kan ses i denna studie indikera att PAH:erna väster om Gotland främst har ett petrogent ursprung medan PAH:erna öster om Gotland främst har ett pyrogent ursprung. Detta är emellertid en väldigt osäker slutsats, med tanke på att så många av de analyserade ämnena är under rapporteringsgränserna.

En jämförelse mellan mönstret av de ämnen som ingår i ΣPAH_{16} i ytsedimentet på de 14 lokalerna visar ett större inslag av lågmolekylära PAH:er i sediment i Bråviken (b-lokal, fig. 4). I Bråviken utgör PAH:er med 4 eller färre kolringar (naftalen till krysen) 40–50 %, medan motsvarande siffra på övriga lokaler är runt 30 %. De mer högmolekylära PAH:erna med 5 eller 6 ringar utgör således cirka 70 % på utsjölokalerna, vilket motsvarar vad som har observerats i en tidigare studie i Hanöbukten (Josefsson 2016) och i den nationella miljöövervakningen av utsjösediment i Östersjön (Josefsson 2022). De kustnära proverna i Hanöbukten hade, liksom i denna studie, ett större inslag av lågmolekylära PAH:er. Vid miljöövervakningen av utsjösediment har sediment på västkusten visat sig ha ett större inslag av lågmolekylära PAH:er än sediment i Östersjön (Josefsson 2022). Ett större inslag av lågmolekylära PAH:er kan indikera att utsläppen har skett under senare tid, eftersom dessa ämnen har kortare halveringstid och därmed bryts ned snabbare. Det skulle också kunna tyda på olika källor till PAH:erna kustnära jämfört med i utsjön.



Figur 4. Fördelningen av de 16 ämnen som ingår i summaparametern ΣPAH_{16} på de 14 lokalerna.

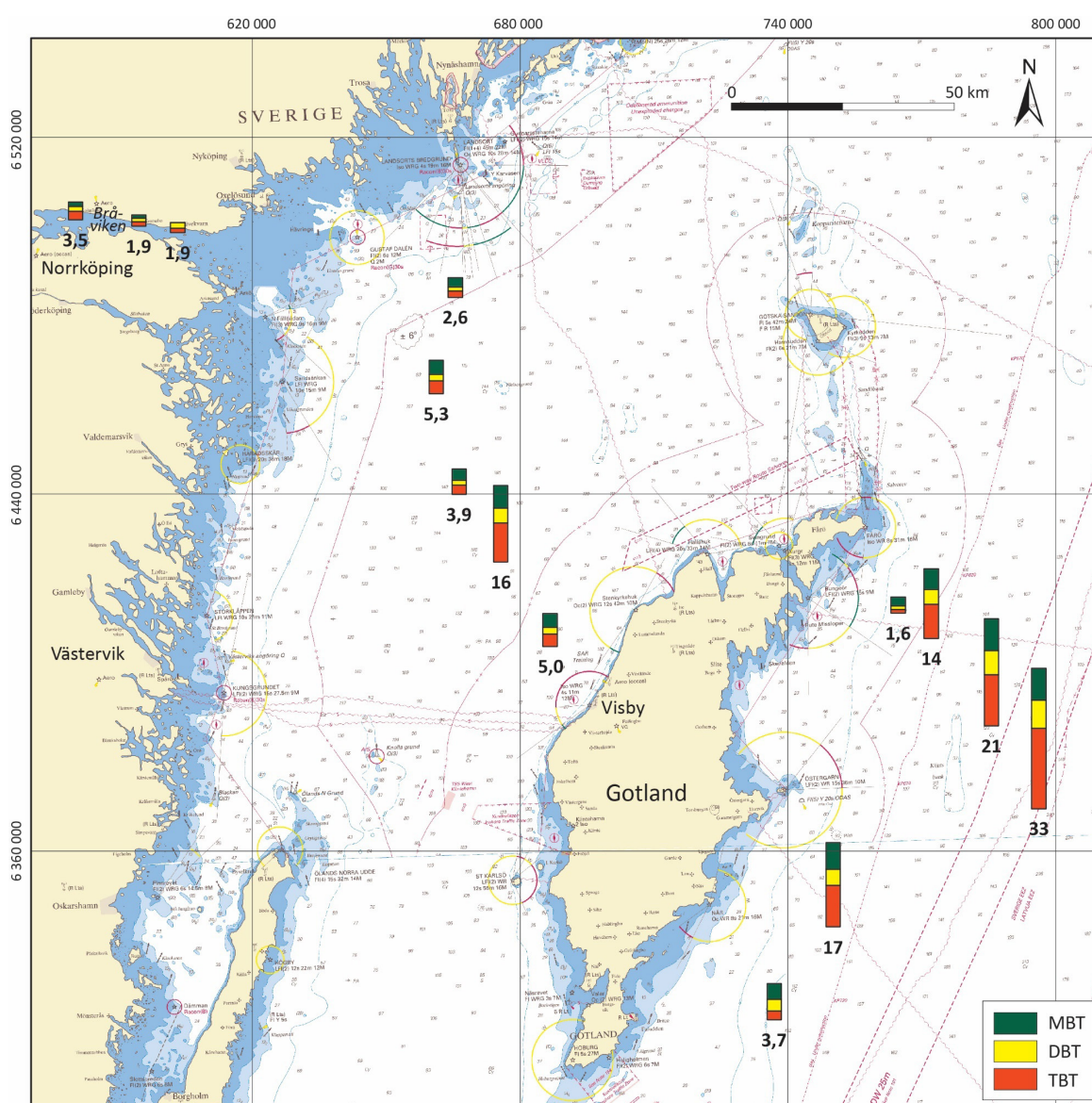
Det finns gränsvärden för två PAH:er i sediment, antracen och fluoranten. För antracen är gränsvärdet $24 \mu\text{g}/\text{kg tv}$ och för fluoranten $2000 \mu\text{g}/\text{kg tv}$ (Havs- och vattenmyndigheten 2019). Halterna i sedimentet normaliseras till en TOC-halt på 5 % innan de jämförs med gränsvärdet. Detta görs eftersom PAH:er binder hårdare till sedimentet när det innehåller mer organiskt material och därmed blir mindre tillgängliga för upptag i djur. De TOC-normaliserade halterna överskred inte gränsvärdena på någon av lokalerna.

För fyra PAH:er finns så kallade indikativa värden som kan användas som bedömningsgrunder, om än mer osäkra sådana (Havs- och vattenmyndigheten 2018). Dessa värden är $138 \mu\text{g}/\text{kg tv}$ för naftalen, $92 \mu\text{g}/\text{kg tv}$ för benso(a)pyren, $71 \mu\text{g}/\text{kg tv}$ för benso(b)fluoranten och $68 \mu\text{g}/\text{kg tv}$ för benso(k)fluoranten, och även dessa gäller vid en TOC-halt på 5 %. Det indikativa värdet för naftalen överskreds aldrig, medan de indikativa värdena för benso(a)pyren och benso(k)fluoranten överskreds på en lokal, e042 öster om Gotland. Det indikativa värdet för benso(b)fluoranten överskreds på fyra lokaler, alla belägna öster om Gotland (e038-e045). Överskridandet är högst på e042, där den normaliserade halten i sedimentet är mer än dubbelt så hög som gränsvärdet. Eftersom de indikativa värdena är mer osäkra går det inte att säga att det finns en risk för sedimentlevande organismer när värdena överskreds, men det finns ett behov av uppföljande utredning (Havs- och vattenmyndigheten 2018).

Tennorganiska föreningar

En välkänd tennorganisk förening är tributyltenn (TBT), en numera förbjuden biocid som har använts i båtbottnfärger. Halterna av TBT och dess nedbrytningsprodukter dibutyltenn (DBT) och monobutyltenn (MBT) är högst öster om Gotland i den här undersökningen (fig. 5, tabell 3). På transekten väster om Gotland har en lokal en avvikande hög halt, medan de lägsta halterna förekommer i Bråviken och e048 öster om Gotland. Liksom för PAH:er förklaras alltså låga TBT-halter delvis av låga TOC-halter, men TBT-halterna är förhöjda öster om Gotland även när hänsyn tas till TOC-nivåerna i sedimentet. Det är möjligt att detta, liksom för PAH:er, kan vara relaterat till den mer intensiva fartygstrafiken öster om Gotland, men som nämnts finns det förhöjda halter öster om Gotland även av ämnen som inte härrör från fartygstrafik.

TBT-halterna brukar vara förhöjda vid hamnar och halterna ökar inåt i Bråviken, vilket tyder på att det finns källor till TBT längre in i viken. När TBT-halterna normaliseras till halterna av organiskt kol har lokal b003, längst in i Bråviken, den fjärde högsta halten efter tre stationer öster om Gotland (e040, e042 och e038; data visas inte men kan räknas ut från tabell 3).



Figur 5. Halterna av tributyltenn (TBT), dibutyltenn (DBT) och monobutyltenn (MBT) i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Texten under stapeln anger TBT-halten (µg/kg tv).

Tabell 3. Halterna (µg/kg tv) av tennorganiska ämnen i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Halter under detektionsgränsen är markerade med grå text och <-tecken följt av detektionsgränsen. Halter över detektionsgränsen men under kvantifieringsgränsen är markerade med kursiv text. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas, samt kvoten mellan TBT och dess nedbrytningsprodukter.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
MBT	1,8	1,2	<0,5	3,7	5,7	4,6	9,1	5,5	3,6	8,4	13	13	11	6,4
DBT	2,0	1,5	2,3	1,7	2,7	1,9	6,2	2,9	1,5	6,1	9,9	12	6,5	4,8
TBT	3,5	1,9	1,9	2,6	5,3	3,9	16	5,0	1,6	14	21	33	17	3,7
MOT	<0,5	<0,5	<0,5	0,84	1,2	1,3	1,5	1,8	<0,5	1,3	1,7	1,8	1,6	27
DOT	<0,7	<0,7	<0,7	2,1	2,9	3,4	4,1	6,1	<0,7	3,8	4,3	3,6	5,1	15
MFT	0,83	0,60	0,59	0,63	0,62	0,55	0,65	0,51	<0,5	<0,5	0,7	0,82	0,61	0,85
DFT	1,1	2,2	3,6	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	1,2	1,3	2,0	1,4	<0,7	<0,7
TFT	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	1,1	<0,7	<0,7	<0,7
TCHT	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,20	0,30	<0,2	<0,2
TBT/ (MBT+DBT)	0,9	0,7	0,8	0,5	0,6	0,6	1,0	0,6	0,3	1,0	0,9	1,3	1,0	0,3

I tabell 3 redovisas hur halterna av TBT är i förhållande till dess nedbrytningsprodukter MBT och DBT (kan även ses visuellt i figur 5). I ett projekt som undersökte TBT vid småbåtshamnar i Västra Götaland användes en kvot mellan TBT och MBT+DBT som en indikator på hur långt nedbrytningen har kommit (Bengtsson & Cato 2011). Som riktlinjer, enligt det projektet, visar en kvot över 1,5 på en relativt opåverkad sammansättning, medan en kvot under 1 visar en långt gången nedbrytningsprocess. Den högsta kvoten på de nu undersökta lokalerna är 1,3 på lokal e040 längst österut. Även lokal b003 längst in i Bråviken, t010, e045, e042 och e038 har kvoter över 0,9, det vill säga lokaler både väster och öster om Gotland. Det förekommer alltså en nedbrytning, men jämfört med sediment i Vänern där TBT ofta är under detektionsgränsen och MBT är det dominerande ämnet (Larsson m.fl. 2021) har nedbrytningen inte kommit lika långt i Östersjön. Möjliga, men inte styrkta, förklaringar är att nytillförseln av TBT har fortsatt längre i Östersjön, trots ett förbud mot användning i båtbottnfärg, eller att förhållandena för nedbrytning är mindre gynnsamma här jämfört med i Vänern. Förutom att vara nedbrytningsprodukter av TBT har MBT och DBT även en egen användning som stabilisatorer i PVC-plast (Andersson m.fl. 2012), vilket skulle kunna påverka kvoten mellan TBT och MBT+DBT.

Utöver butyltennföreningar har även monooktyltenn (MOT), dioktyltenn (DOT), monofenyltenn (MFT), difenyltenn (DFT), trifenyltenn (TFT) och tricyklohexyltenn (TCHT) analyserats (tabell 3). Dessa ämnen har något olika användning. Oktyltennföreningar som MOT och DOT används, liksom MBT och DBT, främst för att stabilisera PVC-plast (Naturvårdsverket 2007). Mono- och diorganiska tennföreningar används även i tätningsmedel, lim, fogmassor och lacker (Naturvårdsverket 2023). De triorganiska tennföreningarna är däremot biocider och har använts i båtbottnfärger samt i träimpregnering och som fungicider och konserveringsmedel (Andersson m.fl. 2012, Naturvårdsverket 2023).

De olika ämnena skiljer sig i sin geografiska fördelning i den här undersökningen. Oktyltennföreningarna MOT och DOT förekommer i liknande halter både öster och väster om Gotland, medan halterna är under detektionsgränserna i Bråviken. MFT och DFT förekommer i högst halter i Bråviken och öster om Gotland. TFT och TCHT detekterades bara på en respektive två lokaler, båda öster om Gotland. I tidigare undersökningar har man sett att oktyltenn förekommer i avloppsvatten, slam, och urbana miljöer i allmänhet, medan fenyltenn huvudsakligen förekommer i marin miljö i områden trafikerade av stora fartyg (Naturvårdsverket 2007). Detta överensstämmer inte helt med resultaten från den här undersökningen, där oktyltennföreningarna var under detektionsgränserna i Bråviken, det område som är närmast urban miljö. Den triorganiska TFT

(och även TCHT) förekommer bara i halter över detektionsgränsen i marin miljö öster om Gotland, medan de övriga fenyltennföreningarna MFT och DFT kan detekteras på fler lokaler, men skiljer sig åt något i sitt geografiska mönster då DFT inte detekteras på transekten väster om Gotland.

Det finns ett gränsvärde för TBT i sediment på 1,6 µg/kg tv som gäller för en TOC-halt på 5 %. Efter att de uppmätta halterna har normaliserats till kolhalten överskrider gränsvärdet på tio av 14 lokaler. På de resterande fyra lokalerna (t001, t005, e048 och e030) är halterna just under gränsvärdet. Halterna som överskrider gränsvärdet mest förekommer öster om Gotland på lokalerna e040, e042 och e038, med halter som är sex till åtta gånger högre än gränsvärdet. Detta visar att TBT-halterna fortfarande är för höga i den akvatiska miljön.

DDT

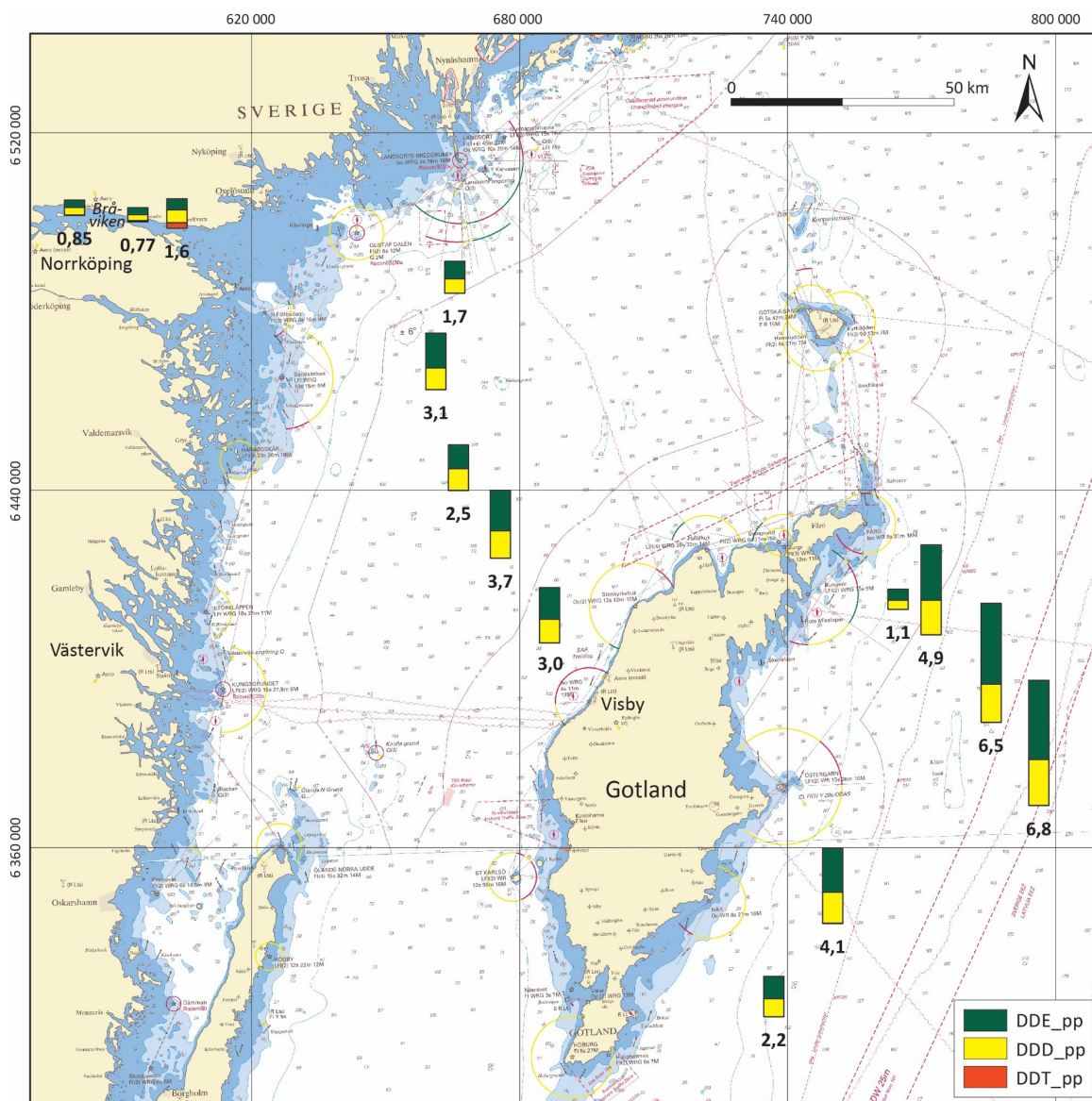
Insekticiden diklordifenyltrikloretan (DDT) har använts inom jordbruk, skogsbruk och på djurfärmer, men har varit förbjuden sedan 1970-talet i många länder inklusive Sverige. Den används fortfarande för att bekämpa malaria i en del länder. De två vanligaste nedbrytningsprodukterna av DDT är diklordifenyleten (DDE) och diklordifenyldikloretan (DDD), där DDE brukar bildas vid syresatt nedbrytning och DDD vid syrefri nedbrytning. I organismer brukar DDE förekomma i högst halter då DDD kan brytas ned till mer vattenlösliga ämnen som kan utsöndras från kroppen. I den här undersökningen har *p,p'*-varianterna av DDT, DDE och DDD analyserats, samt *o,p'*-varianten av DDT. Eftersom den sistnämnda bara förekom i halter över detektionsgränsen på lokal b006 har den inte inkluderats i Σ DDT.

Σ DDT-halterna är högst öster om Gotland, i likhet med många andra ämnen, och lägst i Bråviken och på den relativt grunda lokalen e048 öster om Gotland (fig. 6, tabell 4). Att halterna är låga i Bråviken tyder på att nytillförseln från land inte är så stor, åtminstone inte här, och att DDT-ämnena redan är diffust spridda genom exempelvis atmosfärisk transport och deposition.

Det är däremot svårt att förklara varför halterna är förhöjda på utsjölokalerna öster om Gotland jämfört med väster om Gotland, trots liknande TOC-halter i båda områdena. Om den atmosfäriska depositionen inte skiljer sig åt mellan dessa områden, skulle en möjlig förklaring till skillnaden i halter i sedimentet kunna vara att partiklarna som sedimenterar har olika ursprung öster jämfört med väster om Gotland på grund av tillförsel med havsströmmar.

Tabell 4. Halterna (µg/kg tv) av DDT och relaterade ämnen i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Halter under detektionsgränsen är markerade med grå text och <-tecken följt av detektionsgränsen. Halter över detektionsgränsen men under kvantifieringsgränsen är markerade med kursiv text. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

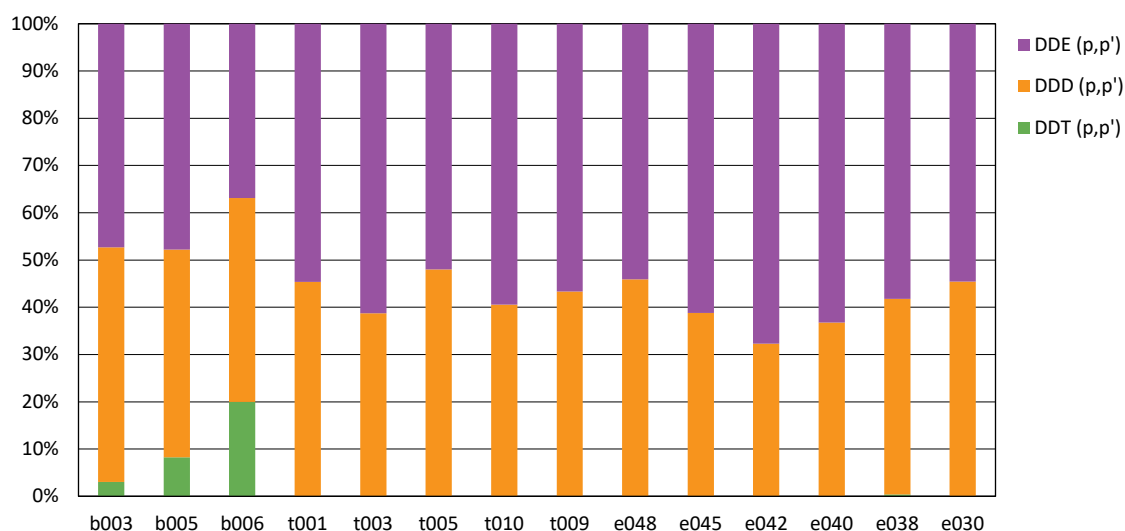
	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
<i>p,p'</i> -DDT	0,026	0,064	0,32	<0,010	<0,009	<0,014	<0,008	<0,008	<0,004	<0,006	<0,006	<0,009	<i>0,017</i>	<0,010
<i>p,p'</i> -DDD	0,42	0,34	0,69	0,79	1,2	1,2	1,5	1,3	0,51	1,9	2,1	2,5	1,7	1,0
<i>p,p'</i> -DDE	0,40	0,37	0,59	0,95	1,9	1,3	2,2	1,7	0,60	3,0	4,4	4,3	2,4	1,2
Σ DDT	0,85	0,77	1,6	1,7	3,1	2,5	3,7	3,0	1,1	4,9	6,5	6,8	4,1	2,2
<i>o,p'</i> -DDT	<0,009	<0,012	0,39	<0,026	<0,023	<0,036	<0,020	<0,020	<0,010	<0,015	<0,015	<0,022	<0,018	<0,025



Figur 6. Halterna (µg/kg tv) av p,p' -DDT, p,p' -DDD och p,p' -DDE i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Värdet under staplarna anger summahalten av dessa tre ämnen (ΣDDT).

Den överväldigande delen av ΣDDT utgörs av DDE och DDD, med en övervikt för DDE (fig. 7). Det är rimligt att DDT har hunnit brytas ned då användningen länge har varit förbjuden i Sverige. Kvantifierbara halter av p,p' -DDT förekommer bara på de tre lokalerna i Bråviken, samt en halt som är under kvantifieringsgränsen men över detektionsgränsen på lokal e038 öster om Gotland. Att DDT enbart kan kvantifieras i Bråviken kan tyda på att det förekommer mer recenta utsläpp där, till exempel genom avrinning från förorenad mark. I den nationella miljöövervakningen av utsjösediment, som senast ägde rum 2020/2021, var det relativt höga halter av DDT, om än sällan dominerande över DDE och DDD, på stationer i Bottenviken och Bottenhavet (Josefsson 2022). Även detta skulle kunna bero på påverkan från land eftersom det organiska materialet i sediment i Bottenviken och Bottenhavet i högre grad har ett terrestert ursprung än i övriga havsbassänger i Östersjön.

Det går inte att se någon fördelning mellan DDE och DDD som beror på sedimentets syresättning (fig. 7). Lokalerna i Bråviken (b003–b006) är oxiska (syresatta), lokalerna e048 och e045 hypoxiska (syrefattiga) och resterande lokaler helt anoxiska (har syrebrist; se tabell 1), vilket inte återspeglar sig i fördelningen mellan DDD och DDE. Detta beror troligtvis på att nedbrytningen från DDT ägde rum redan innan ämnena transporterades till sedimenten.

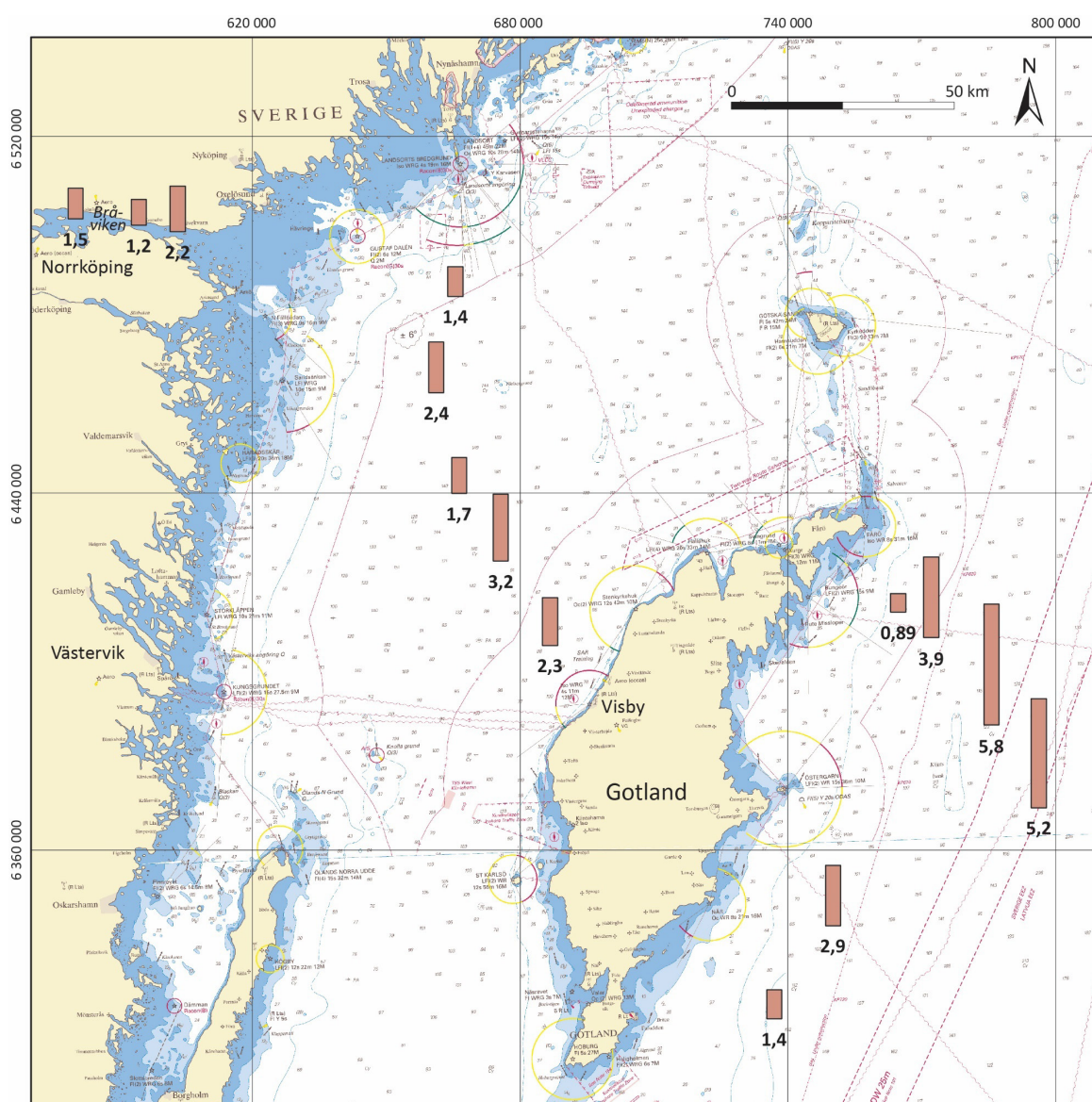


Figur 7. Fördelningen av p,p' -DDT och nedbrytningsprodukterna p,p' -DDD och p,p' -DDE på de 14 lokalerna.

PCB:er

Polyklorerade bifenyl (PCB:er) är en grupp på totalt 209 ämnen som har använts bland annat i elektrisk utrustning och som mjukgörare i betongfogar, men som numera är förbjudna. Ofta brukar sju vanliga PCB:er analyseras: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 och 180, som summeras som ΣPCB_7 . I den här undersökningen har även så kallade dioxinlika PCB:er analyserats, men dessa redovisas i avsnittet om dioxiner och furaner.

Halterna av ΣPCB_7 är som högst på de tre stationerna längst österut, men i övrigt är halterna relativt lika mellan stationerna (fig. 8, tabell 5). Halterna i Bråviken är jämförbara med halterna mellan fastlandet och Gotland, trots lägre TOC-halt i sedimentet i Bråviken. Här skiljer sig PCB-halterna från till exempel PAH-halterna, där nivåerna var betydligt lägre i Bråviken (se fig. 3). Det tyder på att det för PCB:er finns starkare terrestra (landbundna) källor i förhållande till atmosfärisk deposition eller havsrelaterade källor än vad som är fallet för PAH:er. Lågst halter förekommer på lokal e048 öster om Gotland (0,89 $\mu\text{g/kg tv}$), en utsjölokal med låg TOC-halt som har låga halter av de flesta föroreningar i den här undersökningen.

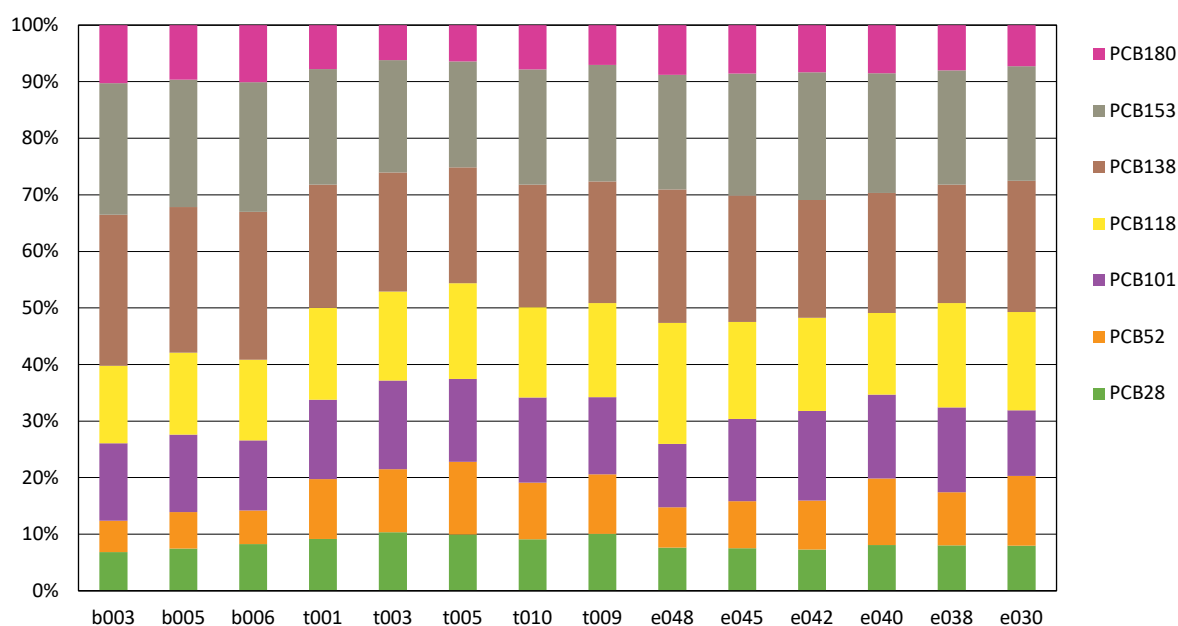


Figur 8. Halterna ($\mu\text{g/kg tv}$) av ΣPCB_7 i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

Tabell 5. Halterna (µg/kg tv) av PCB i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
PCB28	0,10	0,093	0,18	0,13	0,25	0,17	0,29	0,23	0,068	0,29	0,42	0,42	0,23	0,11
PCB52	0,081	0,080	0,13	0,15	0,27	0,22	0,32	0,24	0,063	0,32	0,50	0,61	0,27	0,17
PCB101	0,20	0,17	0,27	0,20	0,38	0,25	0,48	0,31	0,10	0,56	0,91	0,77	0,43	0,16
PCB118	0,20	0,18	0,31	0,23	0,38	0,29	0,51	0,38	0,19	0,66	0,95	0,75	0,53	0,24
PCB138	0,39	0,32	0,57	0,31	0,51	0,35	0,69	0,49	0,21	0,86	1,2	1,1	0,60	0,32
PCB153	0,34	0,28	0,50	0,29	0,48	0,32	0,65	0,47	0,18	0,83	1,3	1,1	0,58	0,28
PCB180	0,15	0,12	0,22	0,11	0,15	0,11	0,25	0,16	0,078	0,33	0,48	0,44	0,23	0,10
ΣPCB₇	1,5	1,2	2,2	1,4	2,4	1,7	3,2	2,3	0,89	3,9	5,8	5,2	2,9	1,4

Om man ser på mönstret av de sju ämnen som ingår i ΣPCB₇ har de tre lokalerna i Bråviken ett något större inslag av PCB:er med hög molekylvikt, det vill säga med fler kloratomer (fig. 9). De ämnen som har sex eller sju kloratomer, det vill säga PCB 138, 153 och 180, utgör här runt 60 % av totalhalten, medan de utgör runt 50 % på de övriga lokalerna. Att mönstret skiljer sig kan tyda på olika huvudsakliga källor till PCB i Bråviken jämfört med de övriga lokalerna, alternativt att PCB:erna har transporterats olika långt. Mönstret kan då påverkas av hur lätttrörliga olika ämnen är och att lågklorerade ämnen generellt har kortare halveringstid och därmed bryts ned snabbare. Mönstret av PCB:er skiljer sig från PAH:er, där Bråviken har ett mindre inslag av ämnen med högre molekylvikt (se fig. 4).

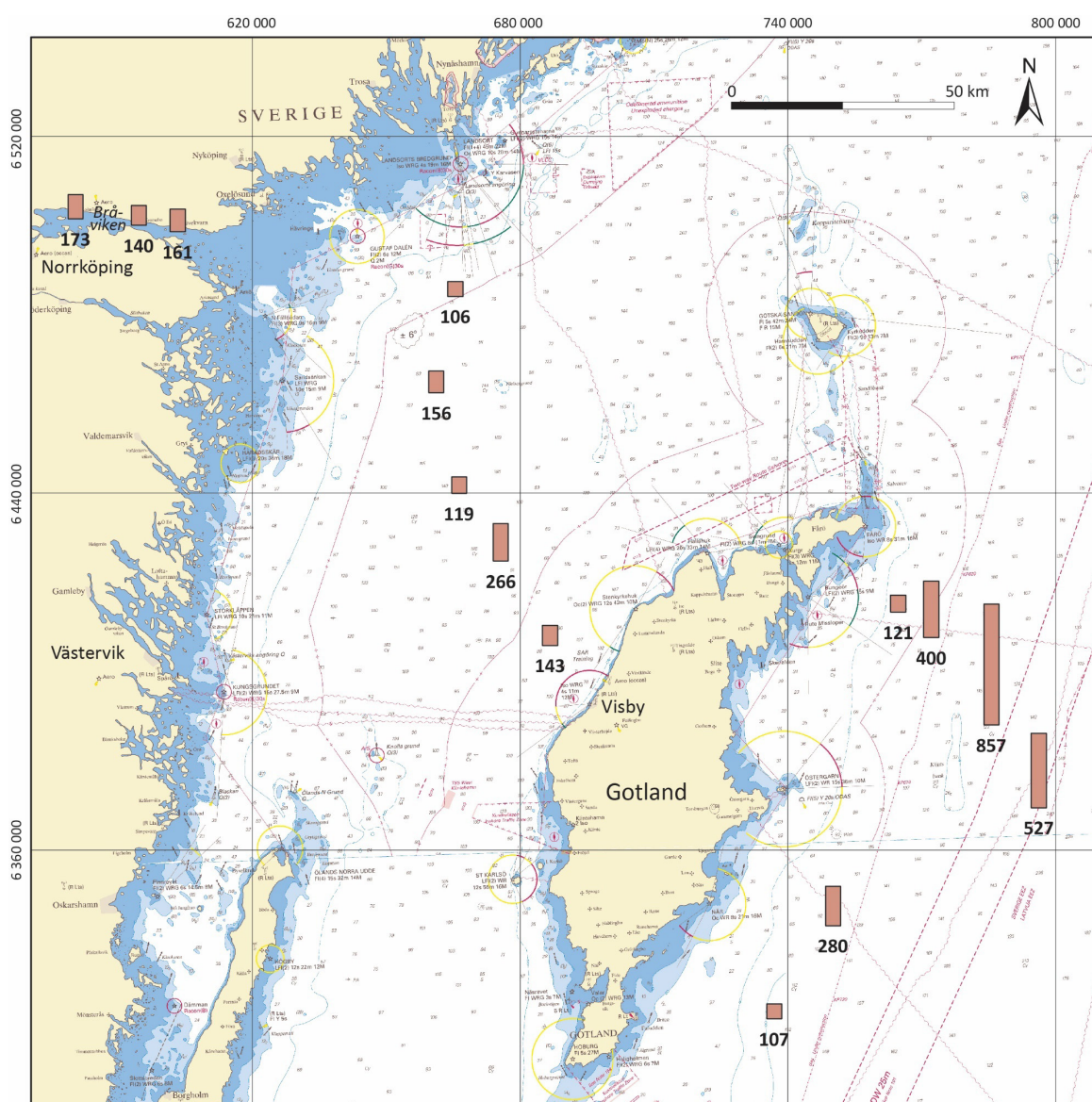


Figur 9. Fördelningen av de sju ämnen som ingår i summaparametern ΣPCB₇ på de 14 lokalerna.

Dioxiner/furaner och dioxinlika PCB:er

Polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner och dibensofuraner, som ofta sammanfattande kallas för PCDD/F eller bara dioxiner, är en grupp av totalt 210 ämnen. Av dessa är det de 17 ämnen som har kloratomer i vissa positioner (2,3,7,8) på sitt kolskelett som är giftigast, och analyserna omfattar därför oftast bara dessa 17. Även tolv PCB:er kan anta en plan molekylstruktur och liknar därför dioxiner i sin toxiska verkan, så kallade dioxinlika PCB:er. En av dessa, PCB 118, ingår även i ΣPCB_7 då det är en vanligt förekommande PCB.

Halterna av PCDD/F är högst öster om Gotland (fig. 10, tabell 6), vilket överensstämmer med mönstret för många andra analyserade ämnen i den här undersökningen, till exempel PAH:er, TBT, DDT-ämnen och PCB:er. Halterna i Bråviken är i samma nivå som på lokalerna mellan fastlandet och Gotland trots betydligt lägre halter av TOC i Bråviken, vilket tyder att det finns lokala källor till PCDD/F vid Bråviken. Halterna av dioxinlika PCB:er har samma geografiska fördelning som PCDD/F, med högst halter öster om Gotland och liknande halter i Bråviken som mellan fastlandet och Gotland (tabell 7; visas inte på karta).



Figur 10. Halterna (ng/kg tv) av $\Sigma\text{PCDD/F}_{17}$ i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

Tabell 6. Halterna (ng/kg tv) av de 17 analyserade PCDD/F samt Σ PCDD/F₁₇ i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Halter under detektionsgränsen är markerade med grå text och <-tecken följt av detektionsgränsen. Halter över detektionsgränsen men under kvantifieringsgränsen är markerade med kursiv text. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

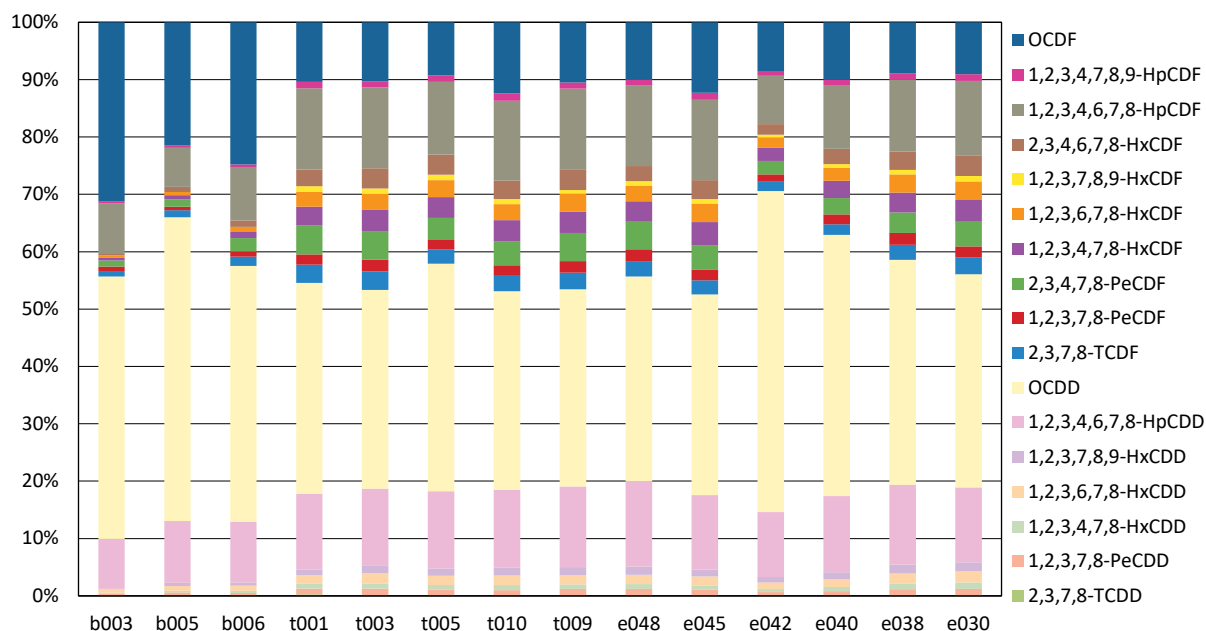
	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
2378-TCDD	<0,096	0,13	<0,097	0,27	0,16	0,097	0,27	0,17	0,16	0,53	0,50	0,36	0,43	<0,11
12378-PeCDD	0,62	0,69	0,75	1,1	1,8	1,2	2,4	1,6	1,3	3,9	5,3	4,1	2,9	1,3
123478-HxCDD	0,37	0,45	0,68	0,87	1,3	0,94	2,4	1,1	0,99	2,8	4,7	3,7	2,6	1,2
123678-HxCDD	1,1	1,1	1,4	1,6	2,9	1,9	4,4	2,3	2,0	6,3	9,7	7,2	5,0	2,1
123789-HxCDD	<0,33	0,84	0,93	1,0	2,0	1,5	3,6	2,0	1,7	4,7	8,1	6,3	4,3	1,7
1234678-HpCDD	15	15	17	14	21	16	36	20	18	52	97	70	39	14
OCDD	79	74	72	39	54	47	92	49	43	140	480	240	110	40
2378-TCDF	1,7	1,7	2,6	3,4	5,1	3,0	7,1	4,2	3,2	9,7	14	9,9	7,3	3,1
12378-PeCDF	1,3	0,84	1,5	1,9	3,2	1,9	4,9	2,8	2,5	7,6	11	8,9	5,8	2,1
23478-PeCDF	1,9	1,8	3,8	5,3	7,6	4,6	11	7,0	5,8	17	20	15	10	4,6
123478-HxCDF	0,71	0,98	1,7	3,5	5,9	4,3	10	5,4	4,3	16	20	16	9,7	4,1
123678-HxCDF	0,76	0,84	1,4	2,8	4,3	3,5	7,4	4,4	3,3	13	15	12	8,9	3,5
123789-HxCDF	<0,70	<0,72	<0,71	1,0	1,5	1,1	2,3	0,89	0,90	3,2	4,1	3,3	2,3	1,0
234678-HxCDF	0,70	1,2	1,8	3,1	5,5	4,2	8,6	5,2	3,2	13	16	14	8,9	3,8
1234678-HpCDF	15	9,5	15	15	22	15	37	20	17	56	72	58	35	14
1234789-HpCDF	0,47	0,58	0,74	1,2	1,7	1,3	3,3	1,5	1,2	5,1	7,0	5,3	3,2	1,3
OCDF	54	30	40	11	16	11	33	15	12	49	73	53	25	9,7
ΣPCDD/F₁₇	173	140	161	106	156	119	266	143	121	400	857	527	280	108

Tabell 7. Halterna (ng/kg tv) av de tolv dioxinlika (DL) PCB:erna och summan av dessa i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

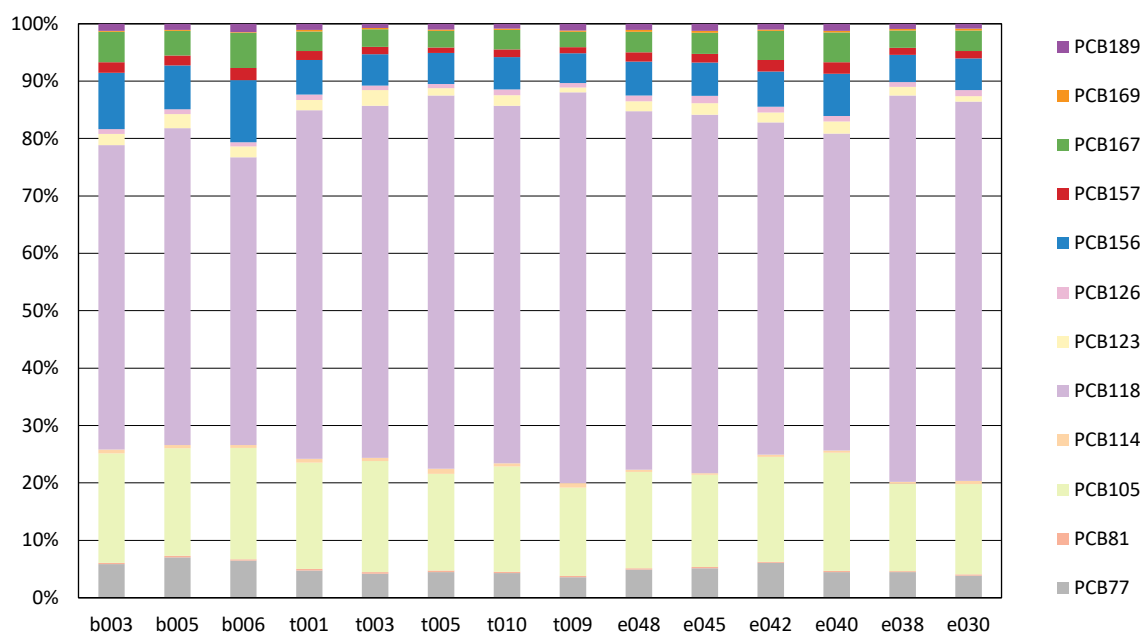
	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
PCB77	22	23	40	18	26	20	35	20	15	54	100	61	35	14
PCB81	0,89	0,90	1,5	1,1	1,6	1,2	2,0	1,2	0,66	2,4	2,2	2,4	1,4	0,88
PCB105	72	61	120	70	120	75	150	86	51	170	300	280	120	57
PCB114	2,5	1,8	3,2	2,6	3,5	3,9	4,7	4,2	1,2	2,9	6,7	5,4	2,7	2
PCB118	200	180	310	203	380	290	510	380	190	660	950	750	530	240
PCB123	7,2	8	12	6,8	17	5,7	15	4,7	5,3	21	28	29	12	3,6
PCB126	3,2	2,8	4,3	3,5	4,7	3,2	8,1	4,4	3,1	14	17	13	6,8	3,8
PCB156	37	25	67	23	34	24	46	29	18	61	100	100	37	20
PCB157	6,9	5,6	13	5,8	8,1	4,2	11	5,9	4,8	16	33	27	9,7	4,7
PCB167	20	14	38	13	19	13	28	15	11	39	83	71	24	13
PCB169	0,62	0,49	0,63	0,92	1,4	1,00	2,0	1,3	0,98	3,5	3,7	3,4	2	1,2
PCB189	4,7	3,5	9,1	4,1	4,4	4,5	6,7	6,5	3,2	13	17	17	7,1	3
ΣDL-PCB	377	326	619	379	620	446	819	558	304	1057	1641	1359	788	363

När mönstret av de 17 ämnen som ingår i Σ PCDD/F₁₇ jämförs mellan de 14 lokalerna är det tydligt att lokalerna i Bråviken avviker (fig. 11). De högklorerade PCDD/F dominerar, det vill säga de ämnen som har sju (HpCDF, HpCDD) eller åtta (OCDF, OCDD) kloratomer. De ämnen som har färre kloratomer (4–6, det vill säga tetra, penta och hexa) utgör en väldigt liten del av totalhalten i Bråviken. Detta tyder på att olika PCDD/F-källor bidrar olika mycket till Bråviken jämfört med utsjölokalerna. Lokalen med högst PCDD/F-halt, e042, har en stor andel oklorerat dioxin (OCDD) men ändå ett större inslag av lågklorerade PCDD/F än lokalerna i Bråviken.

För DL-PCB finns det inte lika tydliga skillnader i mönster, även om proverna i Bråviken har en något större andel av högklorerade PCB (med sex eller sju klor, det vill säga PCB 156 till PCB 189) och en lägre andel av PCB 118 än utsjölokalerna (fig. 12). PCB 118 är den dioxinlika PCB som förekommer i högst halter på alla lokaler, vilket är förväntat.



Figur 11. Fördelningen av de tio furaner och sju dioxiner som ingår i summaparametern $\Sigma PCDD/F_{17}$ på de 14 lokalerna.

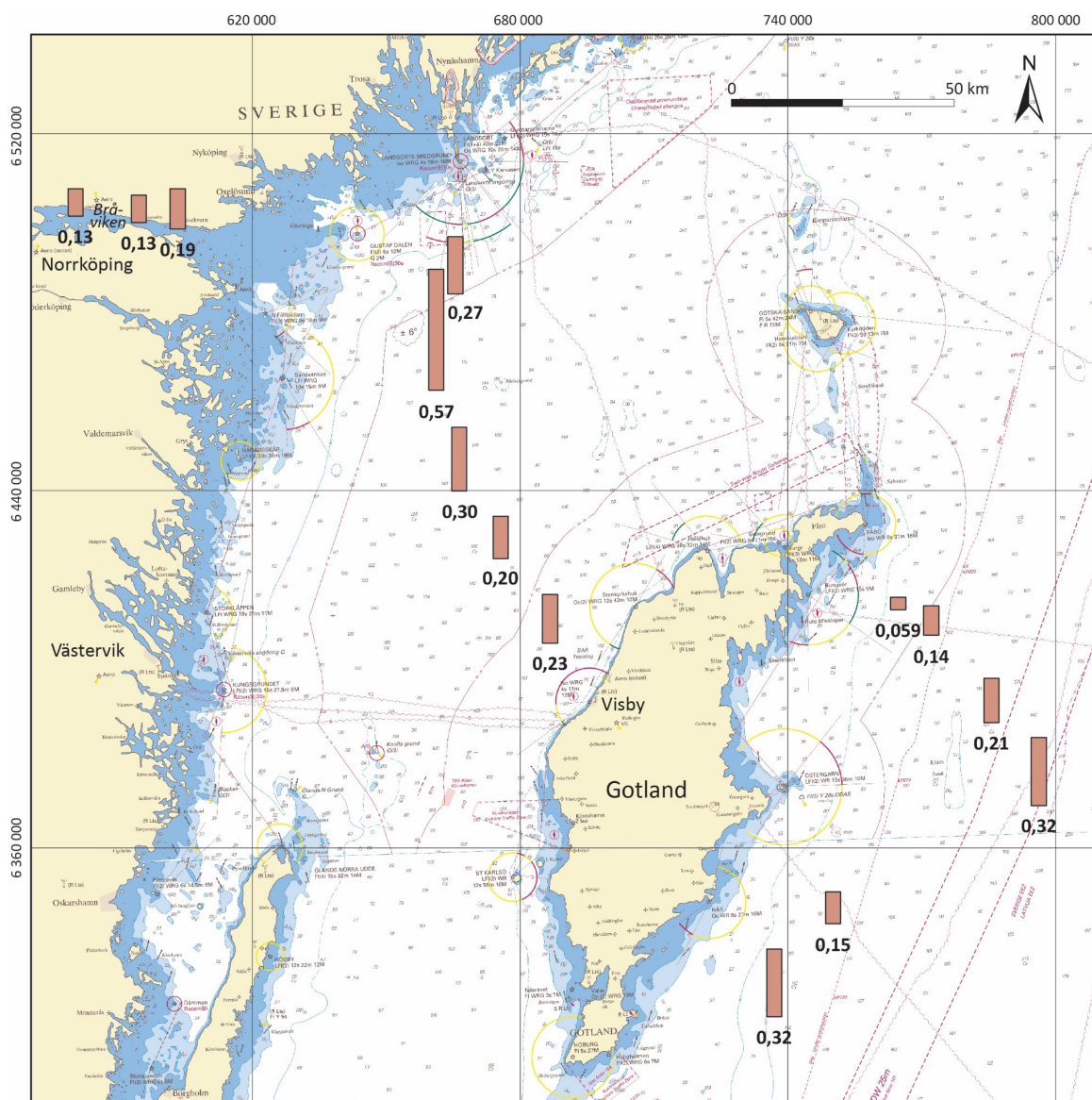


Figur 12. Fördelningen av de tolv dioxinlika PCB:erna på de 14 lokalerna.

HCB

Hexaklorbensen (HCB) har använts i stora mängder som främst insekticid inom jordbruket. Det finns numera ingen industriell tillverkning av HCB, men ämnet kan bildas oavsiktligt i klorerings- och förbränningsprocesser, i likhet med dioxiner och furaner.

Den högsta halten av HCB på de 14 undersökta lokalerna förekommer mellan fastlandet och Gotland (lokal t003; fig. 13, tabell 8). Detta är relativt ovanligt och är bara fallet för HCB, organofosfater, DEHP och cybutryn i den här undersökningen. Förutom för denna lokal är emellertid halterna jämförbara väster och öster om Gotland. Halterna i Bråviken, per torrsvikt sediment, är bland de lägre i undersökningen, men i samma storleksordning som på en del lokaler både väster och öster om Gotland. Om HCB-halterna normaliseras till TOC-halterna i sedimentet är det dock något högre halter per enhet TOC i Bråviken. Det geografiska mönstret tyder på att den huvudsakliga källan till HCB i sedimenten är diffus, genom atmosfärisk transport och deposition, men att det finns fler bidragande källor kustnära i Bråviken.



Figur 13. Halterna (µg/kg tv) av HCB i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

Tabell 8. Halterna ($\mu\text{g/kg}$ tv) av HCB i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
HCB	0,13	0,13	0,19	0,27	0,57	0,30	0,20	0,23	0,059	0,14	0,21	0,32	0,15	0,32

Det finns ett indikativt värde på 16,9 $\mu\text{g/kg}$ torrsvikt för HCB som gäller för sediment med 10 % TOC, vilket inte överskrider på någon av lokalerna. Det är emellertid inte halter i sediment utan halter i biota som i första hand bör användas för att bedöma vattenförekomstens miljöstatus (Havs- och vattenmyndigheten 2018).

PBDE:er

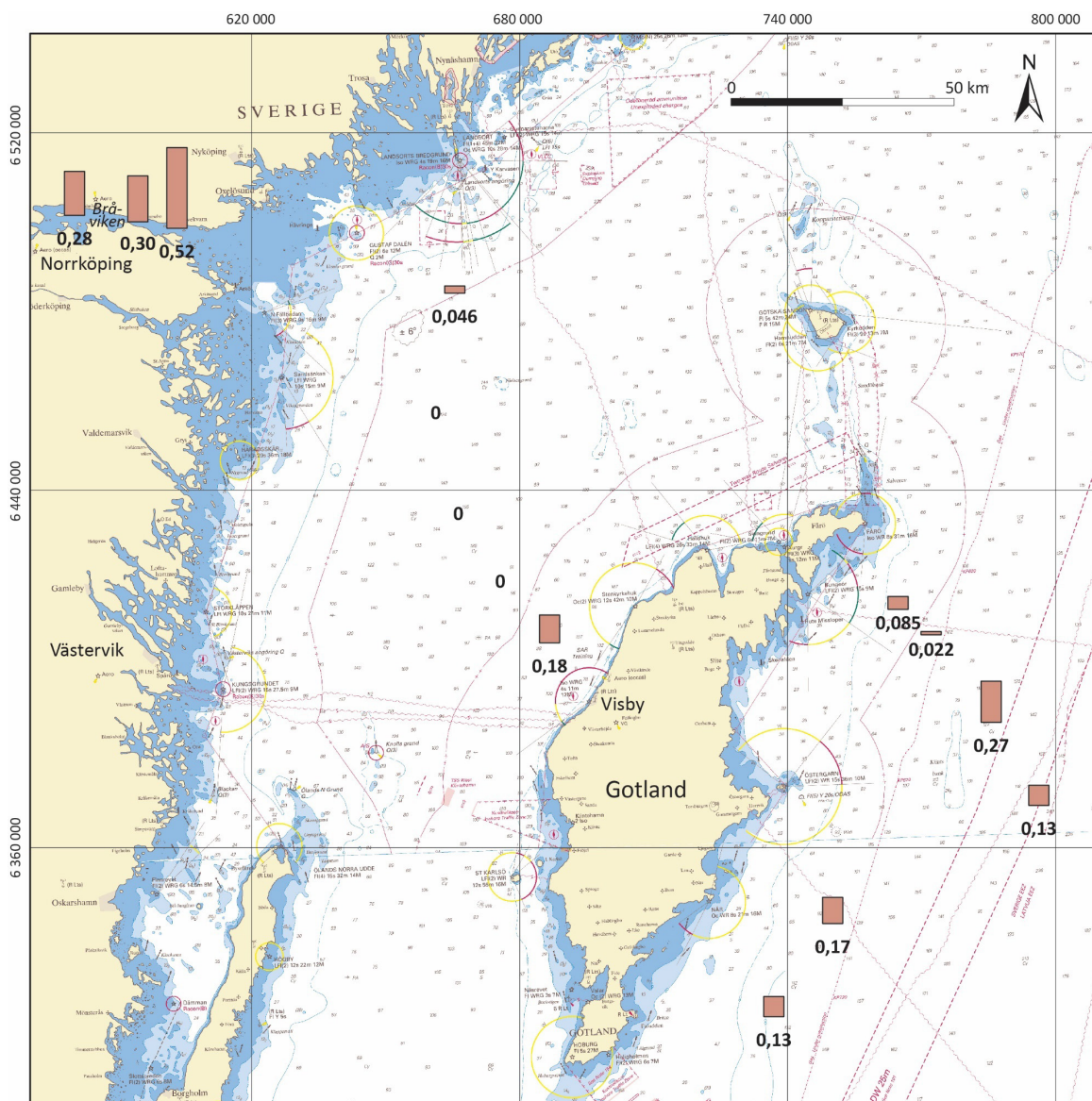
Polybromerade difenyletrar (PBDE:er) är en grupp av totalt 209 ämnen med olika antal och placering av bromatomer. PBDE:er har använts som flamskyddsmedel i olika material, bland annat textilier, plast och gummi. Tre olika blandningar har använts kommersiellt: penta-, octa- och decaBDE, som skiljer sig åt i sin bromeringsgrad. Nyanvändningen är numera ytterst begränsad men ämnena finns kvar i gamla produkter och varor och kan fortsätta att läcka ut. I den här undersökningen har sju vanliga PBDE:er analyserats: 47, 85, 99, 100, 153, 154 och 209. PBDE 209 är fullt bromerad och ofta mer komplicerad att mäta än de övriga ämnena, och det är det helt dominerande ämnet i blandningen decaBDE. De övriga sex ämnena summeras som $\sum\text{PBDE}_6$, medan PBDE 209 redovisas separat men även inkluderas i summahalten $\sum\text{PBDE}_7$.

Halterna av $\sum\text{PBDE}_6$ på de undersökta lokalerna är märkbart högre i Bråviken än på utsjölokalerna (fig. 14, tabell 9). På transekten mellan fastlandet och Gotland är det bara i de två mest kustnära lokalerna som något av ämnena som ingår i $\sum\text{PBDE}_6$ har kunnat detekteras. Detta avviker från många andra ämnen som analyserats i den här undersökningen. De höga halterna i Bråviken visar att PBDE:er fortfarande tillförs havsmiljön från punktkällor vid land, och att denna tillförsel dominerar över atmosfärisk transport och deposition.

För PBDE 209 förekommer den högsta halten på en lokal öster om Gotland (e042; fig. 15, tabell 9). Halterna är emellertid relativt jämförbara mellan de olika områdena, och halterna i Bråviken är inte tydligt förhöjda per torrsvikt sediment, till skillnad från för $\sum\text{PBDE}_6$. När halterna normaliseras till innehållet av organiskt kol i sedimentet är halterna emellertid något förhöjda i Bråviken även för PBDE 209. Källorna till PBDE 209 verkar således vara mer diffusa än för $\sum\text{PBDE}_6$.

Ofta är PBDE 209 det ämne som förekommer i högst halter, om man ser på mönstret av de sju analyserade PBDE:erna på de olika lokalerna (fig. 16). De tre lokalerna i Bråviken har emellertid en relativt stor andel av PBDE 85. Många av ämnena är under detektionsgränsen på en eller flera lokaler; som mest har sex av de sju ämnena kunnat detekteras på lokal e038.

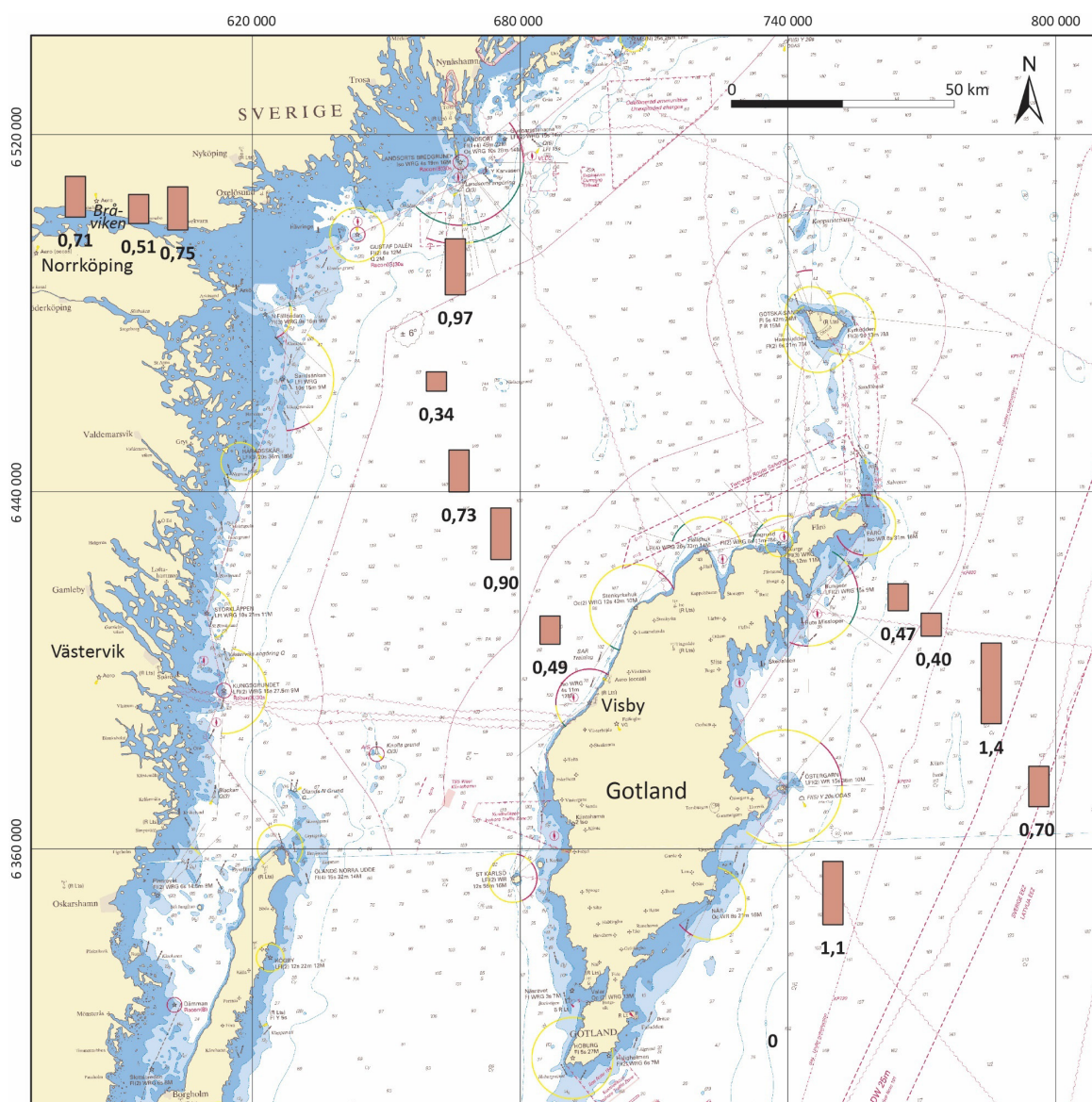
PBDE:er har ingen bedömningsgrund eller indikativt värde för sediment. Det är emellertid en ämnesgrupp som ofta bidrar till sänkt miljöstatus för en vattenförekomst enligt vattendirektivet; detta på grund av att halterna i biota ofta överskrider bedömningsgrunden.



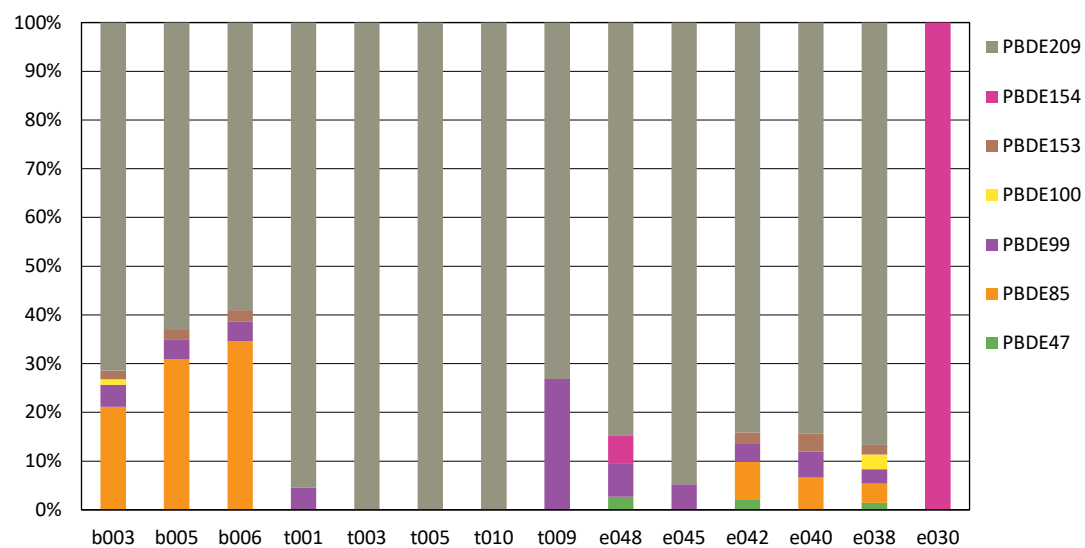
Figur 14. Halterna ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tv) av ΣPBDE_6 i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

Tabell 9. Halterna ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tv) av PBDE:er i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Halter under detektionsgränsen är markerade med grå text och <-tecken följt av detektionsgränsen. Halter över detektionsgränsen men under kvantifieringsgränsen är markerade med kursiv text. ΣPBDE_6 utgör summan av halterna av alla undersökta PBDE:er förutom PBDE209. I ΣPBDE_7 inkluderas också denna. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
PBDE47	<0,004	<0,005	<0,014	<0,010	<0,009	<0,014	<0,008	<0,008	0,015	<0,006	0,034	<0,009	0,018	<0,010
PBDE85	0,21	0,25	0,44	<0,013	<0,012	<0,018	<0,010	<0,010	<0,005	<0,008	0,13	0,055	0,050	<0,012
PBDE99	0,045	0,033	0,052	0,046	<0,009	<0,014	<0,008	0,18	0,038	0,022	0,061	0,044	0,038	<0,010
PBDE100	0,011	<0,005	<0,014	<0,010	<0,009	<0,014	<0,008	<0,008	<0,004	<0,006	<0,006	<0,009	0,038	<0,010
PBDE153	0,018	0,015	0,029	<0,013	<0,012	<0,018	<0,010	<0,010	<0,005	<0,008	0,04	0,031	0,025	<0,012
PBDE154	<0,005	<0,006	<0,017	<0,013	<0,012	<0,018	<0,010	<0,010	0,032	<0,008	<0,008	<0,011	<0,009	0,13
PBDE209	0,71	0,51	0,75	0,97	0,34	0,73	0,90	0,49	0,47	0,4	1,4	0,70	1,1	<0,33
ΣPBDE_6	0,28	0,30	0,52	0,046	0	0	0	0,18	0,085	0,022	0,27	0,13	0,17	0,13
ΣPBDE_7	0,99	0,81	1,3	1,0	0,34	0,73	0,90	0,67	0,56	0,42	1,7	0,83	1,3	0,13



Figur 15. Halterna ($\mu\text{g/kg tv}$) av PBDE 209 i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.



Figur 16. Fördelningen av de sju analyserade PBDE:erna på de 14 lokalerna. På en del lokaler kunde endast PBDE 209 detekteras, medan endast PBDE 154 kunde detekteras på lokal e030.

PFAS

Per- och polyfluorerade alkylsubstanter (PFAS) är en stor ämnesgrupp som har använts för många olika ändamål på grund av att de är både fett- och vattenavstötande samt persistenta mot nedbrytning, även vid höga temperaturer. De har till exempel använts för impregnering, i brandskum, i rengöringsmedel med mera. Tyvärr är många PFAS lätttrörliga i miljön, bioackumulerar i djur, och en del är toxiska. Hittills har få PFAS förbjudits – PFOS, PFOA och PFHxS har tagits upp i Stockholmskonventionen som ämnen vars användning ska elimineras eller begränsas – men många andra PFAS är också toxiska.

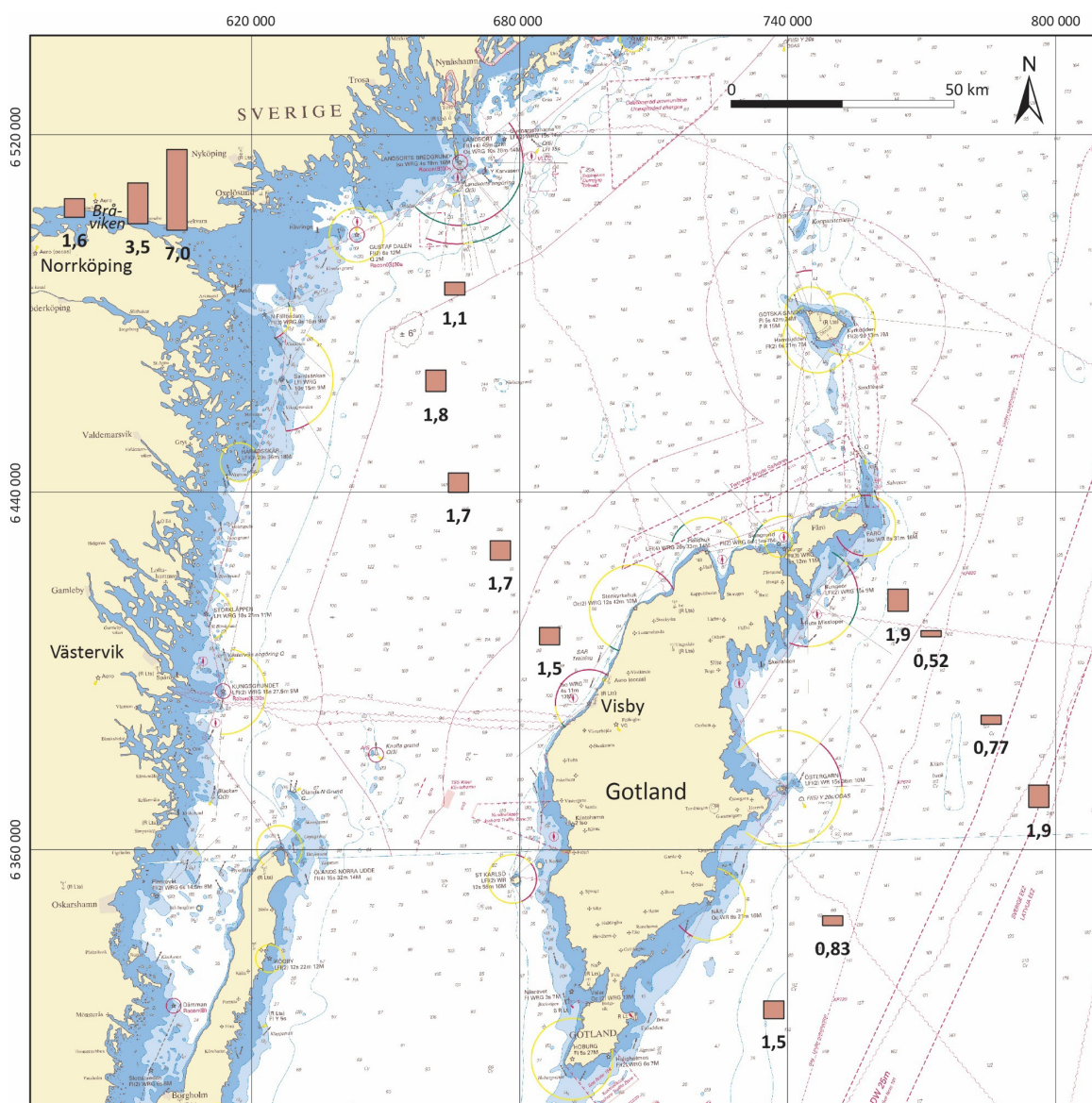
I den här undersökningen har 24 PFAS analyserats i sediment från de 14 lokalerna, inklusive flera ämnen som sällan analyserats i utsjösediment. Bara fem av ämnena påträffades i halter som var över detektionsgränserna på en eller flera av lokalerna (tabell 10). Perfluoroktansulfonsyra (PFOS) kunde detekteras på alla lokaler, i halter mellan 0,26 och 1,8 µg/kg tv. De övriga ämnena som kunde detekteras var alla karboxylsyror med långa kolkedjor: perfluoroktansyra (PFOA), perfluoronansyra (PFNA), perfluordekansyra (PFDA) och perfluorundekansyra (PFUnDA), vilka uppmättes i liknande haltintervall som PFOS. Detta visar att det är PFAS med längre kolkedjor som företrädesvis binder till sediment, eftersom de över lag har en större affinitet till partiklar och lägre vattenlöslighet än PFAS med kortare kolkedjor. Fyra av dessa detekterade PFAS (alla utom PFUnDA) ingår i summaparametern ΣPFAS_{11} (tabell 10).

Halterna av PFAS, uttryckt som ΣPFAS_{11} , är märkbart högre i Bråviken än i utsjön (fig. 17). De högsta halterna förekommer på lokal b006, följt av lokal b005. I övrigt förekommer halter upp till 2,0 µg/kg TS på utsjölokaler både väster och öster om Gotland, men halterna är som lägst öster om Gotland. Lokalen längst in i Bråviken, b003, har liknande halt som utsjölokalerna trots mycket lägre innehåll av organiskt kol. Det geografiska mönstret av PFAS liknar således mönstret för ΣPBDE_6 , och tyder på att nytillförseln från landbaserade källor är stor.

Vid den nationella miljöövervakningen i utsjösediment, som senast gjordes 2020/2021, var PFAS-halterna tydligt högre i sediment i Bottenviken och Bottenhavet än i Egentliga Östersjön eller på västkusten, vilket inte kunde förklaras (Josefsson 2022). Om samma elva PFAS som i den här undersökningen summeras till ΣPFAS_{11} var halterna på övervakningsstationerna i Egentliga Östersjön och på västkusten 0,3–2,1 µg/kg tv, medan halterna på övervakningsstationerna i Bottniska viken var 12–25 µg/kg tv. Halterna i Bråviken är alltså lägre än i Bottniska viken, men högre än i övriga utsjösediment.

På alla utsjölokaler, utom en, i den här undersökningen är det bara PFOS och PFUnDA som kan detekteras (fig. 18). På lokal e048, den kustnära, relativt grunda lokalen öster om Gotland, kan även PFDA detekteras. I Bråviken däremot detekteras PFOS, PFOA, PFNA och PFDA på alla tre lokaler, och på en av lokalerna (b006) även PFUnDA. Detta liknar också vad som kunde observeras i den nationella miljöövervakningen av utsjösediment, där de dominerande PFAS på de mer förorenade stationerna i Bottniska viken var PFNA, PFOA och PFOS, medan PFUnDA och PFOS dominerade i övriga havsområden (Josefsson 2022).

Resultaten från den här undersökningen, och även den tidigare miljöövervakningen i sediment, tyder på att landbaserade källor och utsläpp till den akvatiska miljön är viktigare för halterna av PFAS i sediment nära kusten än atmosfärisk transport och deposition. I utsjön i den här undersökningen kan atmosfärisk deposition däremot dominera som transportväg.



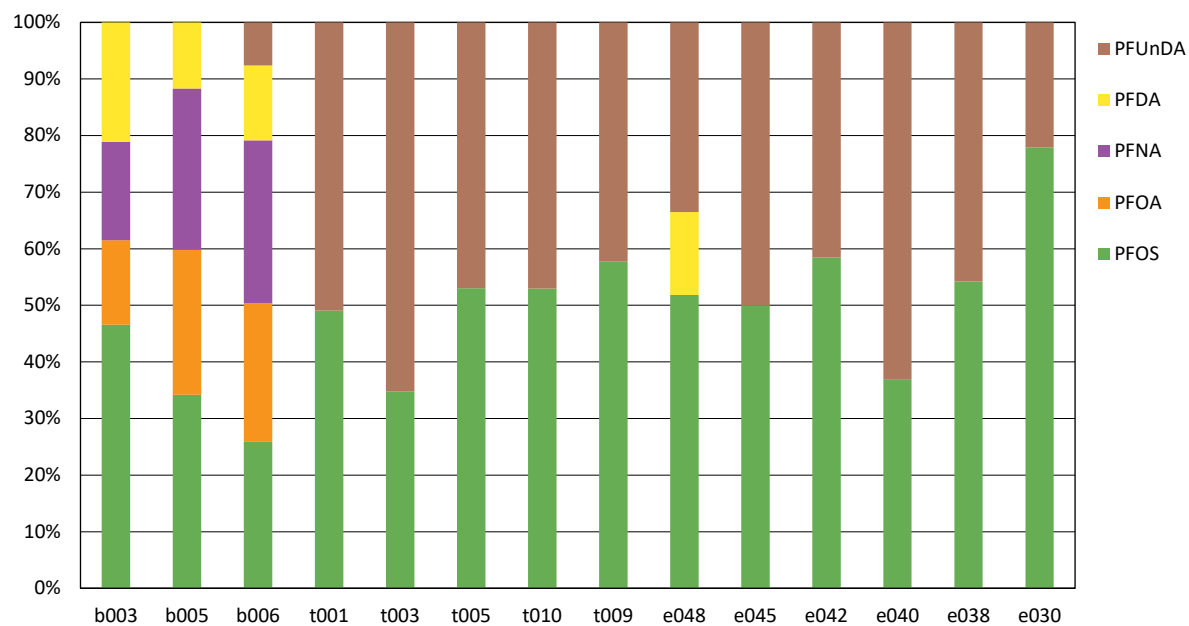
Figur 17. Halterna (µg/kg tv) av ΣPFAS₁₁ i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

Tabell 10. Halterna (µg/kg tv) av PFAS i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Halter under detektionsgränsen är markerade med grå text och <-tecken följt av detektionsgränsen. Kursiverade värden innebär att värdena är över detektionsgränsen men under kvantifieringsgränsen, det vill säga värdena är mer osäkra. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
PFBS	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFHxS	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
PFOS	0,75	1,2	1,8	0,54	0,64	0,88	0,89	0,86	0,99	0,26	0,45	0,70	0,45	1,2
PFDS	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFBA	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFPeA	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFHxA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PFHpA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PFOA	0,24	0,9	1,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PFNA	0,28	1,0	2,0	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFDA	0,34	0,41	0,92	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,28	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PFUnDA	<0,2	<0,2	0,53	0,56	1,2	0,78	0,79	0,63	0,64	0,26	0,32	1,2	0,38	0,34
PFTTrDA	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFTeDA	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFHxDA	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFOcDA	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFOSA	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
6:2 FTSA	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
6:2 PAP	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
8:2 PAP	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
6:2 diPAP	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
8:2 diPAP	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
N-MeFOSAA	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
N-EtFOSAA	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Summa 11¹	1,6	3,5	6,4	0,5	0,6	0,9	0,9	0,9	1,3	0,3	0,5	0,7	0,5	1,2
Summa total²	1,6	3,5	7,0	1,1	1,8	1,7	1,7	1,5	1,9	0,5	0,8	1,9	0,8	1,5

¹ Summa 11 omfattar PFBS, PFHxS, PFOS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA och 6:2 FTSA.

² Summa total omfattar Summa 11 plus PFUnDA. Summaparametern PFAS 20 kan inte räknas ut då alla ämnen som omfattas av summaparametern inte har analyserats.

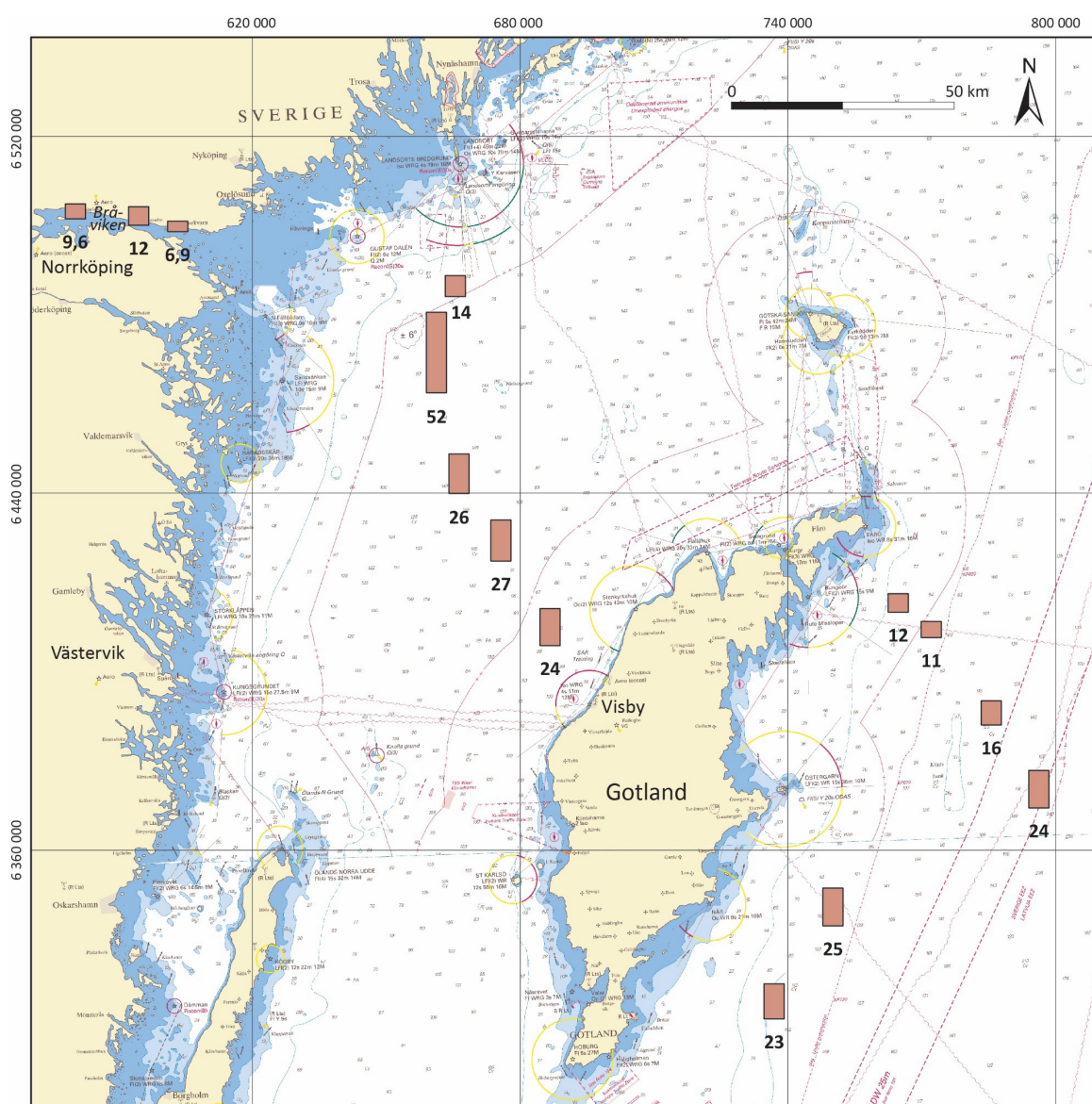


Figur 18. Fördelningen av de fem PFAS som kunde detekteras på åtminstone en av de 14 lokalerna.

Organofosfater

Tolv organofosfatestrar analyserades under undersökningen. De halogenerade organofosfaterna används ofta som flamskyddsmedel medan de icke-halogenerade främst används som mjukgörare i plaster (Wei m.fl. 2015). De har även andra användningsområden, till exempel i hydrauloljor, golvpolsk med mera. En del är reglerade inom EU, exempelvis får tris(2-kloretyl) fosfat (TCEP), tris(2-klorisopropyl)fosfat (TCIPP) och tris(1,3-diklor-2-propyl)fosfat (TDCIPP) endast förekomma i låga koncentrationer i leksaker inom EU.

Summahalterna av organofosfater varierade mellan 6,9 och 52 µg/kg tv (fig. 19, tabell 11). Ett prov mellan fastlandet och Gotland hade en avvikande hög summahalt, vilket berodde på en hög halt av ett av de ingående ämnena. I övrigt är halterna relativt lika både väster och öster om Gotland, medan Bråviken tenderade att ha lägre halter. Detta kan, liksom för många andra ämnen, delvis förklaras av de låga halterna av TOC i sedimentet här. Per enhet organiskt kol i sedimentet är halterna av organofosfater något förhöjda på de två lokalerna längst in i Bråviken. Det är emellertid tydligt att det inte finns lika starka källor i Bråviken till organofosfater jämfört med PFAS och $\sum$ PBDE₆.



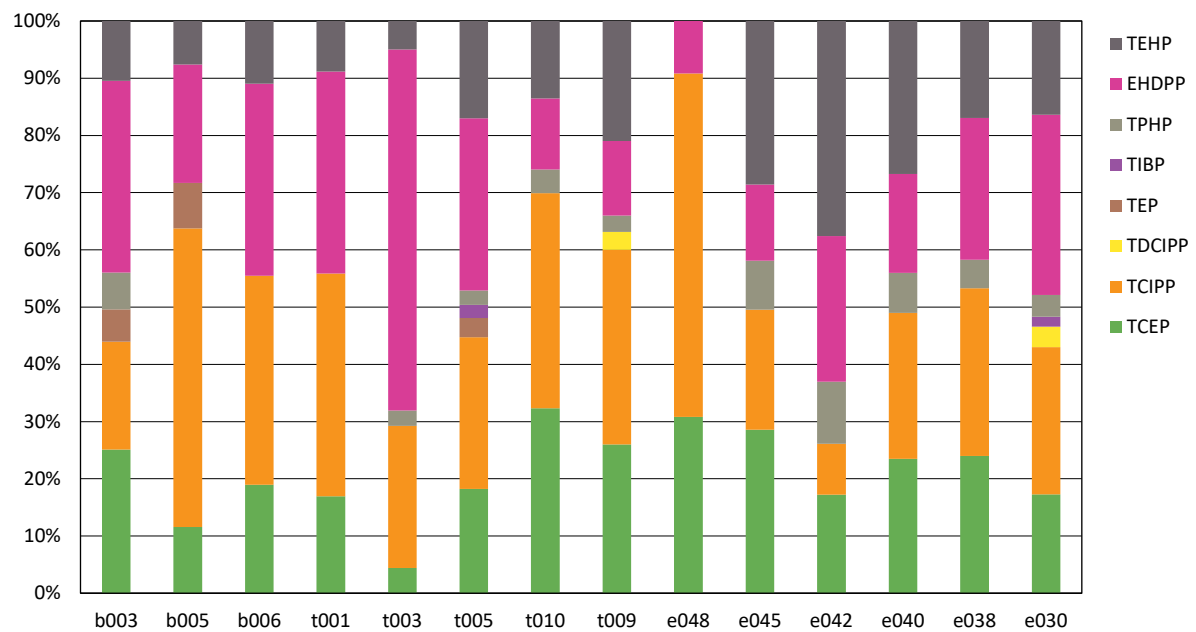
Figur 19. Summahalterna (µg/kg tv) av organofosfater i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

Tabell 11. Halterna (µg/kg tv) av organofosfater i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Halter under detektionsgränsen är markerade med grå text och <-tecken följt av detektionsgränsen. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
TCEP	2,4	1,4	1,3	2,3	2,3	4,6	8,6	6,2	3,7	3,0	2,7	5,7	5,8	3,9
TCIPP	1,8	6,3	2,5	5,3	13	6,7	10	8,1	7,2	2,2	1,4	6,2	7,1	5,8
TDCIPP	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	0,75	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	0,81
TEP	0,54	0,96	<0,31	<0,31	<0,31	0,86	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31
TIBP	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	0,57	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	0,39
TNBP	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	0,35	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	0,31	0,37
TBOEP	<12	<12	<12	<12	<12	<12	<12	<12	<12	<12	<12	<12	<12	<12
TPHP	0,62	<0,61	<0,61	<0,61	1,4	0,64	1,1	0,68	<0,61	0,90	1,7	1,7	1,2	0,86
EHDPP	3,2	2,5	2,3	4,8	33	7,6	3,3	3,1	1,1	1,4	4,0	4,2	6,0	7,1
TEHP	1,0	0,92	0,75	1,2	2,6	4,3	3,6	5,0	<0,61	3,0	5,9	6,5	4,1	3,7
TOCP	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61	<0,61
TMPP	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1	<6,1
Summa	9,6	12	6,9	14	52	26	27	24	12	11	16	24	25	23

Organofosfater har sällan analyserats i sediment från Östersjön, men inkluderades i den senaste nationella miljöövervakningen av utsjösediment (Josefsson 2022). Halterna på de 16 stationerna varierade mellan 4,6 och 42 µg/kg tv, vilket således överensstämde väl med halterna i den här undersökningen. Över lag var halterna av organofosfater i miljöövervakningen högst i Egentliga Östersjön, främst i de södra delarna, och lägre i Bottniska viken och på västkusten. Eftersom halterna minskade norrut var en slutsats att atmosfärisk deposition kan vara en viktig transportväg för organofosfater i sediment (Josefsson 2022).

Av de tolv analyserade ämnena kunde tre detekteras på alla undersökta lokaler: TCEP, TCIPP och 2-etylhexyldifenylfosfat (EHDPP). Tris(2-etylhexyl)fosfat (TEHP) kunde detekteras på alla lokaler utom en. Inget av dessa ämnen var helt dominerande, utan vilket ämne som förekom i högst halter varierade mellan proverna (fig. 20, tabell 11). Trifenylfosfat (TPHP) kunde detekteras på drygt hälften av lokalerna men i något lägre halter än de tidigare nämnda organofosfaterna. Ytterligare fyra ämnen kunde detekteras på 2–3 av lokalerna; detta var trietylfosfat (TEP), triisobutylfosfat (TIBP), tri-*n*-butylfosfat (TNBP) och TDCIPP. Tre av organofosfaterna förekom aldrig i halter ovanför detektionsgränserna: tris(2-butoxietyl) fosfat (TBOEP), tri-*o*-kresylfosfat (TOCP) och trikresylfosfat (TMPP, en blandning av isomerer).

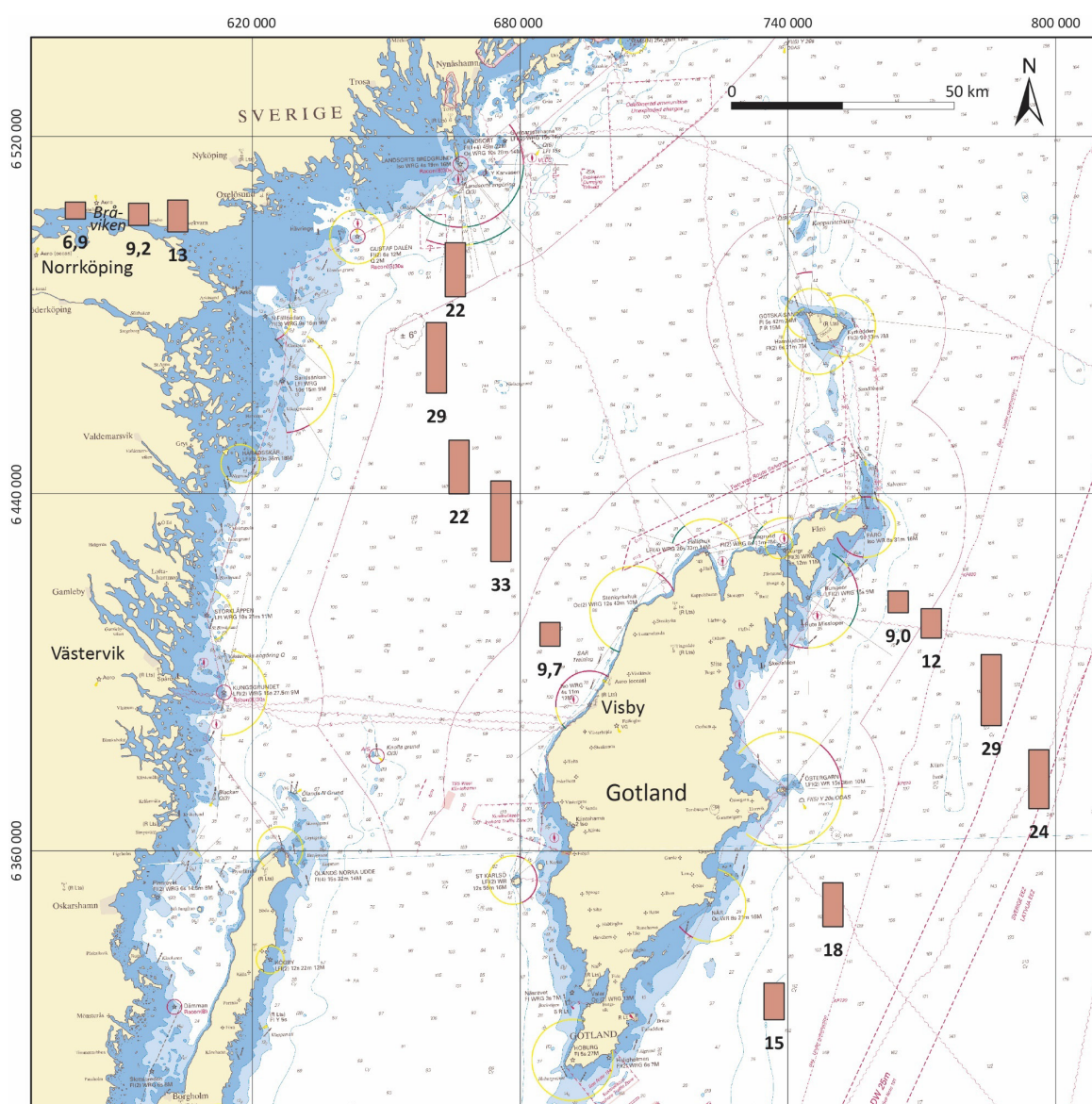


Figur 20. Fördelningen av de organofosfater som kunde kvantifieras på åtminstone en av de 14 lokalerna.

DEHP

Ftalater används som mjukgörare i gummi och plast och förekommer därför i många produkter. I den här undersökningen har en ftalat, di-(2-etylhexyl)-ftalat (DEHP), analyserats. DEHP används främst i polyvinylklorid (PVC). Det är numera reglerat inom EU men kan finnas i högre halter i äldre eller importerade produkter.

DEHP förekom i mätbara halter på alla lokaler och halterna varierade mellan 6,9 och 33 µg/kg tv (fig. 21, tabell 12). Den högsta halten förekom mellan fastlandet och Gotland, men halterna var jämförbara mellan västra och östra sidan av Gotland. Däremot var halterna lägre i Bråviken. Detta kan, liksom för många andra ämnen, bero på att TOC-halterna är lägre här och DEHP kommer från diffusa källor snarare än punktkällor. Normaliserat till organiskt kol i sedimentet var halterna emellertid förhöjda i Bråviken jämfört med de flesta av utsjölokalerna, vilket pekar på något större källor här. I den senaste nationella miljöövervakningen av utsjösediment var halterna på stationerna i Östersjön mellan 5 och 31 µg/kg tv, förutom en avvikande station som hade en halt på 230 µg/kg tv (Josefsson 2022). Förutom detta troligtvis kontaminerade prov stämmer halterna överens med vad som uppmättes i den här undersökningen.



Figur 21. Halten (µg/kg tv) av DEHP i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna.

Tabell 12. Halterna di-(2-etylhexyl)-ftalat (DEHP; µg/kg tv) i ytsediment (0–2 cm) på de 14 lokalerna. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
DEHP	6,9	9,2	13	22	29	22	33	9,7	9,0	12	29	24	18	15

DEHP har ett så kallat indikativt värde på 100 000 µg/kg tv, förmodligen avseende 5 % TOC i sedimentet (Havs- och vattenmyndigheten 2018). De uppmätta halterna är långt under detta värde. Det är emellertid halter i biota som i första hand bör användas för att bedöma vattenförekomstens miljöstatus (Havs- och vattenmyndigheten 2018).

Cybutryn

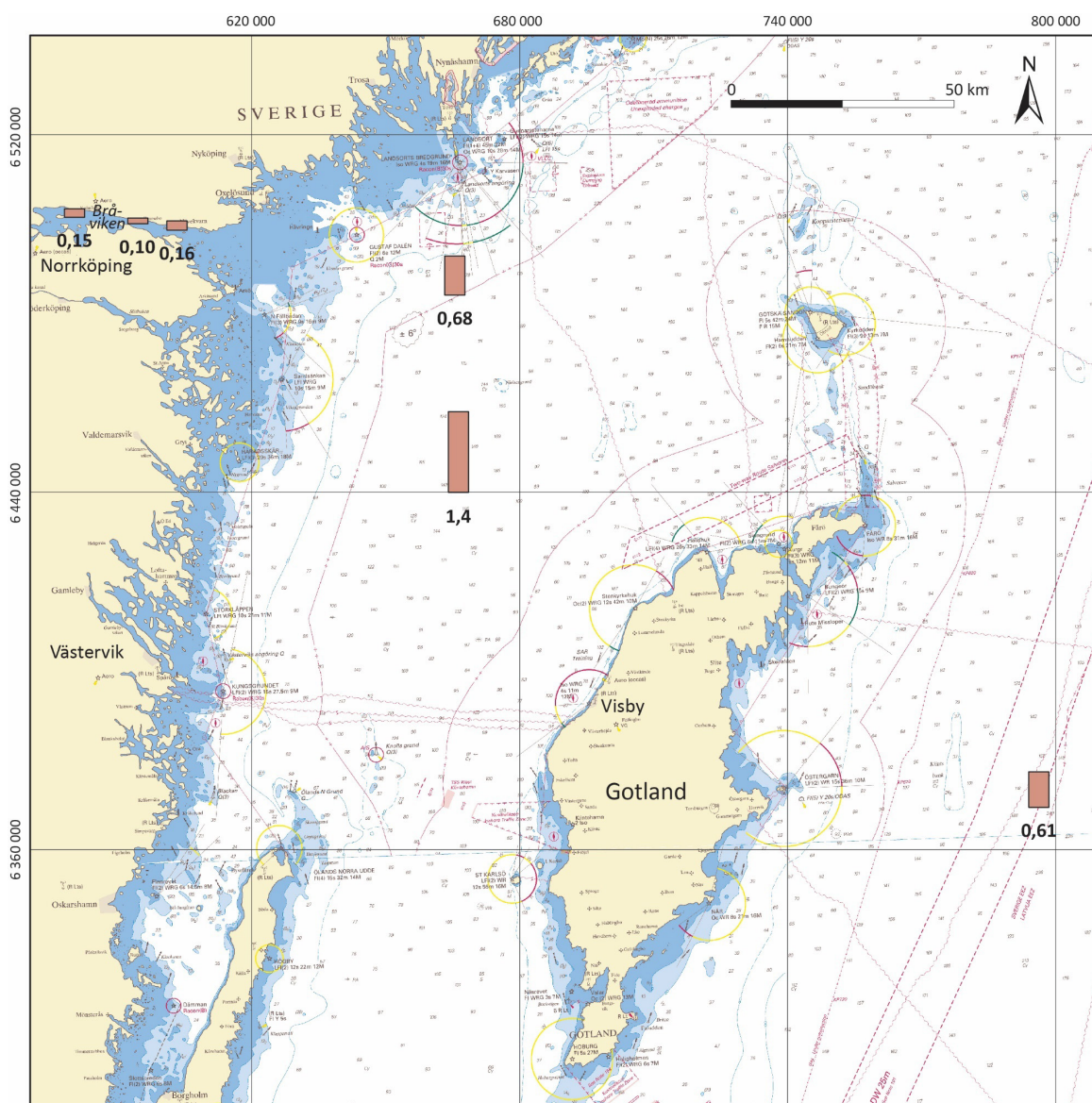
Cybutryn, även känt som irgarol, har använts som biocid i båtbottnfärger men förbjöds för användning inom EU 2018. Ämnet analyserades i de tre proverna från Bråviken, två prover på transekten mellan fastlandet och Gotland, och ett prov från öster om Gotland. I alla sex proverna förekom cybutryn i halter över rapporteringsgränsen (fig. 22, tabell 13). Halterna var lägre i Bråviken än i de tre utsjöproverna, men om man ser till provernas TOC-halter är detta rimligt då halterna är lägre i Bråviken. Halterna i Bråviken är jämförbara med utsjölokalerna mätt per enhet organiskt kol i sedimentet, vilket pekar på diffusa källor och spridning.

Halterna av cybutryn i utsjöproverna i den här undersökningen är något högre än halterna vid den nationella övervakningen av utsjösediment 2020/2021, då halterna i utsjösediment i Östersjön som högst var 0,54 µg/kg tv och ofta betydligt lägre (Josefsson 2022). I miljöövervakningen av utsjösediment har cybutryn analyserats vid tre tillfällen och halterna verkar över lag vara avtagande, troligtvis som ett resultat av att det nu är förbjudet. Att sedimentet i den här undersökningen provtogs en till två år innan den nationella övervakningen skulle således kunna vara en del av förklaringen till de högre halterna.

Det finns ett så kallat indikativt värde för cybutryn på 0,18 µg/kg tv för sediment med 5 % TOC (Havs- och vattenmyndigheten 2018). Detta värde överskrids på alla sex lokaler där ämnet har analyserats. Som mest är den uppmätta halten tre gånger högre än det indikativa värdet vilket inträffade på lokal t005 på transekten väster om Gotland.

Tabell 13. Halterna cybutryn (irgarol; µg/kg tv) i ytsediment (0–2 cm) på de sex lokaler där ämnet analyserades. Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
Cybutryn	0,15	0,10	0,16	0,68		1,4						0,61		



Figur 22. Halterna ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tv) av cybutryn i ytsediment (0–2 cm) på de sex undersökta lokalerna.

Diklofenak, D5 och klorparaffiner

Läkemedlet **diklofenak** analyserades i samma sex prover som cybutryn. Halterna var alltid under detektionsgränsen på 1,0 µg/kg TS (tabell 14).

Inte heller dekametylcyklopentasiloxan, med förkortningen **D5**, kunde detekteras i något av de tre prover som analyserades. Detektionsgränsen varierade mellan 4 och 40 µg/kg TS (tabell 14). För detta ämne finns det en bedömningsgrund på 2 200 µg/kg tv, som gäller för sediment med en TOC-halt på 5 % (Havs- och vattenmyndigheten 2019). Detta värde överskrids således inte i något av de analyserade proverna.

Två grupper av **klorerade paraffiner** analyserades: med kort kolkedja (10 till 13 kolatomer; SCCP) och med mellanlång kolkedja (14 till 17 kolatomer; MCCP). Långkedjiga klorparaffiner (LCCP) analyserades däremot inte. Varken SCCP eller MCCP kunde mätas på någon av de 14 undersökta lokalerna utan var alltid under sina kvantifieringsgränser på runt 50 µg/kg TS (tabell 14). Detta överensstämmer med resultaten från den nationella miljöövervakningen i utsjösediment 2014, då ämnena inte heller kunde uppmätas på någon av de 13 stationerna i Östersjön (med kvantifieringsgränser på 100–200 µg/kg TS för SCCP och MCCP; Josefsson 2022). Det finns ett indikativt värde för SCCP på 998 µg/kg tv för sediment med 10 % TOC (Havs- och vattenmyndigheten 2018), vilket inte överskrids på någon lokal. Det är emellertid halter i biota som i första hand bör användas för att bedöma vattenförekomstens miljöstatus (Havs- och vattenmyndigheten 2018).

Tabell 14. Halterna (µg/kg tv) av diklofenak, dekametylcyklopentasiloxan (D5) och klorerade paraffiner med kort kedjelängd (SCCP, C10–C13) samt med medium kedjelängd (MCCP, C14–C17) i ytsediment (0–2 cm). Även lokalernas innehåll av totalt organiskt kol (TOC) visas. Ingen av halterna är över sin rapporteringsgräns, därför anges < följt av detektionsgränsen (för diklofenak och D5) eller kvantifieringsgränsen (för SCCP och MCCP) i respektive prov.

	b003	b005	b006	t001	t003	t005	t010	t009	e048	e045	e042	e040	e038	e030
TOC (%)	2,3	2,6	3,3	9,6	13,2	13,1	13,1	12,5	5,2	10,5	9,0	12,3	9,1	12,5
Diklofenak	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0		<1,0						<1,0		
D5		<4		<15								<40		
SCCP	<50	<50	<50	<210	<80	<50	<50	<50	<50	<50	<80	<70	<50	<200
MCCP	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50

SLUTSATSER

Den här undersökningen gav möjligheter att jämföra halter i kust- respektive utsjösediment, vilket var värdefullt för att få information om vad källorna till föroreningarna i sedimentet kan vara – punktkällor eller diffusa, terrestra eller atmosfäriska. Området som har undersökts omfattar Bråviken och utsjön väster och öster om Gotland. Det behöver inte vara så att mönstret som vi ser i den här undersökningen gäller även för kust- och utsjösediment i andra områden, men det ger en indikation om generella källor.

En del ämnen hade tydligt förhöjda halter kustnära, nämligen PFAS och Σ PBDE₆. Flera ämnen eller ämnesgrupper hade förhöjda halter i Bråviken per enhet organiskt kol i sedimentet, men PFAS och PBDE:er var tydligt förhöjda även per enhet torrsvikt. Detta visar att det finns kraftiga terrestra källor till dessa ämnen, till exempel utsläpp via reningsverk eller dagvatten. Andra möjliga kustnära källor är avrinning från förorenad mark eller spridning från förorenat sediment. PFAS och Σ PBDE₆ skiljer sig åt sinsemellan genom att PFAS har lägst halter öster om Gotland, medan Σ PBDE₆ har högre halter öster än väster om Gotland. Detta visar att det finns en starkare källa för PBDE öster om Gotland, möjligtvis på grund av transport av partiklar från andra områden med havsströmmar.

En del ämnen förekom i högst halter i transekten mellan fastlandet och Gotland. Detta är fallet för cybutryn, HCB, organofosfater och DEHP. Eftersom lokalerna mellan fastlandet och Gotland har högst TOC-halt i den här undersökningen – i medeltal något högre än öster om Gotland och mycket högre än i Bråviken – är högst halter i detta område något man skulle förvänta sig för ämnen som har en diffus spridning via atmosfärisk deposition och fördelar sig till organiskt kol. Av dessa fyra har emellertid HCB, organofosfater och DEHP något förhöjda halter i Bråviken per enhet organiskt kol i sedimentet, vilket pekar på att det även finns terrestra källor, om än inte lika starka som för PFAS eller PBDE:er.

Slutligen fanns det en grupp ämnen som förekom i högst halter öster om Gotland – PAH:er, TBT, PCB:er, dioxiner/furaner och DDT-ämnena. Dessa är så kallade ”*legacy pollutants*”, vars användning eller oavsiktliga bildning har begränsats långt tidigare. Det förekommer emellertid fortfarande en oavsiktlig bildning i förbränningsprocesser av PAH:er och även dioxiner/furaner. Av dessa fem ämnen eller ämnesgrupper är PAH:er de enda som har klart lägre halter i Bråviken än på utsjölokalerna. För de övriga är halterna i Bråviken i samma storleksordning som på en del av utsjölokalerna. Att ämnen förekommer i högre halter i sediment öster än väster om Gotland visar att halterna inte bara beror på atmosfärisk deposition från väl omblandade luftmassor. Det måste i så fall förekomma högre halter i den atmosfäriska depositionen öster om Gotland jämfört med väster om Gotland, en större atmosfärisk deposition öster om Gotland, eller alternativt ett större inflöde av partiklar och föroreningar med havsströmmar från andra områden som sedan sedimenterar här. De högre halterna öster om Gotland skulle också kunna bero på en intensivare fartygstrafik, åtminstone för ämnen som delvis kan kopplas till detta, som PAH:er. TBT förekommer också i högst halter öster om Gotland, medan cybutryn är högst mellan Gotland och fastlandet, fast dessa ämnen har haft liknande användningsområde som biocider i båtbottenfärger. Det är därför svårt att dra slutsatsen att en intensivare fartygstrafik kan förklara de högre TBT-halterna öster om Gotland, åtminstone inte som enda förklaring. För en del ämnesgrupper, till exempel DDT-ämnena, är fartygstrafik inte en källa och kan därför inte förklara de förhöjda halterna öster om Gotland.

Fortsättningsvis vore det bra att genomföra fler transektstudier från kusten och till utsjön i andra delar av Östersjön, och att även inkludera ämnen som inte har analyserats så ofta tidigare. Det är också viktigt att vid en sådan här studie inte se sediment som ett homogent material. Sediment från olika lokaler skiljer sig åt i sin kornstorlek, sin genomsnittliga ålder, sitt innehåll av organiskt material och även ursprunget till det organiska materialet och andra sedimentpartiklar. På en del

lokaler är en stor del terrestert material, genom avrinning från till exempel älvar, medan andra lokaler har mer material från atmosfärisk deposition eller autokton bildning, till exempel algblomning. Sedimenten bör därför karaktäriseras i så stor utsträckning som möjligt för att öka förståelsen för resultaten från analyserna av miljöföroreningar.

REFERENSER

- Andersson, H., Palm Cousins, A., Westerdahl, J., Braun, H., Bergfors, L., Brorström-Lundén, E., Pettersson, M., Wickman, T., Jamtrot, A., Parkman, H., Krupanek, J., Fridmanis, J., Toropovs, V., Verta, M. & Nielsen, U., 2012: Major sources and flows of the Baltic Sea Action Plan hazardous substances. *COHIBA WP4 Final report*. IVL Svenska Miljöinstitutet.
- Bengtsson, H. & Cato, I., 2011: TBT i småbåtshamnar i Västra Götalands län 2010 – en studie av belastning och trender. *Rapport 2011:30*. Länsstyrelsen i Västra Götaland.
- Havs- och vattenmyndigheten 2012: Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om vad som kännetecknar god miljöstatus samt miljökvalitetsnormer med indikatorer för Nordsjön och Östersjön. *HVMFS 2012:18*.
- Havs- och vattenmyndigheten 2018: Metaller och miljögifter – effektbaserade bedömningsgrunder och indikativa värden för sediment. Kunskapssammanställning baserad på ämnesrapporter framtagna inom vattendirektivsarbetet. *Havs- och vattenmyndighetens rapport 2018:31*.
- Havs- och vattenmyndigheten 2019: Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljökvalitetsnormer avseende ytvatten. *HVMFS 2019:25*.
- Hermansson, A.L., Hassellöv, I.M., Moldanová, J. & Ytreberg, E., 2021: Comparing emissions of polyaromatic hydrocarbons and metals from marine fuels and scrubbers. *Transportation Research Part D* 97, 102912.
- Josefsson, S., 2016: Miljöföroreningar i sediment vid Blekinges kust och i Hanöbukten. *SGU-rapport 2016:22*. Sveriges geologiska undersökning, 40 s.
- Josefsson, S., Larsson, O. & Törnqvist, O., 2020: Fosfor och andra grundämnen i kust- och utsjösediment. *SGU-rapport 2020:05*. Sveriges geologiska undersökning, 104 s.
- Josefsson, S., 2022: Contaminants in Swedish offshore sediments 2003–2021. Results from the national environmental monitoring programme. *SGU-rapport 2022:08*. Sveriges geologiska undersökning, 103 s.
- Larsson, O., Norrlin, J., Johansson, H. & Josefsson, S., 2021: Förorenade sedimentområden i Vänern. *SGU-rapport 2021:21*. Sveriges geologiska undersökning, 1403 s.
- Naturvårdsverket 2023: Utsläpp i siffror. Organiska tennföreningar (Sn-org). <utslappisiffror.naturvardsverket.se/sv/Amnen/Ovriga-organiska-amnen/Tennorganiska-foreningar>, åtkommen den 2 februari 2023.
- Naturvårdsverket 2007: Vilka halter av miljöfarliga ämnen hittar vi i miljön? Miljöövervakningens screeningprogram 2005–2007. *Rapport 5744*. Naturvårdsverket, 102 s.
- Stout, S.A., Emsbo-Mattingly, S.D., Douglas, G.S., Uhler, A.D. & McCarthy, K.J., 2015: Beyond 16 priority pollutant PAHs: A review of PACs used in environmental forensic chemistry. *Polycyclic Aromatic Compounds* 35:2-4, 285–315.
- Wei, G., Li, D., Zhuo, M., Liao, Y., Xie, Z., Guo, T., Li, J., Zhang, S. & Liang, Z., 2015: Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environmental pollution* 196, 29–46.